Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов

Под редакцией Л.И. Трахтенберга, М.Я. Мельникова

ТЕХНОСФЕРА

Москва
2016

Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 16-13-00130, не подлежит продаже

УДК 537, 544.7, 576
ББК 22.3
С38

Рецензент: *д.т.н., член-корреспондент РАН Ю.А. Чаплыгин*

С38 Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов
Под ред. Л.И. Трахтенберга, М.Я. Мельникова
М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 624 с. ISBN 978-5-94836-454-4

В монографии обобщены результаты исследований различных физико-химических, электрофизических и эксплуатационных свойств композиционных материалов, содержащих металлические и полупроводниковые наночастицы. Представленный материал можно условно разбить на несколько блоков, в которых раскрывается ряд аспектов поведения наночастиц под воздействием электрического, магнитного и электромагнитного полей. Большое внимание уделено исследованию биологических систем и применению наноматериалов в медицине. Ряд явлений, обсуждаемых в книге, интересны не только с научной точки зрения, но и сулят заметный практический выход, а в некоторых случаях уже эффективно используются в промышленных масштабах. В заключение рассматриваются актуальные проблемы, связанные с воздействием нанообъектов на организм человека вследствие биологической активности наночастиц, обусловленной их высокой проникающей способностью и эффективным взаимодействием с живой клеткой.

Все главы написаны высококвалифицированными специалистами, активно работающими в разных областях нанотехнологий. Наряду с обзорным материалом, излагаются и оригинальные исследования авторов, обобщающие их работы нескольких последних лет. Предлагаемая книга будет полезным учебным и учебно-научным пособием для читателей широкого круга интересов от студентов и аспирантов до преподавателей и научных сотрудников, интересующихся различными аспектами теории и практики нанокомпозитов.

УДК 537, 544.7, 576
ББК 22.3

© 2016, Трахтенберг Л.И., Мельников М.Я.
© 2016, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-454-4

Оглавление

Введение.
Трахтенберг Л.И., Мельников М.Я. 13

Список аббревиатур с расшифровкой..... 25

ГЛАВА 1. ЗАРЯДОВАЯ СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ.
Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И. 30
1.1. Свободная энергия при неоднородном распределении зарядов в сферической наночастице 33
1.2. Методика расчета 38
1.3. Результаты расчетов и обсуждение 40
1.4. Качественное описание распределения заряда и потенциала внутри наночастицы 45
1.5. Одноэлектронные квантовые состояния 46
1.6. Приложение..... 48
Заключение 49
Авторы 50
Литература 51

ГЛАВА 2. ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С ПРИСАДКОЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.
Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В. 54
2.1. Экспериментальные исследования электропроводности композитов с присадкой УНТ 56
Первые эксперименты..... 56
Анализ экспериментальных данных по перколяционной проводимости 57
Зависимость перколяционного порога от АО 63
Перколяционная проводимость в переменном поле 64
2.2. Моделирование перколяционной проводимости композитов с присадкой УНТ 68
Перколяционная модель проводимости нанокомпозитов 70
Влияние параметров УНТ на положение перколяционного порога..... 71
Неомическая проводимость композитов с присадкой УНТ..... 75
Заключение 80
Авторы 81
Литература 81

ГЛАВА 3. ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСФЕРАХ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ.
Астапенко В.А., Свита С.Ю. 85
3.1. Поглощение ультракоротких электромагнитных импульсов металлическими наносферами в диэлектрической матрице 87
3.2. Рассеяние электромагнитных импульсов на металлических наносферах 94
Общие формулы 94
Влияние среды 96
Влияние углов рассеяния 98
Зависимость вероятности рассеяния от длительности УКИ 100
Сопоставление с золотыми наносферами 103
Заключение 104
Авторы 106
Литература 106

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕДИНИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ.
Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. 109
4.1. Условия проведения эксперимента 111
4.2. Наночастицы золота 115
Аморфные наночастицы золота на поверхности ВОПГ 115
Кристаллические наночастицы золота на поверхности ВОПГ 118
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного кремния 119
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного алюминия 120
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного титана 121
Результаты и выводы 121
4.3. Наночастицы никеля 122
Аморфные наночастицы никеля на графите 122
Кристаллические наночастицы никеля на графите 125
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного алюминия 127
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного кремния 127
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного титана 128
Результаты и выводы 129

4.4. Наночастицы платины 130
Аморфные наночастицы платины на графите 130
Кристаллические наночастицы платины на графите 131
Результаты и выводы 131
4.5. Адсорбционные характеристики аморфных и кристаллических наночастиц, нанесенных на подложки различной природы 132
4.6. Взаимодействие наночастиц золота с газообразными реагентами ... 133
Аморфные наночастицы золота на графите 133
Кристаллические наночастицы золота на графите 141
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного кремния 143
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного алюминия 144
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного титана 145
Результаты и выводы 146
4.7. Взаимодействие наночастиц на основе никеля с водородом, кислородом и парами воды 147
Наночастицы никеля на графите 147
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного алюминия 153
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного кремния 154
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного титана 156
Результаты и выводы 158
4.8. Взаимодействие аморфных и кристаллических наночастиц платины с газообразными реагентами 159
Аморфные наночастицы платины 159
Кристаллические наночастицы платины на графите 161
Результаты и выводы 162
Заключение 162
Авторы 166
Литература 166

ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА.
Стрельцов Д.Р., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н. 175
5.1. Низкотемпературная газофазная полимеризация п-ксилилена 177
5.2. Структура, электропроводность, оптические свойства нанокомпозитов поли-п-ксилилен-серебро 184

5.3. Оптические свойства нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые наночастицы ... 200
Размерное квантование энергетических уровней ... 200
Разделение зарядов на межфазной границе полимерная матрица-наночастица ... 203
Сдвиг вакуумных уровней на границе полимерная матрица-наночастица ... 208
Заключение ... 210
Авторы ... 210
Литература ... 210

ГЛАВА 6. АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИТНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ ПОД ВЛИЯНИЕМ НАНОМАСШТАБНОГО СТРУКТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ.
Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г. ... 218
6.1. Особенности синтеза мелкокристаллических образцов ВТСП ... 221
6.2. Особенности кристаллической структуры мелкокристаллических образцов $YBa_2Cu_3O_y$ ... 223
6.3. Магнитные размерные эффекты ... 225
6.4. Усиление псевдощелевых аномалий под влиянием наномасштабного структурного разупорядочения в $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ ... 230
Детали эксперимента ... 230
Результаты и обсуждение ... 231
Заключение ... 238
Авторы ... 239
Литература ... 239

ГЛАВА 7. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.
Аронзон Б.А., Райхер Ю.Л. ... 243
7.1. Получение и структура пленок нанокомпозитов ... 246
7.2. Магнитные нанокомпозиты на основе твердотельной диэлектрической матрицы. Магнитные свойства ... 250
Намагниченность при низких температурах ... 252
Намагниченность при высоких температурах ... 254
Намагниченность нанокомпозитов с несферическими гранулами ... 256

Релаксация намагниченности и нанокомпозит как кластерное спиновое стекло ... 259
7.3. Магнитные нанокомпозиты на основе твердотельной диэлектрической матрицы. Электрофизические свойства ... 262
Зависимость проводимости от концентрации металлических гранул. Порог перколяции ... 262
Температурная зависимость проводимости ... 266
Магнетосопротивление. Магнитополевая зависимость проводимости ... 269
Эффект Холла ... 275
7.4. Квантоворазмерный переход металл-диэлектрик в нанокомпозитах ... 279
7.5. Особенности магнитных нанокомпозитов на основе матрицы разбавленного магнитного полупроводника ... 284
7.6. Магнитные нанокомпозиты на основе полимерной матрицы ... 290
Получение и структура пленок нанокомпозитов на основе полимеров ... 290
Магнитные свойства нанокомпозита Ni-PPX ... 292
Электрофизические свойства ... 294
7.7. Магнитополимерные микрокомпозиты: память формы и магнитоиндуцированная пластичность ... 296
Эффект магнитоиндуцированной пластичности (магнитная память формы) ... 299
Качественное рассмотрение ... 300
Феноменологическая модель ... 304
Мезоскопическая магнитомеханика частиц в полимерной матрице ... 307
Заключение ... 309
Авторы ... 309
Литература ... 310

ГЛАВА 8. ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО МОМЕНТА ФЕРРОМАГНИТНОЙ НАНОЧАСТИЦЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ТОКА.
Кожушнер М.А., Гатин А.К., Гришин М.В., Шуб Б.Р., Ким В.П., Хомутов Г.Б., Гуляев Ю.В., Трахтенберг Л.И. ... 323
8.1. Теория перемагничивания массивных наночастиц поляризованным током ... 327
Поляризованные токи через ферромагнитную наночастицу ... 327
Кинетика перемагничивания наночастицы ... 330

8.2. Синтез наночастиц магнетита 333
8.3. Перемагничивание наночастиц поляризованным током 334
Условия проведения эксперимента 335
Результаты и обсуждение 336
Заключение 340
Авторы 341
Литература 342

ГЛАВА 9. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ФЕРРОМАГНЕТИК/ОКСИД АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ИЗОЛИРУЮЩИХ ПОДЛОЖЕК.
Бугаев А.С., Веденеев А.С., Напольский К.С., Рыльков В.В. 345
9.1. Методы синтеза структурированных нанокомпозитов на основе матриц из пористого оксида алюминия 347
Методика формирования слоев пористого оксида алюминия 348
Методика электроосаждения металлов в поры анодного оксида алюминия 352
9.2. Формирование пористых слоев анодного оксида алюминия на резистивных подложках 354
9.3. Структурированный нанокомпозит анодный оксид алюминия (кобальт) на поверхности n-GaAs/i-GaAs пластин: синтез и магнитные свойства 357
Заключение 364
Авторы 365
Литература 366

ГЛАВА 10. МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДИФФУЗИОННОГО ТРАНСПОРТА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ: СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ.
Иорданский А.Л., Бычкова А.В., Прусаков В.Е., Максимов Ю.В., Нищев К.Н., Голубьев А.В., Коварский А.Л., Роговина С.З., Крупянский Ю.Ф., Берлин А.А. 370
10.1. Особенности строения магнитных нанокомпозитов ПГБ-ХТ-оксид железа 373
Динамическое светорассеяние коллоидных растворов оксида железа 374
Рентгеновская дифракция магнитных частиц оксида железа в композите 376
Электронные микрофотографии пленок МНК 377

10.2. Магнитная анизотропия и структура нанокомпозитов во внешнем поле ... 378
10.3. Мессбауэровская спектроскопия магнитных композитов ... 379
10.4. Дифузионно-сорбционные процессы в изотропных и анизотропных магнитных нанокомпозитах ... 381
Равновесное набухание изотропных и анизотропных МНК ... 382
Диффузия ЛВ в изотропных и анизотропных МНК ... 384
Кинетические профили контролируемого высвобождения лекарственного вещества из пленок МНК ... 387
Влияние магнитного поля на диффузионную кинетику высвобождения лекарственного вещества ... 388
Заключение ... 390
Авторы ... 390
Литература ... 391

ГЛАВА 11. НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НУКЛЕОИДА БАКТЕРИЙ В УСЛОВИЯХ СТРЕССА. ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛАЗЕРОВ.
Крупянский Ю.Ф., Синицын Д.О. ... 397
11.1. Образование тороидальных и нанокристаллических структур ДНК в комплексе с белком ... 399
11.2. Структура кристаллов и тороидов ДНК ... 401
11.3. Организация ДНК в тороидах и нанокристаллах ... 403
11.4. Возможности РЛСЭ в определении структуры нанообъектов ... 404
11.5. Возможные конфигурации эксперимента по определению структуры упорядоченных комплексов ДНК-Dps на РЛСЭ ... 406
11.6. Ожидаемые проблемы рентгеноструктурного исследования нанокристаллов ДНК-Dps ... 408
Заключение ... 409
Авторы ... 410
Литература ... 410

ГЛАВА 12. ФОТОНИКА НА НАНОРАЗМЕРНОЙ ШКАЛЕ. ЛАЗЕРНАЯ НАНОХИРУРГИЯ КЛЕТОК И ЭМБРИОНОВ.
Надточенко В.А., Мельников М.Я. ... 414
12.1. Фемтосекундный лазерный скальпель ... 415
Физико-химические механизмы действия фемтосекундного лазерного скальпеля ... 420
Фотохимические эффекты ... 421

Ионизация в интенсивном лазерном поле 421
Кавитационные, паро-газовые пузырьки 424
Точечные абсорберы, плазмонные наночастицы 426
12.2. Лазерный пинцет 428
12.3. Одновременное использование фемтосекундного лазера в качестве пинцета и скальпеля 430
Заключение 434
Авторы 435
Литература 435

ГЛАВА 13. ЗАРЯДОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ. *Кожевин В.М., Явсин Д.А., Ильющенков Д.С., Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Гуревич С.А.* 447
13.1. Метод лазерного электродиспергирования 449
13.2. Структура покрытий, получаемых методом лазерного электродиспергирования 451
Наноструктуры меди, золота и серебра 451
Наноструктуры никеля, палладия и платины 454
13.3. Электрические свойства 457
Электрические свойства металлических наночастиц, нанесенных на диэлектрические подложки 457
Электрические свойства наноструктур, нанесенных на проводящие подложки 463
13.4. Каталитические свойства наноструктур, формируемых методом лазерного электродиспергирования 469
Катализ превращений хлоруглеводородов наночастицами Cu и Ni 469
Гидрирование и гидродехлорирование в присутствии наночастиц Ni, Au и Pd 472
Заключение 480
Авторы 481
Литература 482

ГЛАВА 14. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ. *Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Трахтенберг Л.И.* 487
14.1. Типы смешанных металлоксидных сенсоров 490
14.2. Методы получения металлоксидных нанокомпозитов 493

Толстопленочная технология с использованием нанопорошков металлоксидов 494
Метод импрегнирования 495
Метод аэрозольного напыления 497
Газофазные методы получения сенсорных пленок 498
Сенсоры на основе металлоксидных нановолокон 500
14.3. Структура и морфология нанокомпозитных сенсоров 501
14.4. Проводимость и сенсорные свойства 507
Влияние состава композита на его проводимость 507
Сенсорные характеристики смешанных металлоксидных пленок 511
Влияние малых кластеров каталитически активного компонента на сенсорный отклик 520
Сенсорные нановолокна типа ядро-оболочка 525
Заключение 528
Авторы 530
Литература 530

ГЛАВА 15. КВАНТОВОРАЗМЕРНЫЕ НАПРЯЖЕННЫЕ И НЕНАПРЯЖЕННЫЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ. ЛАЗЕРНЫЕ ДИОДЫ.
Коняев В.П. 538
15.1. Требования к составам соединений A^3B^5 для лазерных диодов 541
15.2. Влияние механических напряжений на характеристики соединений A^3B^5 546
15.3. Квантоворазмерные лазерные гетероструктуры 551
Методы формирования лазерных гетероструктур 551
Газофазное выращивание из металлоорганических соединений 551
Молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE — molecular beam epitaxy) 552
Лазерная гетероструктура с раздельным оптическим и электронным ограничением 553
Энергетическая диаграмма квантоворазмерного активного слоя 559
15.4. Лазерные диоды с квантоворазмерными активными слоями, выпускаемые промышленностью 561
ЛД на основе гетероструктур GaAlAs-GaAs (λ = 780—870 нм) 561
ЛД на основе гетероструктур InAlGaP — GaAs (λ = 620—690 нм) 563
ЛД на основе гетероструктур InGaAs-GaAs (λ = 880—1100 нм) 564

ЛД на основе гетероструктур InGaAsP-InAlAsP-InP
(λ = 1300—1600 нм) ... 565
ЛД на основе нитридов A^3B^5 (λ = 380—430 нм) ... 566
Квантовые каскадные полупроводниковые лазеры ... 567
Заключение ... 570
Автор ... 570
Литература ... 570

ГЛАВА 16. НАНОЧАСТИЦЫ В БИОСФЕРЕ.
Анциферова А.А., Кашкаров П.К., Ковальчук М.В. ... 577
16.1. Применение НЧ в индустрии ... 578
16.2. Механизм взаимодействия НЧ с клеткой ... 579
16.3. Постановка задачи нанобезопасности ... 583
16.4. Методы исследования токсических свойств НЧ ... 584
16.5. Методы исследования биокинетических параметров ... 585
16.6. Некоторые методологические рекомендации по проведению исследований в области нанобезопасности ... 589
16.7. НЧ серебра и их уникальные свойства ... 591
Перспективы применения НЧ серебра ... 591
Токсичность и транспорт наносеребра в организме ... 593
Эффект накопления наносеребра в головном мозге ... 595
Влияние наночастиц серебра на функции мозга ... 599
16.8. Наночастицы золота и их применение ... 601
16.9. Применение НЧ TiO_2 и сопутствующие проблемы ... 605
Методологическая основа для изучения биокинетик НЧ TiO_2 ... 609
16.10. Биофильные НЧ, как БАД нового поколения ... 611
Заключение ... 614
Авторы ... 615
Литература ... 615

Введение

Трахтенберг Л.И.[1], *Мельников М.Я.*[2]
[1] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
[2] Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

В настоящее время процессы, протекающие в нанокомпозитных пленках, являются предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и исключительными эксплуатационными свойствами пленочных материалов. Хотя начало бума исследований и использования наноматериалов можно отнести к 80—90-м гг. годам прошлого века, первые упоминания о физике наноразмерных систем можно встретить в научной литературе гораздо раньше. Так, еще в первой половине XIX в. появилось сообщение о методе приготовления металл-полимерных нанокомпозитов. Это было связано с исследованиями коллоидных растворов. В водном растворе в присутствии гуммиарабика проводилось восстановление золота из его соли. В результате при последующем осаждении этанолом получали нанокомпозитный материал в виде пурпурного твердого вещества. Полимерная матрица была необходима как удобный способ фиксации наноразмерных металлических частиц.

В дальнейшем аналогичные результаты были получены и в других системах, причем характерной особенностью этих экспериментов была различная окраска приготовленных соединений. Для объяснения такой окраски коллоидных систем было предпринято много попыток, и только в 1908 г. удалось найти адекватное решение уравнений Максвелла, которое позволило связать окраску коллоидных частиц с их размером.

Благодаря уникальным характеристикам материалы, содержащие наночастицы, распределенные в матрице, широко используются в различных областях применения. Среди практически важных свойств металлсодержащих нанокомпозитов в первую очередь следует отметить проводящие, магнитные, фотоэлектрические, сенсорные, диэлектрические и каталитические свойства. Интересно, что одни и те же композиты могут демонстрировать различные физические и химические свойства, например, они могут оказаться хорошими сенсорами и в то же время проявлять рекордные каталитические свойства. Конечно, такое многообразие свойств открывает практически неогра-

ниченные возможности применения этих наноматериалов и в то же время вызывает определенные трудности их исследования и интерпретации результатов.

Проблема заключается в том, что для описания свойств наночастиц, из которых состоят эти материалы, не существует разработанного регулярного математического аппарата. С одной стороны, наночастицы слишком малы, чтобы можно было в полной мере пользоваться стандартными статистическими методами, а с другой — достаточно большое число атомов и молекул, из которых они состоят, исключает возможность напрямую использовать методы квантовой механики. Поэтому каждый раз приходится удостоверяться в разумности используемых приближений, а иногда и разрабатывать специальный математический аппарат.

Если для спектральных характеристик наночастиц можно проследить плавный переход при изменении размера от атомного уровня к макроскопическому, то ряд других свойств наносистем качественно отличается, а иногда и не имеет ничего общего со свойствами макроскопических систем. К ним относятся каталитические, термодинамические, кинетические и сенсорные свойства. Причем это существенно, даже когда изменения размера частиц, составляющих наносистему, происходят лишь в пределах наномасштаба. Отметим также, что для маленьких частиц не последнюю роль играет существенно бóльшая, по сравнению с обычным твердым телом и крупными наночастицами, доля поверхности.

Если размер и расстояние между наночастицами находятся в нанометровом диапазоне, появляется ряд возможностей. Так, меняя размер наночастиц, можно регулировать ширину запрещенной зоны, в УФ-спектрах наноматериалов на основе благородных металлов появляется пик плазмонного резонанса, в магнитных материалах проявляется эффект суперпарамагнетизма и др. В случае, когда концентрация неорганического наполнителя находится вблизи порога перколяции, электрические и оптические свойства гибридных металл-полимерных систем могут существенно меняться при незначительном изменении расстояния между частицами или при изменении их поверхностных характеристик.

Можно привести ряд примеров, когда в зависимости от размеров нанообъектов меняются их физико-химические свойства. Так, при изменении размеров нанокластеров меняется не только излучательное время жизни, соответствующее оптическому переходу из возбужденного состояния в основное, но и их температура плавления в весьма широком диапазоне. Например, для различных размеров нанокластеров CaS время жизни возбужденного уровня ле-

жит в интервале от десятков до единиц наносекунд, а температура плавления — от 400 до 1600 °С.

Сенсорные свойства наносистем также весьма сильно зависят от размера нанообъектов. Причем наиболее заметные изменения происходят при малых размерах частиц. Имеются измерения чувствительности SnO_2 сенсоров, которые показали, что максимальная чувствительность сенсоров меняется от 170 до 50 при изменении диаметра нанокластеров/частиц от 5 до 28 нм.

Подобные явления наблюдаются и при изучении свойств нанокатализаторов. Так, исследование цепных реакций хлорирования декана, толуола и циклогексана показало, что эти реакции весьма эффективно протекают с использованием катализатора, в котором нанокластеры меди содержатся в поли-пара-ксилилене. Причем выход продуктов очень сильно, с экстремумом, зависит от концентрации меди. Обычные медные катализаторы и пленки с большими наночастицами меди эту реакцию не инициируют.

Интересно, что свойства зависят не только от размеров нанообъектов, но и от их формы. Так, удалось обнаружить чрезвычайно высокою чувствительность сенсоров на основе пористых нанотрубок и нановолокон. Кроме того, даже небольшое количество присадки углеродных нанотрубок к полимеру, на уровне долей процента, увеличивает проводимость материала более чем на 10 порядков и переводит его из разряда диэлектриков в класс проводников. При небольших количествах присадки перенос заряда в композите осуществляется по перколяционному механизму, согласно которому нанотрубки, находящиеся в контакте друг с другом, образуют в материале проводящие каналы.

Помимо специально синтезированных наносистем, существуют и природные нанообъекты; размер этих объектов может достигать сотен нанометров. К ним в первую очередь относятся биологические системы, например клетки, в которых протекают различные процессы, причем размер наносистем оказывает существенное влияние на закономерности протекания этих процессов.

Наряду с решением сугубо научных задач, большое внимание в настоящее время уделяется развитию и использованию нанотехнологий. Так, магнитные свойства нанокомпозитов играют ключевую роль в развитии информационных технологий в связи с возможностями увеличения плотности магнитной записи информации и эффектом гигантского магнетосопротивления, который используется в считывающих головках и элементах энергонезависимой памяти.

Кроме того, есть ряд примеров эффективного применения нанотехнологий — создание и промышленный выпуск:

а) лазерных диодов, рассчитанных на видимую и ближнюю ИК область спектра;

б) сверхбыстродействующих полевых транзисторов;

в) лавинных фотодиодов для волоконно-оптических линий связи.

Именно использование нанотехнологии при формировании сверхтонких слоев позволило реализовать в этих приборах параметры, которые были принципиально недостижимы традиционными методами. В настоящее время основными методами выращивания пленок полупроводниковых соединений с толщинами в единицы нанометров являются молекулярно-лучевая эпитаксия и газофазное осаждение металлоорганических соединений.

Развитие нанотехнологий и их применение привело к появлению нового направления — нанобезопасности, включающей в себя проблему защиты окружающей среды и здоровья человека от негативного воздействия нанообъектов. Оказалось, что вещество в наноформе обладает крайне высокой проникающей способностью и биологической активностью, превосходящей по эффективности макроскопические объекты той же химической и кристаллической структуры. Попадая внутрь биологических клеток, наночастицы способны приводить к нарушению их метаболизма, генетическим изменениям и в конечном итоге к апоптозу. Исследования в этой области ведутся по двум основным направлениям: оценка токсичности и изучение биораспределения наночастиц в организме лабораторных млекопитающих, что может также быть экстраполировано на человека с учетом его физиологических особенностей.

Хотя обсуждавшиеся выше процессы и явления относятся к различным областям физики, химии и биологии, у них есть нечто общее — размер объектов, в которых эти процессы протекают. Данная монография как раз и посвящена обсуждению закономерностей различных явлений в наноразмерных системах.

Рассмотрение начинается с теоретического блока, где представлены моделирование распределения заряда и потенциала в полупроводниковых нано—частицах и перколяционной проводимости композитов, содержащих нанотрубки, а также поглощение и рассеяние ультракоротких электромагнитных импульсов на металлических наночастицах в диэлектрической матрице. В главе 1 дано описание пространственного и энергетического распределения электронов проводимости, положительных зарядов и потенциала по радиусу в зависимости от температуры и радиуса квазисферической наночастицы. Часть электронов захватывается ловушками на поверхности частицы, а из-за избытка положительного заряда внутри наночастицы возникает электрическое поле, которое и вызывает резко неоднородное распределение положительных и отрицательных зарядов. Показано, что такое последовательное рассмотрение приводит к заметному отличию результатов от полученных ранее

приближенными методами. Наряду со случаем, когда справедливо статистическое описание электронов проводимости в наночастице, рассмотрены также малые концентрации электронов и одноэлектронные квантовые состояния.

В главе 2 обсуждаются возможности моделирования процессов формирования и проводящих свойств нанокомпозитов, полученных при добавлении в полимерную матрицу углеродных нанотрубок. Проводимость имеет пороговый характер, так что ее скачок происходит при ничтожном превышении критического значения содержания присадки. Интересно, что резко возрастает проводимость композита с нанотрубками, которые даже не содержат металл. Причем добавление нанотрубок сказывается на проводимости композита гораздо сильнее, чем добавки металлических наночастиц. Проанализированы факторы, влияющие на электрические характеристики композитов, полученных различными методами. Рассмотрены основные возможности моделирования перколяции в таких композитах.

Сопоставление многочисленных экспериментальных данных, относящихся к электрическим свойствам композитов в условиях перколяции, с результатами модельных расчетов показывает, что электрическое сопротивление углеродных нанотрубок обычно на несколько порядков меньше сопротивления контакта между соседними нанотрубками. Тем самым проводимость перколяционной цепи, составленной из углеродных нанотрубок в полимерной матрице, практически полностью определяется контактами. По этой причине особое внимание уделяется контактным явлениям на границе между соседними нанотрубками. В частности, даны простые модели, описывающие электрические характеристики композитов в окрестности перколяционного порога.

В главе 3 представлены особенности взаимодействия коротких и ультракоротких электромагнитных импульсов с металлическими сферическими наночастицами. Рассматриваются серебряные и золотые наночастицы, помещенные в диэлектрическую матрицу. Использование таких металлических частиц весьма перспективно в различных областях человеческой деятельности: от биологии и медицины до фототермической терапии опухолей и клеточной нанохирургии. Для всех указанных применений важно знать специфику взаимодействия электромагнитных импульсов различной длительности и несущей частоты с наносферами с радиусом в диапазоне 10—100 нм, помещенными в диэлектрические матрицы различных типов. Изложены результаты численного анализа спектрально-угловых особенностей поглощения и рассеяния как длинных, так и ультракоротких электромагнитных импульсов на серебря-

ных и золотых наносферах в различных матрицах с учетом плазмонных интерференционных эффектов.

Следующие три главы посвящены влиянию структуры наночастиц на их физико-химические свойства. Так, в главе 4 представлены результаты экспериментального исследования в сверхвысоковакуумных условиях современными аналитическими методами (сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия, Оже-спектроскопия) наночастиц золота, никеля и платины. Эти наночастицы нанесены на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, оксидов алюминия, кремния и титана. Определены строение, электронная структура, геометрические размеры и адсорбционные свойства указанных наночастиц и химический состав их поверхностей. Проведено сравнение физических и химических свойств наночастиц металлов и их оксидов, нанесенных разными методами на подложки различной природы. Для исследованных наночастиц получены такие параметры, как проводимость, ширина запрещенной зоны, глубина примесных уровней.

Глава 5 посвящена исследованиям гибридных наноматериалов на основе полимеров и наночастиц металлов или полупроводников. Учитывается, что электрические, оптические и магнитные свойства нанокомпозита существенно зависят от размера частиц. Чтобы сохранить эти уникальные свойства нанокомпозита, необходимо обеспечить контролируемое распределение наночастиц в полимерной матрице, что является нетривиальной задачей вследствие сильной тенденции наночастиц к агрегации. Одним из перспективных методов формирования тонкопленочных гибридных нанокомпозитов с высокой степенью наполнения является процесс полимеризации на поверхности из газовой фазы. Данный метод основан на совместном осаждении паров металла (или полупроводника) и высокореакционноспособного мономера пара-ксилилена на подложку, охлажденную до 77 K, в условиях высокого вакуума.

Это сухой одностадийный процесс без использования растворителей и стабилизаторов, позволяющий получать покрытия строго контролируемой толщины в диапазоне от 10 нм до десятков микрометров, с размером наночастиц от 2 нм и узким распределением по размерам. Здесь описаны методы получения тонкопленочных гибридных нанокомпозиционных покрытий на основе поли-пара-ксилилена и наночастиц серебра или широкозонных полупроводников, обсуждено влияние условий формирования и отжига на кристаллическую структуру и морфологию тонкопленочных нанокомпозитов, а также взаимосвязи их структуры с оптическими свойствами.

В главе 6 представлен анализ результатов комплексного структурного исследования (использовались данные, полученные с помощью рентгеновско-

го, мессбауэровского и нейтронно-дифракционного методов) мелкокристаллических ВТСП образцов $YBa_2Cu_3O_y$ ($y = 6.93 \pm 0.03$) с различными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ в диапазоне $0.35 \div 2$ мкм. Обсуждаются также магнитные и термодинамические свойства этих материалов и возможные причины выявленных размерных эффектов. Одна из этих причин обусловлена соизмеримостью линейных размеров кристаллитов с лондоновской глубиной проникновения магнитного поля. Вторая связана с существованием в мелкокристаллических ВТСП материалах структурных дефектов особого типа, несвойственных крупнокристаллическим образцам того же соединения.

Показано, к чему приводит наномасштабная структурная неоднородность, которая реализуется в мелкокристаллических образцах. Даже при оптимальных для сверхпроводимости значениях кислородного индекса и температуры сверхпроводящего перехода существенно увеличивается ширина псевдощели в электронном спектре данного соединения, что сопровождается значительным подавлением плотности состояний вблизи уровня Ферми. Это проявляется в увеличении таких фундаментальных сверхпроводящих параметров, как лондоновская глубина проникновения магнитного поля и длина когерентности, а также в усилении аномального (псевдощелевого) поведения магнитных и термодинамических свойств данного соединения.

Больша́я часть монографии, с главы 7 по главу 10, отведена рассмотрению различных свойств композитов, содержащих ферромагнитные наночастицы. Такие материалы весьма перспективны для получения прорывных результатов в области информационных технологий. В главе 7 дано описание электрических и магнитных свойств твердых тел, состоящих из ферромагнитных наночастиц, помещенных в диэлектрическую матрицу. В качестве матрицы используются диэлектрические неорганические материалы, а также полимеры, гибкость и эластичность которых существенно расширяют спектр свойств рассматриваемых нанокомпозитов, а с ними вместе и область возможных применений. Обсуждаются вопросы записи и хранения информации с использованием структурированной среды, состоящей из магнитных наночастиц одинаковой формы и размера, в которой каждая частица соответствует одному биту информации. Кроме того, затрагиваются квантовые и размерно-зависимые эффекты в наноструктурированных твердых телах.

Часть материала посвящена формированию и различным свойствам нанокомпозитов на основе полимерной матрицы. Дан, с комментариями, достаточно полный список литературы по этому вопросу, который удачно дополняет обзорную часть главы 5. Особое внимание обращено на нанокомпозиты с памятью формы, которая может сохраняться после снятия внешней нагруз-

ки и зависеть от внешнего магнитного поля. Наряду с электрическими и магнитными свойствами рассмотрены и структурные особенности магнитных нанокомпозитов, а также возможное использование таких материалов.

В главе 8 развита теория изменения направления магнитного момента ферромагнитной наночастицы под воздействием спин-поляризованного электрического тока и представлены иллюстрирующие эти процессы экспериментальные данные. Найдены условия перемагничивания наночастицы, находящейся между двумя электродами, один из которых ферромагнитен. Показано, что характерные времена перемагничивания заметно зависят от размера наночастицы, величины тока и времени релаксации спина электрона в наночастице. Перемагничивание ферромагнитной наночастицы Fe_3O_4 объемом порядка нескольких тысяч кубических нанометров током осуществлено в высоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе, где один из электродов — игла из намагниченной железной проволоки, а второй электрод — ферромагнитная наночастица на подложке из графита. Для обнаружения факта изменения намагниченности наночастицы используется эффект гигантского магнетосопротивления. Также измерен пороговый ток перемагничивания.

Глава 9 посвящена проблемам синтеза пористых пленок анодного оксида алюминия и ансамблей анизотропных наноструктур на их основе. Рассматривается возможность использования как металлов, так и полупроводников в качестве подложек при формировании наноструктур методом темплатного электроосаждения. Уникальность пористой структуры, возможность варьировать параметры (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) в процессе синтеза позволяют использовать пленки пористого оксида алюминия в качестве мембран, темплатирующего материала для синтеза нанонитей или нанотрубок с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией, а также фотонных кристаллов. Интерес к таким структурам связан с фундаментальными научными проблемами (процессы самоорганизации и магнетизм в пространственно-упорядоченных наносистемах) и с решением широкого круга прикладных задач, касающихся создания магнитных нанокомпозитов для устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи.

Глава 10 является переходной от магнитных свойств нанокомпозитов к биологическим системам, так как в ней магнитные нанокомпозиты используются для контроля диффузионного транспорта лекарственных веществ. Здесь рассмотрены принципы создания полифункциональных и магниточувствительных нанокомпозиций на основе биоразлагаемых полимеров с инкапсулированными коллоидными частицами оксида железа и лекарственного веще-

ства. Показано, что в зависимости от размера наночастиц последние проявляют как ферримагнитные, так и суперпарамагнитные свойства. С учетом магнитоанизотропии, воздействия магнитных полей и структурной организации магниточувствительных нанокомпозиций показана возможность контроля кинетики направленного транспорта лекарственных веществ и представлена соответствующая диффузионно-кинетическая модель. Отмечается, что исследование структуры и функций таких композитов в ближайшей перспективе позволит разработать новое поколение терапевтических систем для пролонгированного и направленного транспорта лекарственных веществ при лечении социально значимых заболеваний.

Две последующие главы, как и предыдущая, относятся к исследованию биологических систем и медицине. Основное внимание уделяется взаимодействию электромагнитного излучения с биологическими объектами. Так, в главе 11 рассматривается взаимодействие рентгеновского излучения лазеров на свободных электронах с упорядоченными формами ДНК — тороидами и нанокристаллами, которые образуются в бактериальных клетках, а также синтезируются *in vitro*. Такие лазеры благодаря сверхвысокой мощности и ультракороткой длительности генерируемых ими импульсов позволяют исследовать структуру биологических образцов субмикронного размера, в том числе структуру нанокристаллов. В этой главе обсуждаются особенности и перспективы исследования упорядоченных форм ДНК с использованием рентгеновских лазеров на свободных электронах.

В главе 12 рассмотрены механизмы нелинейно-оптического взаимодействия остро сфокусированных фемтосекундных лазерных импульсов ближнего ИК диапазона с различными материалами, в том числе с биологическим материалом клетки. Обсуждаются методы формирования сложных структур в веществе с использованием эффекта нанофокусировки в модах ближнего поля диэлектрических микрошариков и плазмонных наночастиц. Дан обзор последних результатов по лазерной обработке и структурированию материалов с субдифракционным разрешением. Кроме того, обсуждаются возможности лазерных нанохирургических операций по генетической модификации клеток/эмбрионов, операции с хромосомами, ядрами, митохондриями и другими органеллами эукариотических (как животных, так и растительных) клеток, а также операции с прокариотическими клетками.

В трех последующих главах обсуждаются явления, исследования которых наряду с важными научными результатами либо сулят заметный практический выход, либо уже являются примерами эффективного использования нанотехнологий в промышленных масштабах. Так, в главе 13 обсуждаются механизмы работы перспективных нанокатализаторов, позволяющих получить

рекордный выход продуктов. Рассматривается связь между структурой, зарядовым состоянием и каталитическими свойствами нанообъектов, состоящих их металлических наночастиц. В экспериментальной части обсуждаются особенности синтеза аморфных металлических наночастиц (Ni, Pd), нанесенных на диэлектрические или проводящие подложки (носители). Показано, что частицы состоят из аморфного металлического ядра и тонкого окисла на поверхности, при этом частицы имеют малую дисперсию размеров. Слой окисла служит барьером при термостимулированных туннельных переходах электронов как между частицами, так и между частицами и подложкой (в случае проводящего носителя), в результате которых значительная доля частиц оказывается заряженной.

Обсуждаются результаты измерений потенциала вблизи поверхности покрытий на проводящих подложках, выполненных методом Кельвин-зонд микроскопии, который позволяет оценить плотность заряженных частиц в структуре. Зарядовое состояние структур на диэлектрических подложках оценивалось по результатам измерений проводимости в плоскости покрытий. Рассматриваются модели, описывающие зарядовое состояние наночастиц в зависимости от природы носителя, плотности покрытия и работы выхода наночастиц. Приводятся результаты экспериментов, в которых катализаторы из металлических наночастиц тестировались в различных окислительно-восстановительных реакциях. Анализ результатов этих экспериментов показывает, что имеется сильная корреляция между каталитическими свойствами и зарядовым состоянием структур. Наличие такой корреляции объясняется тем, что, согласно расчетам, величина электрического поля, возникающего на поверхности заряженных наночастиц, превышает 10^7 В/см, что близко к величине внутримолекулярных полей.

В главе 14 рассматриваются последние достижения в исследованиях сенсорных свойств нанокомпозиционных материалов на основе смешанных оксидов металлов. Рассмотрение не ограничивается традиционными сенсорными материалами, состоящими из полупроводниковых наночастиц, но дано также описание процессов в сенсорах, базирующихся на нанотрубках и нановолокнах. Особое внимание уделяется композитным нановолокнам типа ядро-оболочка. Обсуждаются методы получения смешанных металлоксидных сенсорных систем, структура полученных систем в зависимости от метода и условий их формирования, а также проводимость и сенсорные характеристики как функция состава, структуры и морфологии чувствительного слоя. На основе рассмотренных экспериментальных данных тестируются возможные механизмы протекания сенсорных реакций.

Далее (глава 15) представлен пример эффективного использования нанотехнологий — создание источников оптического излучения — лазерных диодов в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Активный излучающий слой этих диодов формируется в виде сверхтонкой пленки толщиной в единицы нанометров. Для такой пленки используется материал с постоянной кристаллической решеткой отличной от постоянной кристаллической решетки подложки, на которой выращена лазерная полупроводниковая структура. С помощью уменьшения толщины активного слоя решается проблема упругих напряжений, возникающих вследствие рассогласования постоянных кристаллических решеток, — они не приводят к деформации материала пленки.

Наряду с этим уменьшение толщины напряженной пленки до размеров, сравнимых с длиной волны де Бройля, приводит к возникновению дискретных энергетических уровней в результате возникновения квантовых ям в зоне проводимости и в валентной зоне пленки. В данной проблеме удалось пройти путь от фундаментальной задачи к промышленному производству лазерных диодов с длинами волн излучения от 400 нм до 2000 мкм, используя серийно выпускаемые подложки GaAs и InP. Следует отметить, что обычно в лазерных диодах используются переходы электронов из зоны проводимости в валентную зону (рекомбинация электрон — дырка). Однако при наличии в квантовой яме нескольких энергетических уровней возможно возникновение излучения при переходах электрона между ними. Использование этого эффекта привело к созданию так называемых квантово-каскадных лазеров с длинами волн излучения в спектральном диапазоне от 4 до 12 мкм.

В заключительной, шестнадцатой главе рассматриваются актуальные проблемы, связанные с медицинскими последствиями использования нанотехнологий, а именно биологическая активность наночастиц, которая проявляется благодаря их высокой проникающей способности и эффективному взаимодействию с живой клеткой. Наночастицы могут оказывать как положительное, так и негативное влияние на живой организм. Среди положительных следует отметить антисептическое и атиангиогенное действия. Кроме того, наночастицы используются в различных терапевтических и диагностических приложениях для биоимиджинга, гипертермии, транспортной доставки лекарств, применяются для защитных покрытий. В последние годы некоторые наночастицы биофильных элементов рассматривают в качестве доступных и легко усвояемых биологически активных добавок нового поколения, которые могли бы быстро восполнить недостаток микроэлементов и обогатить рацион питания.

Однако, как показывают исследования, наночастицы оказывают и негативное действие на клетки млекопитающих, которое проявляется в их ярко-

выраженной токсичности и способности накапливаться в тканях. В главе рассматриваются различные методы для исследования токсических свойств наночастиц и определения их биокинетики. Указываются методы оценки риска применения наночастиц в индустрии и для окружающей среды, а также регламентирующие документы, регулирующие нормы использования наночастиц человеком. Это направление представляет первую и основополагающую прикладную задачу нанобезопасности, которая зародилась в начале XXI в. Если взглянуть на эту проблему с позиций главы 13, то возникает новая концепция нанобезопасности — использование сенсоров на основе нанокомпозитов для предупреждения о возможности возникновения различных угроз, например для экологии, а также террористической или бытовой угрозы. То есть не только предотвращение наноугроз, но и использование наноинструментария для предупреждения об их возможности.

Следует также иметь в виду, что основные биологические макромолекулы, ДНК и РНК, а также белки и другие «кирпичики» клетки имеют размер, сравнимый с наночастицей. Поэтому объединение нано- и био- может привести к расшифровке ранее не изученных механизмов функционирования живого организма на клеточном уровне. Подробно рассматриваются проблемы нанобезопасности с учетом пяти типов наночастиц: серебра, золота, диоксида титана, биофильных элементов (цинка и селена). Показано, что биохимические свойства наночастиц определяет не только их химическая структура, но в не меньшей мере и тип кристаллической решетки, размер, форма, функционализация поверхности, способ синтеза и тип клеток, с которыми наночастица взаимодействует.

Каждая глава является самодостаточной и может быть изучена независимо от других. Наряду с обзорным материалом, все главы содержат оригинальные исследования авторов, обобщающие их работы нескольких последних лет. Нетрудно видеть, что в монографию включены разделы, охватывающие различные аспекты теории и практики нанокомпозитов. Это сделано намеренно, так как такой состав содержания, как мы полагаем, будет способствовать объединению усилий ученых, работающих в разных областях исследования и применения нанокомпозиционных материалов.

Работы, по результатам которых написана монография, проводились при поддержке грантов РНФ и РФФИ, в частности грантов РНФ № 14-19-00781, 14-14-00856, 14-13-00809, 14-12-01379 и 16-19-10233.

Список аббревиатур с расшифровкой

АМС — анизотропное магнетосопротивление
АО — аспектное отношение (отношение длины к диаметру)
АОА — анодный оксид алюминия
ас — аттосекунда
АСМ — атомно-силовая микроскопия
АЭХ — аномальный эффект Холла
БАД — биологически активная добавка
ВАХ — вольт-амперная характеристика
ВКМ — внутренняя клеточная масса
ВОПГ — высокоориентированный пиролитический графит
ВтАХ — ватт-амперная характеристика
ВТСП — высокотемпературные сверхпроводники
ГМС — гигантское магнетосопротивление
ГПП — газофазная полимеризация на поверхности
ГПУ — гексагонально-плотная упаковка
ГЦК — гранецентрированная кубическая решетка
ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота
ДПД — дипиридамол
ДРС — динамическое рассеяние света
ДРС — диэлектрическая релаксационная спектроскопия
ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия
ДСБ — дистирилбензол
ЖФЭ — жидкофазная эпитаксия
ИК — инфракрасное излучение
ИНАА — инструментальный нейтронно-активационный анализ
КД — осаждение на подложку из коллоидной дисперсии (метод нанесения наночастиц)
КЗСМ — Кельвин-зонд сканирующая микроскопия
ККЛ — квантовые каскадные лазеры
КРП — контактная разность потенциалов
КР — комбинационное рассеяние
КЯ — квантовая яма
Л — Ленгмюр, 1 Л = 1×10^{-6} Торр · с

ЛВ — лекарственное вещество
ЛЭД — лазерное электродиспергирование (метод нанесения наночастиц)
ЛД — лазерный диод
МДП-диод — диод со структурой металл—диэлектрик—полупроводник
МЗА — минимально значимая активность
мкг — микрограмм
МЛЭ — молекулярно-лучевая эпитаксия
МОС-гидридная эпитаксия — газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений
ММЭ — мягкие магнитные эластомеры
МНК — магниточувствительные нанокомпозиции/нанокомпозиты
МНС — металлические наносферы
МНЧ — магнитные наночастицы
мпа — мегапаскаль
МРИ — метод радиоактивных индикаторов
МРС — магнитореологические суспензии
НПП — наноразмерные пузырьки пара
НРА — нейтронно-радиационный анализ
НЧ — наночастица
ОМС — отрицательное магнетосопротивление
ОЛП — осаждение из лазерной плазмы
ПВП — поливинилпирролидон
ПГА — полигликолиды
ПГБ — поли(3-гидроксибутират)
ПДК — предельно допустимая концентрация
ПК — п-ксилилен
ПЛА — полилактиды
ПМС — положительное магнетосопротивление
пН — пиконьютон
ПП — пропитка поверхности раствором предшественника (метод нанесения наночастиц)
ППК — поли-п-ксилилен
пс — пикосекунда
ПФВ — поли-п-фениленвинилен
ПЭГ — полиэтиленгликоль
ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия (просвечивающий электронный микроскоп)
РЛСЭ — рентгеновский лазер на свободных электронах

РНК — рибонуклеиновая кислота
РФА — рентгенофлуоресцентный анализ
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РНК — рибонуклеиновая кислота
СГИ — скорректированный гауссов импульс
СММ — структурно-механическая модель
СОВ — спин-орбитальное взаимодействие
СТ — стирилбензол
СТМ — сканирующий туннельный микроскоп
СТС — сверхтонкая структура
СЭМ — сканирующая электронная микроскопия
УДА — ультрадисперсный алмаз
УЗ-ванна — ультразвуковая ванна
УКИ — ультракороткий импульс
УНВ — углеродные нановолокна
УНТ — углеродные нанотрубки
УФ — ультрафиолетовое излучение
фг — фемтограмм
ФМР — ферромагнитный резонанс
фс — фемтосекунда
хлор-ПК — хлор-замещенный п-ксилилен
хлор-ППК — хлор-замещенный поли-п-ксилилен
ХТ — хитозан
ЭМИ — электромагнитный импульс
ЭПР — электронный парамагнитный резонанс
ЭСК — эмбриональная стволовая клетка
ЭХ — эффект Холла
ЯМР — ядерный магнитный резонанс
CVD — (chemical vapor deposition) химические методы нанесения из паровой фазы
DFT — теория функционала электронной плотности
DMAc — диметилацетамид
Dps — (DNA-binding protein from starved cells) ДНК-связывающий белок, выделенный из клеток в условиях голодания
E. coli — бактерия Escherichia coli
Elisa Assay — иммунноферментный анализ
European XFEL — (European X-ray Free Electron Laser) Европейский рентгеновский лазер на свободных электронах, строящийся в Гамбурге (Германия)

FAD — flavin adenine dinucleotide
FLAPW — (Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave) метод плоских волн с линеаризованным аргументом
GGA + V — (Generalized Gradient Approximations) обобщенное градиентное приближение с учетом Хаббардовского параметра V
GIXD — grazing incidence X-ray diffraction (рентгеновская дифракция в скользящем угле)
HEK — клетки эмбриональной почки человека
HeLa — HenriettaLacks (клетки рака шейки матки человека)
HOMO — (highest occupied molecular orbital) верхний занятый молекулярный энергетический уровень
IBA — inverse Bremsstrahlung absorption
LCLS (Linac Coherent Light Source) — рентгеновский лазер на свободных электронах в Стэнфорде (США)
LSDA + V — (local-spin-density approximation) приближение локальной спиновой плотности с учетом Хаббардовского параметра V
LUMO — (lowest unoccupated molecular orbital) нижний свободный молекулярный энергетический уровень
MTTAssay — колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток
MWCNT — многослойные УНТ
NADH — nicotinamide adenine dinucleotide
PA6 — полиамид 6
PDB — (Protein Data Bank) банк данных о структуре белков
PLD — импульсное лазерное осаждение
PMPV — поли-р-фенилевинилен-ко-2,5-диоктокси-*m*-фениленвинилен
PPX — (poly-p-xylylene) поли-пара-ксилилен
PVD — (physical vapor deposition) физические методы нанесения из паровой фазы
RecA — белок, участвующий в восстановлении ДНК после повреждений
RhoA — вид белков, обеспечивающих эндоцитоз
SACLA — (the SPring-8 Angstrom compact free electron LAser) рентгеновский лазер на свободных электронах в Японии
SHK — белые нелинейные модельные мыши
SP-ICP-MS — одночастичный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой

SP-STM — спин-поляризованная сканирующая туннельная микроскопия

SXSY5Y — клеточная культура для моделирования нейронов человека

TEM — туннельный электронный микроскоп

UHV VT STM — (ultra high vacuum variable temperature scanning tunneling microscope) сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп с изменяемой температурой образца

XPS — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Y. pestis — (Yersinia pestis) чумная палочка, возбудитель бубонной чумы

ГЛАВА I

ЗАРЯДОВАЯ СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Начиная с 90-х г. прошлого века процессы, протекающие в наноструктурированных материалах, являются одной из наиболее обсуждаемых тем в научной литературе (см. некоторые обобщающие публикации [1—5]). При этом электронное строение наночастиц, лежащее в основе таких фундаментальных и практически важных свойств этих материалов, как проводящие, фотоэлектрические, сенсорные, каталитические, диэлектрические и магнитные свойства, остается еще недостаточно изученным. Наряду с отмеченным выше, электронное строение играет важную роль в плазмонных характеристиках наночастиц, от которых во многом зависит воздействие электромагнитного излучения на наноструктурированные системы. Это процессы поглощения и излучения фотонов, рассеяние электронов и фотонов наночастицами, а также тормозное излучение и обратный тормозной эффект при взаимодействии электронов с плазмонами. Оценить роль различных факторов, влияющих на указанные выше свойства наносистем, невозможно без детального изучения отрицательного заряда, который возникает на поверхности, распределения положительного заряда, электронной плотности и потенциала в наночастицах — их зависимости от радиуса и температуры.

Подобные вопросы ранее уже рассматривались (см., например, [6—11]). Некоторые из них обсуждались в связи с сенсорной тематикой [6, 8—11]. Качественно состояние электронов и положительных зарядов в наноструктурированных материалах можно описать следующим образом. В зоне проводимости полупроводниковой наночастицы может быть заметная концентрация электронов, которая обеспечивается донорными примесями в полупроводнике [12]. Соответственно в валентной зоне, благодаря наличию акцепторов, образуются дырки. Концентрация электронов и дырок зависит от температуры и концентрации примесей, которые могут отдавать электроны в зону проводимости или захватывать их из валентной зоны. При этом необходимо учи-

тывать, что частицы в наноструктурированном материале характеризуются хорошо развитой поверхностью с многочисленными ловушками электронов. Часть электронов из зоны проводимости полупроводниковой наночастицы могут захватываться этими ловушками.

На воздухе эта картина несколько усложняется — возникает новый фактор — адсорбция большого числа молекул кислорода на поверхности наночастиц. В наночастице число адсорбированных молекул кислорода может быть сравнимо или даже больше числа доноров. На поверхности частиц происходит реакция диссоциации молекул кислорода, и образовавшиеся атомы O являются весьма эффективными ловушками электронов, уровни электронов в которых, как правило, более глубокие, чем донорные уровни [13]. Ионы O^- образуют на поверхности отрицательно заряженный слой. В результате число свободных электронов в зоне проводимости наночастицы заметно уменьшается. Таким образом, внутренняя часть наночастицы заряжена положительно, и этот положительный заряд компенсируется отрицательно заряженным слоем на поверхности наночастицы.

Согласно существующим представлениям [6—14], эти отрицательно заряженные поверхностные кислородные центры формируют усредненное электрическое поле, создающее барьер для выхода электронов проводимости на поверхность. Это поле во многом определяет те свойства наноструктурированных материалов, о которых говорилось выше. В большинстве работ [6, 8—10, 12—14] для упрощения реальная поверхность заменяется плоской и все расчеты, в частности выход электронов на поверхность наночастицы, проводятся для плоской поверхности.

Однако в действительности такая картина физически некорректна [15, 16]. Рассмотрим два возможных случая: 1) полупроводник с низкой плотностью электронов в зоне проводимости; 2) полупроводник с высокой плотностью электронов в зоне проводимости. Начнем с первого случая, ему соответствует пленка SnO_2. Даже при полном отсутствии ловушек электронов концентрация электронов в зоне проводимости $n_c \ll n_d \approx 10^{16}$ см$^{-3}$ (концентрация доноров). На одну наночастицу диаметром $D = 100$ нм приходится $(\pi/6)D^3 n_c \leqslant 1$ электрона. При таких значениях n_c в наночастице не хватает электронов проводимости для создания отрицательно заряженного слоя. Следовательно, ни о каких помехах переносу электронов за счет экранировки, о которых говорилось в работах [6—14], не может быть и речи, и проводимость в таких пленках носит обычный полупроводниковый характер.

Что касается второго случая, то ему соответствует используемая в качестве сенсора на газы-восстановители наноструктурированная пленка In_2O_3 [17—19]. Донорными примесями в In_2O_3 являются кислородные вакансии в кри-

сталле, и концентрация электронов проводимости может превышать 10^{19} см$^{-3}$ [20, 21]. Ловушками электронов на поверхности являются адсорбированные атомы O, и на поверхности наночастицы создается уже заметный отрицательно заряженный слой. Действительно, на одну наночастицу диаметром $d = 100$ нм приходится $(\pi/6)d^3 n_c \leqslant 10^4$ электронов, и часть из них попадает в ловушки на поверхности наночастиц. Расположение адсорбатов — ловушек электронов на поверхности примерно равномерно, и при большом числе захваченных электронов можно считать, что поверхность шарообразной частицы заряжается равномерно. Согласно теореме Гаусса поле от этого заряда внутри наночастицы равно нулю. Поле вне наночастицы, вследствие ее электронейтральности, также будет равно нулю. Следовательно, и в случае достаточно больших концентраций электронов проводимости поверхностный заряженный слой не влияет непосредственно на поведение зарядов внутри наночастицы.

Необходимо иметь в виду, что в случае металлических наночастиц картина во многом остается такой же. Действительно, поверхность этих наночастиц, как правило, окислена и, как и в случае полупроводниковых частиц, содержит большое число ловушек электронов, в том числе заполненных. Однако, в металлических наночастицах число электронов проводимости на порядки превышает аналогичную величину для полупроводниковых частиц. Поэтому число электронов на поверхности является всего лишь малой долей от общего числа электронов проводимости в металлической наночастице. И изменения в распределении заряда и потенциала можно не учитывать.

Следствием захвата части электронов ловушками на поверхности является неравенство количества положительных и отрицательных зарядов внутри наночастицы. Такое неравенство приводит к резко неоднородному распределению электронов проводимости внутри наночастицы. Расчет распределения зарядов внутри сферической наночастицы был предпринят в работах [7, 11], где была учтена зависимость плотности электронов от потенциала поля $\varphi(r)$, в виде $n_c(r) \sim \exp\{e\varphi(r)/kT\}$ (r — расстояние от центра наночастицы, e — заряд электрона). Затем решалось уравнение Пуассона для потенциала, и его решение давало распределение плотности электронов. При этом заряд на поверхности задавался произвольно, исходя только из плотности поверхностных уровней, а распределение положительных зарядов внутри частицы предполагалось однородным. Как будет показано ниже, оба эти предположения являются неверными.

Подход, предложенный в работах [7, 11], явно недостаточен, так как все характеристики наночастицы, в том числе заряд на поверхности, распределение положительных зарядов и зависимость концентрации электронов прово-

димости от температуры, должны соответствовать ее полному статистическому равновесию, включающему взаимодействие всех зарядов. Как будет видно из дальнейшего, все эти характеристики определяются без каких-либо дополнительных предположений и упрощений. При этом и плотность поверхностных зарядов, и степень ионизации донорных примесей являются функциями температуры. При неполной ионизации доноров, что является правилом, а не исключением, получается неоднородное распределение не только электронов проводимости, но и положительных зарядов, что заметно меняет и сами распределения зарядов, и электрическое поле внутри наночастицы.

Здесь задача о пространственном и энергетическом распределении зарядов в сферической наночастице решена последовательно, исходя из первых принципов. Необходимые уравнения, из которых найдены эти распределения, получаются при минимизации полной свободной энергии зарядов системы — наночастицы. В результате определены концентрации как электронов на поверхности, так и электронов проводимости и положительно заряженных ионизованных доноров, а также электрический потенциал внутри наночастицы. Все эти величины являются функциями температуры и расстояния от центра и зависят от радиуса наночастиц и глубины ловушек на поверхности.

1.1. Свободная энергия при неоднородном распределении зарядов в сферической наночастице

Рассмотрим полупроводник с высокой плотностью свободных электронов, например In_2O_3, в котором донорными примесями, которые снабжают зону проводимости электронами, являются кислородные вакансии, образующиеся в результате приготовления нанокристаллов окисла. Точных сведений об энергии связи ε_v электронов на донорах в наночастицах In_2O_3 в литературе нет. Однако можно оценить ее величину по температурной зависимости проводимости макроскопического образца In_2O_3, измеренной в работах [22, 23], поскольку проводимость полупроводника приблизительно пропорциональна плотности электронов проводимости n_c. В свою очередь, $n_c \sim \exp\{-\varepsilon_v/2kT\}$ [15, 16]. Согласно измерениям [22, 23], оценка дает $\varepsilon_v \approx 0.2$ eV. Такая же примерно величина ε_v получается из измерений температурной зависимости проводимости пленки наноструктурированного In_2O_3 [24].

Вначале проводились измерения сопротивления в вакууме (рис. 1.1), в диапазоне температур 20—180 °C; пленка многократно прогревалась, чтобы уда-

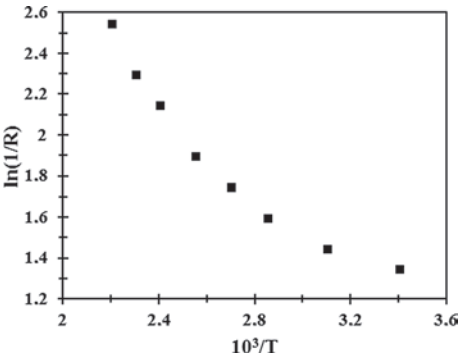


Рис. 1.1. Зависимость электрического сопротивления наноструктурированной пленки In_2O_3 от температуры в вакууме

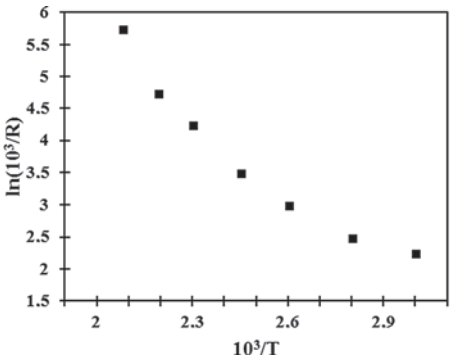


Рис. 1.2. Зависимость электрического сопротивления наноструктурированной пленки In_2O_3 от температуры в атмосфере воздуха

лить адсорбированный на поверхности наночастиц кислород [24]. Глубина ловушек оказалась равной 0.2 эВ при высоких температурах и 0.02 эВ при низких. Это соответствует набору ловушек по глубине. При низких температурах перенос электронов происходит в основном из мелких ловушек, а при высоких температурах в электрическом токе участвуют еще электроны из более глубоких ловушек. Не исключено также, что может происходить и изменение механизма переноса. При низких температурах перенос электронов происходит в основном по туннельному механизму, а в области высоких температур большую роль начинают играть надбарьерные активационные переходы.

На воздухе картина несколько меняется (рис. 1.2). Измерения проводились в интервале 60—230 °С. В этом случае электроны проводимости захватываются не только вакансиями, но и атомами кислорода, адсорбированными на поверхности наночастиц. Соответственно, и глубина ловушек становится больше: 0.09 эВ при низких температурах и 0.53 эВ — при высоких. Зная геометрические размеры образца и средний диаметр наночастиц, по величине проводимости можно оценить концентрацию доноров n_d [16]. Оказалось, что $n_d = (10^{19} \div 10^{20})$ см$^{-3}$.

Итак, нетрудно видеть, что в наночастице полупроводника диаметром $D = (10 \div 100)$ нм полное число донорных вакансий $N_d = (\pi/6) D^3 n_d \approx (10^2 \div 10^5)$ и такого же порядка полное число электронов проводимости. Адсорбированных на поверхности наночастиц молекул и атомов кислорода и заряженных ловушек — ионов O^- тоже много. Таким образом, совокупность зарядов в наночастице можно считать статистической системой и можно рассчитывать свободную энергию такой системы зарядов одной наночастицы.

Для того чтобы найти полное число электронов проводимости и распределение зарядов по радиусу в сферической наночастице, необходимо минимизировать свободную энергию системы — наночастицы. Свободная энергия системы зарядов, неподвижных (заряженные донорные центры и ионы O^- на поверхности) и подвижных (электроны в зоне проводимости), может быть записана в следующем виде:

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4. \tag{1}$$

Здесь F_1 — свободная энергия электронного газа, F_2 — потенциальная энергия взаимодействия всех положительных и отрицательных зарядов системы, F_3 — свободная энергия, связанная с положительными зарядами на донорах, т. е. на ионизованных донорах, F_4 — свободная энергия электронов, связанных с кислородными ловушками на поверхности наночастицы. В расчетах учтена радиальная неоднородность плотностей электронов проводимости и положительных ионизованных доноров.

Введем следующие аргументы функции F: $n_c(r)$ — плотность электронного газа, N_c — число свободных электронов в наночастице:

$$N_c = \int_0^R 4\pi r^2 n_c(r) dr, \tag{2}$$

и N_O^- — количество заряженных ловушек, равномерно распределенных по поверхности наночастицы. Ловушки действительно можно считать равномерно распределенными по поверхности. Так, для наночастиц с формой, близкой к сферической (а такие встречаются довольно часто), такая поверхность образуется благодаря меняющейся скорости роста различных кристаллических поверхностей с большим числом дефектов именно на границах этих граней. Таких границ у квазисферических частиц очень много и в среднем они распределены равномерно, а следовательно, и дефекты можно считать равномерно распределенными. Эти дефекты и являются центрами адсорбции ловушек — атомов O. Число донорных вакансий обозначим N_d, а количество ионизованных, т. е. положительно заряженных, вакансий равно $N_O^- + N_c$. Плотность положительных зарядов (ионизованных доноров) обозначим $n_+(r)$, тогда

$$N_O^- + N_c = \int_0^R 4\pi r^2 n_+(r) dr. \tag{3}$$

F_1 — вклад в свободную энергию, связанный с кинетической энергией электронов в равновесном электронном газе с зависящей от радиуса плотно-

стью, можно записать в следующем виде (здесь и далее используется атомная система единиц):

$$F_1 = 4\pi \int_0^R dr r^2 F_{kin}(r), \tag{4}$$

где F_{kin} — плотность вклада кинетической энергии электронного газа в свободную энергию [21]:

$$F_{kin}(r) = -\frac{2\sqrt{2}m^{*3/2}}{3\pi^2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{\exp\{(\varepsilon - \mu)/kT\} + 1} d\varepsilon + \mu n_c(r). \tag{5}$$

Здесь m^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости, а химический потенциал μ определен в неявном виде как функция от $n_c(r)$ и kT уравнением

$$n_c(r) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2}(m^* kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp\{(\varepsilon - \mu)/kT\} + 1} d\varepsilon. \tag{6}$$

Заметим, что выражения (5) и (6) пригодны во всем диапазоне температур и плотностей электронов, так как эти формулы описывают и разреженный больцмановский газ.

Часть свободной энергии, соответствующей взаимодействию зарядов (F_2), имеет вид

$$F_2 = \frac{\chi}{2} \int_0^R r^2 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2. \tag{7}$$

Здесь χ — диэлектрическая проницаемость материала наночастицы, а $\varphi(r)$ — электростатический потенциал системы, описываемый уравнением Пуассона:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = -\frac{4\pi}{\chi} n(r), \tag{8}$$

где $n(r)$ — полная плотность заряда внутри частицы, а снаружи в тонком слое толщиной $d = 2$ (что соответствует 1 Å) плотность заряда на адсорбированных атомах кислорода равна

$$n(r) = n_+(r) - n_c(r) \quad \text{при} \quad r \leqslant R, \tag{8а}$$

$$n(r) = -N_O^- / 4\pi R^2 d \quad \text{при} \quad R < r < R + d, \quad d = 2. \tag{8б}$$

Граничные условия для уравнения (8) следующие:

$$\varphi(R + d) = 0, \quad \frac{d\varphi}{dr}(r = 0) = 0. \tag{9}$$

Граничное условие на поверхности определяется тем, что потенциал на поверхности равен потенциалу на бесконечности из-за того, что частица нейтральна, а граничное условие при $r = 0$ связано с конечной плотностью зарядов в центре частицы.

В предположении, что донорные центры можно считать равномерно распределенными по частице и электронные ловушки — адсорбированные атомы O равномерно распределены по сферической поверхности, свободные энергии F_3 и F_4 имеют вид (аналогичные уравнения для случая однородного распределения положительных зарядов выведены в работе [16]):

$$F_3 = -(N_d - N_c - N_{\mathrm{O}}^-)(\varepsilon_d + kT\ln 2) - \\ - kT\int_0^R 4\pi r^2 \left[n_d \ln\frac{n_d}{n_d - n_+(r)} + n_+(r)\ln\frac{n_d - n_+(r)}{n_+(r)} \right] dr, \tag{10}$$

$$F_4 = -N_{\mathrm{O}}^-(\varepsilon_{\mathrm{O}} + kT\ln 2) - kT\left[N_{\mathrm{O}} \ln\frac{N_O}{N_{\mathrm{O}} - N_{\mathrm{O}}^-} + N_{\mathrm{O}}^- \ln\frac{N_{\mathrm{O}} - N_{\mathrm{O}}^-}{N_{\mathrm{O}}^-} \right]. \tag{11}$$

Здесь ε_{O} — энергия связи электрона на адсорбированном атоме O, а полное число атомов O на поверхности наночастицы $N_{\mathrm{O}} = 4\pi R^2 n_{\mathrm{O}}$, где n_{O} — поверхностная плотность атомов кислорода. Первые слагаемые в (10) и (11) — это энергии связи электронов на донорах и электронов на поверхностных кислородных ловушках соответственно. Выражение в квадратных скобках под интегралом в (10) — это локальная энтропия распределения ионизованных доноров, а выражение в квадратных скобках в (11) — энтропия распределения заряженных ловушек. Член $kT\ln 2$ в первых слагаемых в свободных энергиях (10) и (11) связан с тем, что электрон на доноре и на поверхностной кислородной ловушке может быть в двух спиновых состояниях.

Величина n_{O} определяется равновесными значениями поверхностной плотности адсорбированных молекул O_2 при атмосферном давлении и диссоциативным равновесием в реакциях диссоциации и ассоциации $O_2 \leftrightarrow 2O$ [16]:

$$n_{\mathrm{O}} = exp\left\{ -\frac{\Delta - \varepsilon_a^{\mathrm{O}}}{2kT} \right\} \sqrt{\frac{\nu_{\mathrm{O-O}} n_{\mathrm{O}_2}^{lim}}{a^2 \nu_{\mathrm{O}} \left[1 + \dfrac{K_{\mathrm{O}_2}^{des}(T)}{K_{\mathrm{O}_2}^{ad}(T) P_{\mathrm{O}_2}} \right]}}. \tag{12}$$

Здесь Δ — энергия диссоциации адсорбированной молекулы кислорода на 2 адсорбированных атома, $\varepsilon_a^{\mathrm{O}}$ — энергия активации при диффузионных скачках атома O по поверхности с длиной скачка a, $\nu_{\mathrm{O-O}}$ — частота колебаний ато-

мов O в адсорбированной молекуле O_2, ν_O — частота колебаний атома O в локальной яме на поверхности, $n_{O_2}^{lim}$ — предельная поверхностная плотность адсорбированных молекул кислорода, $K_{O_2}^{ad}(T)$ — константа адсорбции молекул кислорода, P_{O_2} — давление кислорода в окружающей среде, $K_{O_2}^{des} \approx \nu_{O_2} \exp\{-\varepsilon_{des}/kT\}$ — константа десорбции молекул кислорода, где ν_{O_2} — частота колебаний молекулы кислорода в адсорбционной яме. Для численного счета формула (12) записывается в виде

$$n_O = \tilde{n}_O \exp\left\{-\frac{\Delta_1}{kT}\right\} \sqrt{\frac{1}{1+\frac{B}{\sqrt{T}}\exp\left\{-\frac{\Delta_2}{kT}\right\}}}. \tag{12a}$$

Здесь $\tilde{n}_O = \sqrt{\nu_{O-O} n_{O_2}^{lim}/a^2 \nu_O}$, $\Delta_1 = (\Delta - \varepsilon_a^O)/2$, $\Delta_2 = \varepsilon_{des}$ и B — это не зависящая от температуры часть отношения $K_{O_2}^{des}(T)/K_{O_2}^{ad}(T)$ (см. [15, 16]).

Отметим, что формулы (4), (10) для неоднородно распределенных зарядов соответствуют выражению для энтропии неравновесной системы [25], минимизация которой дает равновесное распределение. Такой подход к записи свободной энергии неоднородного газа аналогичен подходу в методе Томаса-Ферми [26—28] при расчете электронной структуры и энергии многоэлектронного атома, с той только разницей, что в методе Томаса-Ферми электронный газ является вырожденным.

Равновесные значения N_c, N_O^- и функции $n_c(r)$, $n_+(r)$ определяются при минимизации полной свободной энергии (1) по этим переменным. Следует учесть, что

$$n_+(r) \leqslant n_d, \tag{13}$$

и в случае полной ионизации донорных вакансий вместо формулы (3) получаем $N_O^- + N_c = \int_0^R 4\pi r^2 n_d(r) dr$. При этом переменная величина $n_+(r)$ превращается в постоянную n_d.

1.2. Методика расчета

Математически задача сводится к нахождению неизвестных функций $n_c(r)$, $n(r)$ и чисел N_c, N_O^-, при которых функционал F принимает минимальное значение. Эти функции и числа подчиняются условиям нормировки. Для функции $n(r)$ (см. определение (8а)) справедливо выражение

$$4\int_0^R \pi r^2 n(r)dr = N_{\mathrm{O}}^-, \tag{14}$$

а числа и функции N_c, N_{O}^-, $n_c(r)$ и $n_+(r)$ описываются соотношениями (2) и (3).

Поиск функций $n_c(r)$ и $n(r)$ при заданных значениях параметров N_c и N_{O}^- является типичной задачей вариационного исчисления [29]. Нестандартность данной задачи заключается в том, что в выражении для функционала F присутствует слагаемое F_2, которое неявно зависит нелокальным способом от неизвестных функций $n_c(r)$ и $n(r)$ через потенциал $\varphi(r)$. Из-за этого неканонического вида слагаемого F_2 вычисление вариации функционала становится нетривиальным (см. Приложение). В результате минимизации F получаются уравнения для нахождения экстремалей — функций $n_c(r)$ и $n(r)$:

$$\frac{d}{dr}\left[r^2 \frac{d\mu(r;T)}{dr}\right] + \frac{4\pi r^2}{\chi} n(r) = 0, \tag{15}$$

$$n(r) = \frac{n_d}{1 + \lambda \exp\left\{\mu(r;T)/kT\right\}} + \frac{(m^* kT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^{3/2}} Li_{\frac{3}{2}}(\exp\{\mu(r;T)/kT), \tag{15а}$$

$$\left.\frac{d\mu(r;T)}{dr}\right|_{(r=0)} = 0, \left.\frac{d\mu(r;T)}{dr}\right|_{(r=R)} = -\frac{N_{\mathrm{O}}^-}{\chi R^2}. \tag{15б}$$

Функция $Li_m(x)$ в соотношении (15а) — специальная функция полилогарифм [30], которая определяется как $Li_m(x) = -\dfrac{1}{\Gamma(m)}\displaystyle\int_0^\infty dy \frac{y^{m-1}}{1 - x\exp\{y\}}$. Неизвестными в этой системе являются не только функции $n(r)$ и $\mu(r; T)$ ($\mu(r; T)$ связано с $n_c(r)$ соотношением (6)), но и численный параметр λ, который можно найти из условия нормировки (2). Нормировочное условие (14) выполняется автоматически благодаря граничным условиям (15б), что проверяется однократным интегрированием уравнения (15).

Уравнения (15)—(15б) решались численно методом конечных разностей, а для получения стационарного решения использовался метод установления. Суть этого метода состоит в том, что в правую часть уравнения (15) дописывалась производная $d\mu/dt$ и фактически решалась нестационарная задача. Решение стационарного уравнения при этом получается как предел при $t \to \infty$ [31]. При решении нестационарной задачи была использована полностью неявная схема с линеаризацией правых частей по Ньютону. На каждом шаге по времени решение получалось методом прогонки [31]. Для определения параметра λ устраивался итерационный процесс, и на каждой итерации решалась система уравнений.

Из уравнений (8), (15) и граничных условий в нуле следует, что потенциал равен

$$\varphi(r) = \mu(r;T) - \mu(r;T) + \frac{N_O^- d(3R-d)}{6\chi R^2(R+d)} \quad \text{при } 0 \leqslant r \leqslant R, \tag{16}$$

$$\varphi(r) = \frac{N_O^-}{6\chi d R^2}\left[\frac{r^3 + 2R^2(R+3d)}{r} - \frac{(R+d)^3 + 2R^2(R+3d)}{R+d}\right] \quad \text{при } R \leqslant r \leqslant R+d. \tag{16а}$$

После того как при фиксированных значениях параметров N_c и N_O^- найдены функции $\mu(r,T)$ и $n(r)$, а следовательно, согласно определениям (6) и (8а), и функции $n_+(r)$ и $n_c(r)$, вопрос об определении минимума свободной энергии сводится к нахождению минимума функции двух переменных

$$F(N_c, N_O^-) = \\ = F_1(n_c(r)) + F_2(N_c, N_O^-, n_c(r), n_+(r)) + F_3(N_c, N_O^-, n_+(r)) + F_4(N_O^-). \tag{17}$$

Подчеркнем, что вычисление каждого значения функции $F(N_c, N_O^-)$ включает в себя решение системы (15)—(15б).

1.3. Результаты расчетов и обсуждение

Расчеты производились при следующих параметрах системы: $n_d = 10^{20}$ см$^{-3}$; $m^* = 0.4m_0$, где m_0 — масса свободного электрона; $\varepsilon_v = 0.2$ эВ; $\varepsilon_O = 0.54$ эВ; $\chi = 1.5$, $\tilde{n}_O = 10^{14}$ см$^{-2}$; $B = 2 \cdot 10^3$ (eV)$^{1/2}$; $\Delta_1 = 0.13$ eV; $\Delta_2 = 0.35$ eV.

Результаты численного решения системы уравнений (15)—(15б) и минимизации формулы (17) представлены на рис. 1.3—1.11. Как следует из рис. 1.3—1.6 плотности отрицательных зарядов — электронов проводимости и положительных зарядов — ионизованных доноров оказываются резко неоднородными. Плотность электронов проводимости $n_c(r)$ заметно убывает с приближением к поверхности (рис. 1.3 и 1.4). Такая неоднородность является следствием нарушения зарядовой нейтральности внутри частицы, так как часть электронов находится в поверхностных ловушках. Функция $y_-(R, T) = n_c(0, T)/n_c(R, T)$ оказывается слабо убывающей функцией R. При температуре $T = 500$ K $y_-(R, T)$ уменьшается от 43 при $R = 5$ нм до 36 при $R = 50$ нм. Эта величина близка к величине $y_-(\infty, T)$, т. е. для плоской поверхности. Увеличение $y_-(R, T)$ с уменьшением R связано с увеличением отношения поверхностного заряда на ловушках к полному заряду электронов проводимости, т. е. с увеличением диспропорции положительных и отрицательных зарядов внутри наночастицы.

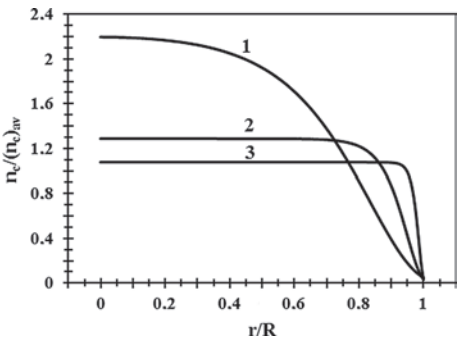


Рис. 1.3. Зависимость относительной плотности электронов проводимости (отношение локальной плотности к средней $n_c(r)/\bar{n}_c$) от относительного расстояния от центра (r/R) для разных радиусов R наночастиц (1 — $R = 5$ нм; 2 — $R = 15$ нм; 3 — $R = 50$ нм) при температуре $T = 500$ K

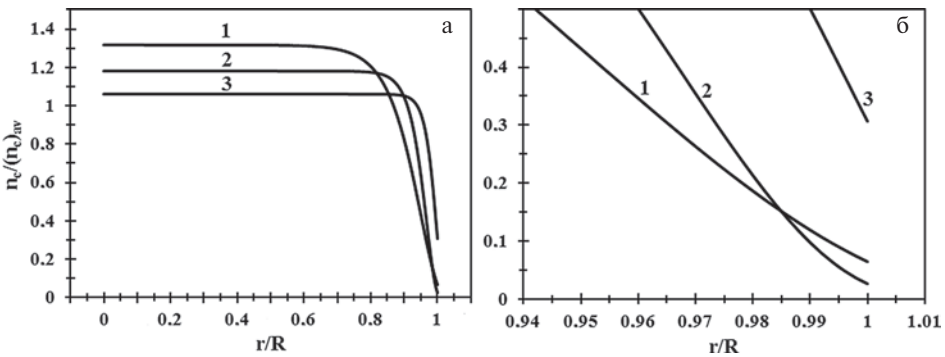


Рис. 1.4. Зависимость относительной плотности электронов проводимости (отношение локальной плотности к средней $n_c(r)/\bar{n}_c$) от относительного расстояния от центра (r/R) для разных температур (1 — $T = 300$ K; 2 — $T = 450$ K; 3 — $T = 1000$ K) при радиусе $R = 25$ нм (*а*). Эта же зависимость у края наночастицы (*б*)

В отличие от плотности электронов проводимости, плотность положительных зарядов резко возрастает вблизи поверхности (с учетом неравенства (13)) (см. рис. 1.5 и 1.6). Функция $y_+(R, T) = n_+(R, T)/n_+(0, T)$ от R практически не зависит, колеблясь при изменении R около значения 14 (при $T = 500$ K). Однако, как функции температуры, $y_-(R, T)$ и $y_+(R, T)$ являются немонотонными, достигая максимума при температуре $T_{max} \approx 400$ K. Эти функции примерно коррелируют с немонотонной зависимостью количества поверхностных зарядов $N_O^-(T)$ (рис. 1.7). Качественно, максимальный заряд на поверхности соответствует максимальному дисбалансу положительных и отрицательных зарядов внутри частицы и, следовательно, максимальной неоднородности в распределении зарядов.

Чтобы продемонстрировать критическое влияние неоднородности в распределении положительных зарядов, мы рассчитали пространственное рас-

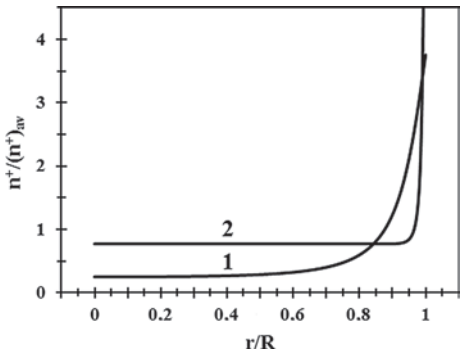


Рис. 1.5. Зависимость относительной плотности положительных зарядов – ионизованных доноров (отношение локальной плотности к средней $n_+(r)/\bar{n}_+$) от относительного расстояния от центра (r/R) для разных радиусов R наночастиц (1 — $R = 5$ нм; 2 — $R = 50$ нм) при температуре $T = 500$ K

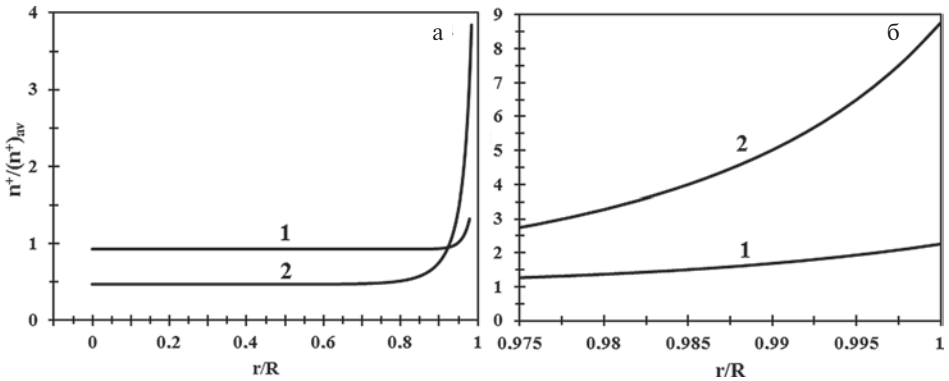


Рис. 1.6. Зависимость относительной плотности положительных зарядов – ионизованных доноров (отношение локальной плотности к средней $n_+(r)/\bar{n}_+$) от относительного расстояния от центра (r/R) для разных температур (1 — 1000 K; 2 — 300 K) при радиусе $R = 25$ нм (*а*). Эта же зависимость вблизи края наночастицы (*б*)

пределение электронов проводимости в предположении [7, 11], что положительно заряженные ионизированные доноры однородно распределены по объему наночастиц, т. е. n^+ не зависит от радиуса. Рассмотрен конкретный пример наночастицы с радиусом $R = 25$ нм при температуре $T = 500$ K, где общее число электронов, связанных на поверхностных атомах кислорода, $N_O^- = 195$. На рис. 1.8 изображена радиальная зависимость концентрации электронов проводимости, рассчитанная с помощью нашей модели и модели [7, 11], где предполагается, что $n_+ = \text{const}$. Отношение концентраций электронов проводимости для этих двух моделей около 3 при $r/R \leqslant 0.8$. В дальнейшем при увеличении величины r/R, концентрация электронов в нашей модели становится больше по сравнению с моделью [7, 11], и для относительной концентрации электронов проводимости на поверхности наночастицы получается разница в пять порядков: 0.033 (наша модель) и 1.0×10^{-7} (модель [7, 11]).

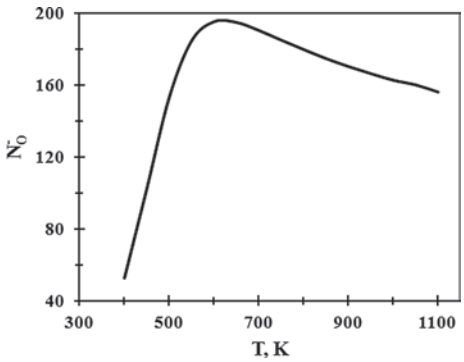


Рис. 1.7. Зависимость числа поверхностных зарядов N_O^- в наночастице радиуса $R = 25$ нм от температуры

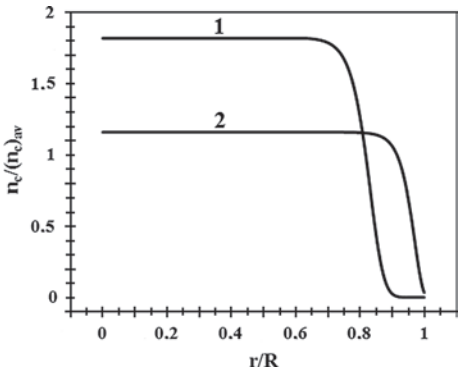


Рис. 1.8. Радиальная зависимость плотности электронов проводимости в наночастице $R = 25$ нм при $T = 500$ K, рассчитанная по модели [7,11] (1) и по данной модели (2)

Такое большое различие не является неожиданным, так как в нашей модели есть существенный избыток положительного заряда вблизи поверхности наночастицы (см. рис. 1.5, 1.6), что вызывает дополнительный приток электронов за счет кулоновского притяжения. Предположение об однородном распределении ионизированных доноров нереалистично и может привести к ошибочным предсказаниям проводимости тонких пленок из полупроводниковых наночастиц, поскольку проводимость непосредственно связана с концентрацией электронов на поверхности наночастиц.

Зависимость $N_O^-(R)$ (рис. 1.9) при больших R приближается к параболической зависимости $N_O^-(R) \sim R^2$. Это понятно, так как поверхностная плотность

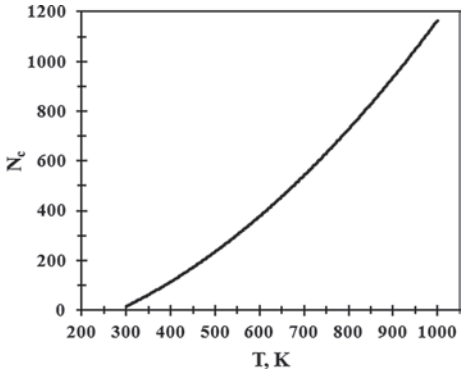


Рис. 1.9. Зависимость числа поверхностных зарядов N_O^- от радиуса наночастицы при 500 K

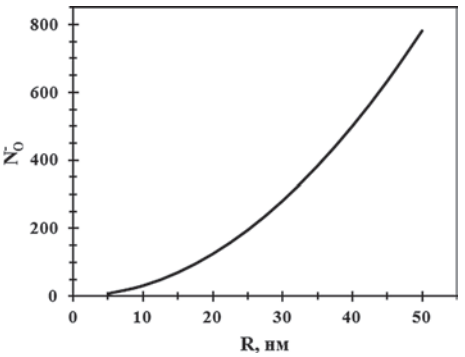


Рис. 1.10. Зависимость от температуры полного числа электронов проводимости в наночастице радиуса $R = 25$ нм

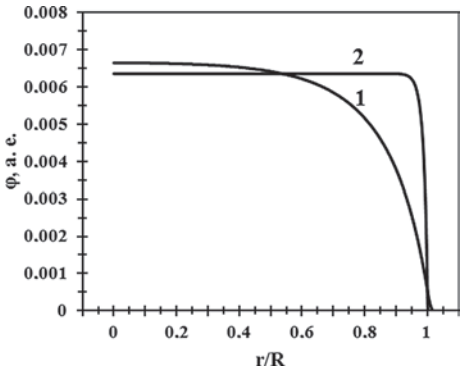


Рис. 1.11. Зависимость электростатического потенциала в наночастице от относительного расстояния от центра (r/R) для наночастиц разных радиусов R (1 — $R = 5$ нм; 2 — $R = 50$ нм) при температуре $T = 500$ K

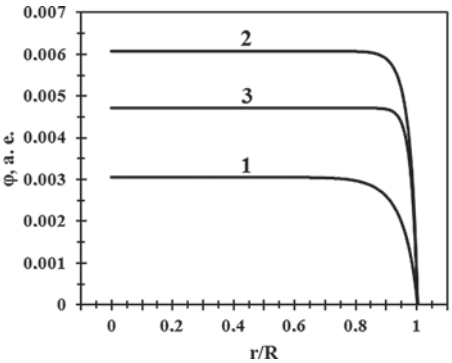


Рис. 1.12. Зависимость электростатического потенциала (в а. е.) в наночастице от относительного расстояния от центра (r/R) для разных температур (1 — $T = 300$ K; 2 — $T = 450$ K; 3 — $T = 1000$ K) при радиусе $R = 25$ нм

зарядов $n_O^- = N_O^-(R)/4\pi R^2$ должна приближаться к равновесной плотности зарядов на плоской поверхности полупроводника, которая от R не зависит. Зависимость полного числа электронов проводимости от температуры, $N_c(T)$, в наночастице радиусом 25 нм представлена на рис. 1.10. Она весьма далека от экспоненциальной зависимости в макроскопическом образце, поскольку в данном случае на N_c заметно сказывается влияние поверхностных зарядов N_O^-.

Центральная область наночастицы электронейтральна, т. е. плотности отрицательных и положительных зарядов по абсолютной величине здесь одинаковы, что видно по радиальной зависимости электростатического потенциала (рис. 1.11 и 1.12). Вблизи поверхности нескомпенсированный положительный заряд приводит к существованию электрического поля, направленного по радиусу. Другими словами, происходит рост потенциала от поверхности к центру. Толщина области, где электрическое поле заметно отлично от нуля, с увеличением радиуса частицы стремится к постоянной величине (см. рис. 1.11), соответствующей плоской поверхности полупроводника. Зависимость потенциала в центре частицы от температуры немонотонна (рис. 1.12), так же как и плотности зарядов. Причина этого одна и та же — немонотонность плотности поверхностного заряда.

Согласно результатам расчета, полный химпотенциал электронов в наночастице, а именно $\mu_{tot} = \mu(n_c(r)) - \varphi(r)$, постоянен, как и должно быть в равновесии, что свидетельствует о хорошей точности вычислений. Еще более интересно то, что μ_{tot} очень слабо зависит от размера наночастицы — при темпера-

туре 500 K в случае изменения радиуса наночастицы R от 5 до 50 нм μ_{tot} увеличивается на 0.013 эВ (150 K). Плотность электронов проводимости вблизи поверхности наночастицы практически не зависит от ее размера. Значит, в системе наночастиц с разными радиусами можно пренебречь переносом электронов между наночастицами с созданием постоянной разности потенциалов для выравнивания химпотенциала. Естественно, всегда есть статистически равновесное взаимозаряжение в системе наночастиц, связанное с энтропией распределения добавочных электронов по наночастицам [32—34], которое не зависит от наличия или отсутствия поверхностных зарядов.

Кроме адсорбированных на поверхности атомов O, электронными ловушками могут являться и таммовские поверхностные состояния [35, 36]. Уровни поверхностных состояний в полупроводниках обычно находятся в запрещенной зоне, и часть электронов при ионизации доноров заселяют поверхностные уровни. Как правило, в полупроводниках — окислах металлов спектр поверхностных состояний представляет довольно широкую зону. Эта зона частично перекрывается с объемной зоной проводимости, но минимум зоны поверхностных состояний лежит ниже дна зоны проводимости [35]. Таким образом, таммовские поверхностные электроны являются свободными, в отличие от связанных электронов на поверхностных ловушках. Выражение для свободной энергии таммовских электронов аналогично выражениям (4)—(6), но с учетом двумерности распределения и смещения нуля отсчета кинетической энергии.

1.4. Качественное описание распределения заряда и потенциала внутри наночастицы

Распределение электронов внутри сферической наночастицы с поверхностными ловушками электронов качественно можно представить следующим образом. Поле от поверхностных зарядов внутри наночастицы равно нулю, но при этом имеется ярко выраженная тенденция к сохранению электронейтральности в как можно большем центральном объеме. Значит, внутри наночастицы имеется нейтральная сфера с радиусом R_n таким, что

$$\frac{4\pi}{3} R_n^3 n_c = N_c, \tag{18}$$

т. е. в слое у поверхности находится столько же положительных зарядов, сколько поверхностных отрицательных зарядов. Тогда

$$\frac{1}{3}(R^3 - R_n^3) n_+ = R^2 n_O^-. \tag{19}$$

Как правило, соотношение между n_O^- и n_+ таково, что

$$\delta = R - R_n \ll R. \tag{20}$$

Тогда из соотношения (19) следует:

$$\delta \approx \frac{n_O^-}{n_+}. \tag{21}$$

В квазиплоском случае (условие (20)) в области между R_n и R, где плотность заряда n_+ постоянна, поле линейно зависит от расстояния $x = r - R_n$. Ясно, что потенциальная энергия электрона зависит от расстояния x квадратично (все в а. е.):

$$U(x) = \frac{1}{2} n_+ x^2. \tag{22}$$

Вблизи границы вместо x надо подставить d. После пересечения заряженного адсорбционного слоя потенциальная энергия падает до 0.

Потенциальный барьер для электронов вблизи поверхности наночастицы, возникающий из-за нехватки электронов внутри наночастицы, ушедших в поверхностные состояния, напоминает барьер Шотки, рассчитанный в работе [7]. Однако из-за учета перераспределения положительных зарядов (см. рис. 1.5 и 1.6) величина этого барьера и его зависимость от координаты совсем другие.

Если частица несферическая, то, скорее всего, точно так же внутри частицы будет возникать максимального размера нейтральная квазисфера. Локальная толщина слоя положительного заряда у поверхности пропорциональна локальной плотности поверхностного отрицательного заряда. Разумно предполагать, что плотность адсорбированных атомов O — ловушек электронов пропорциональна локальной кривизне поверхности, так как концентрация дефектов на поверхности — мест адсорбции пропорциональна кривизне. Тогда около участков поверхности с большой кривизной толщина слоя d будет больше. Для замкнутой поверхности с повсюду положительной кривизной участки поверхности с большей кривизной дальше отстоят от центра частицы, что также соответствует квазисферичности нейтральной области.

1.5. Одноэлектронные квантовые состояния

Для развитой теории имеются ограничения, когда N_c становится порядка 1, что может случиться в достаточно малых наночастицах, когда почти все электроны уходят на поверхность. При этом статистический подход, использован-

ный выше, неприменим. Рассмотрим данный случай подробнее. Пусть в наночастице радиуса R есть только один свободный электрон, в то время как $N_O^- \gg 1$, а следовательно, и число положительно заряженных вакансий $N_v^+ = N_O^- + 1 \gg 1$. Тогда свободный электрон движется в поле потенциала U, создаваемого равномерно распределенными положительными зарядами:

$$U(r) = \frac{3}{2}\frac{N_v^+}{R} - \frac{N_v^+}{2R^3}r^2 \quad \text{при} \quad r < R, \tag{23}$$

$$U(r) = 1/r \quad \text{при} \quad r > R. \tag{23а}$$

Здесь энергия отсчитывается от дна зоны проводимости. Скачок потенциала от значения $\dfrac{N_v^+}{R}$ при r, стремящемся к R снизу, до $1/R$ при r, стремящемся к R сверху, происходит из-за поверхностного отрицательного заряда N_O^-.

Найдем энергетические уровни и волновые функции электрона в потенциале трехмерного осциллятора (23). Как будет видно ниже, значения волновых функций основного и даже значительно возбужденных состояний осциллятора чрезвычайно малы при $r = R$, поэтому можно не учитывать скачка потенциала на поверхности частицы. Согласно [20], энергетические уровни электрона имеют вид:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = -\frac{3}{2}\frac{N_v^+}{R} + \omega\left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2}\right), \tag{24}$$

где $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \ldots,$

$$\omega = \sqrt{\frac{N_v^+}{R^3 m^*}}. \tag{25}$$

Волновые функции состояний осциллятора

$$\Psi_{n_1, n_2, n_3} = \text{const} \exp\left\{-\frac{r^2}{2\delta_0^2}\right\} H_{n_1}\left(\frac{x}{\delta_0}\right) H_{n_2}\left(\frac{y}{\delta_0}\right) H_{n_3}\left(\frac{z}{\delta_0}\right), \tag{26}$$

где $\delta_0 = 1/\sqrt{m^*\omega}$ — амплитуда нулевых колебаний, а m^* — эффективная масса электрона в зоне проводимости в единицах массы свободного электрона; в данном случае m^* можно считать порядка единицы, а H_n — полиномы Эрмита.

Если энергия связи электрона на адсорбированном атоме О ε_O достаточно велика, то, например, при $R = 5$ нм, $N_v^+ \approx 9$ и $N_c \sim 1$, согласно соотношению (25), $\omega \approx 5 \cdot 10^{-3}$ и $\delta_0 \approx 1.1$ нм. Это значит, что волновая функция электронов (26), даже в возбужденном состоянии, практически равна нулю у поверхности

частицы, $|\Psi(R)|^2 \sim \exp\{-R^2/\delta_0{}^2\} = \exp\{-\sqrt{RN_v^+ m^*}\}$, и проводимость в такой системе наночастиц $\sim|\Psi(R)|^2$ оказывается около нуля.

Картина существенно меняется при увеличении числа подвижных электронов. Отталкивание между электронами приводит к увеличению электронной плотности на периферии наночастицы, и, кроме того, на каждый электрон действует меньший положительный заряд, что дает уменьшение эффективной частоты ω, так что $\omega \leqslant k_B T$. Таким образом, электроны можно считать квазисвободными, и можно использовать статистические функции распределения для электронов в зоне проводимости в объеме наночастицы, но с учетом среднего самосогласованного потенциала, действующего на электрон, что и сделано в нашей работе. При этом, как мы видим на рис. 1.3 и 1.4, плотность электронов хотя и спадает к границе частицы, но совсем не так, как у локализованного отдельного электрона.

1.6. Приложение

Из уравнения (8) с граничным условием (9) следует:

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{4\pi}{\chi r^2}\int_0^r t^2 n(t)dt. \qquad (\text{П1})$$

Отсюда получаем:

$$F_2 = \frac{8\pi^2}{\chi}\int_0^R \frac{1}{r^2}\left[\int_0^r t^2 n(t)dt\right]^2. \qquad (\text{П2})$$

Обозначим малое приращение функции $n(r)$ через $\delta n(r)$. Тогда вариация F_2

$$\delta F_2 = \frac{16\pi^2}{\chi}\int_0^R \frac{1}{r^2}\left[\int_0^r t^2\delta n(t)dt \cdot \int_0^r t^2 n(t)dt\right]dr =$$

$$= \frac{16\pi^2}{\chi}\int_0^R \left\{r^2\delta n(r)\left[\int_r^R \frac{1}{t^2}\left(\int_0^r \tau^2 n(\tau)d\tau\right)dt\right]\right\}dr = \int_0^R \delta n(r)\frac{\delta F_2}{\delta n}(r)dr. \qquad (\text{П3})$$

Чтобы получить окончательное выражение для

$$\frac{\delta F_2(r)}{\delta n(r)} = \frac{16\pi^2}{\chi}\int_0^R r^2\left[\int_r^R \frac{1}{t^2}\left(\int_0^r \tau^2 n(\tau)d\tau\right)dt\right]dr, \qquad (\text{П4})$$

изменим порядок интегрирования в правой части (П4) и используем условие нормировки (14). В результате получаем

$$\frac{\delta F_2(r)}{\delta n(r)} = \frac{16\pi^2}{\chi}\left[r\int_0^r t^2 n(t)dt + r^2\int_r^R tn(t)dt \right] - \frac{4\pi r^2 N_O^-}{\chi R}. \qquad (П5)$$

Эта функциональная производная входит слагаемым в полную функциональную производную $\frac{\delta F(r)}{\delta n(r)}$, которая обращается в нуль в минимуме полной свободной энергии F.

Заключение

В данной главе представлена теория распределения зарядов внутри квазисферической наночастицы полупроводника. Часть электронов захватывается ловушками на поверхности частицы, в результате чего из-за избытка положительного заряда внутри наночастицы возникает электрическое поле, приводящее к резко неоднородному распределению положительных и отрицательных зарядов. Выведено выражение для полной свободной энергии системы зарядов сферической наночастицы при условии неоднородного распределения как электронов проводимости, так и заряженных донорных ионов. Проведена минимизация функционала свободной энергии по независимым плотностям зарядов и получены дифференциальные уравнения для переменных плотностей заряда при произвольных температурах.

На основе этих уравнений последовательно решена задача о пространственном и энергетическом распределении электронов проводимости, положительных зарядов и потенциала по радиусу в зависимости от температуры и радиуса наночастицы. Получена величина отрицательного заряда на поверхности наночастицы в зависимости от радиуса наночастиц, температуры и глубины ловушек на поверхности. Найден также электростатический потенциал внутри частицы. Кроме того, дано качественное описание распределения зарядов наночастиц исходя из того, что все электроны проводимости и часть положительных зарядов образуют квазинейтральную сферу внутри наночастицы. Наряду со случаем, когда справедливо статистическое описание электронов проводимости в наночастице, рассмотрены также малые концентрации электронов и одноэлектронные квантовые состояния.

Такое распределение электронов проводимости, заряда на поверхности и электростатического потенциала, спадающего к краям наночастицы, должно оказать заметное влияние на различные электрофизические и физико-хими-

ческие свойства наноструктурированных пленок. К ним относятся электропроводность, связанная с переносом электронов между наночастицами, сенсорные свойства, поглощение и рассеяние электромагнитных волн, диэлектрические характеристики и др.

Упомянутые выше свойства наноструктурированных систем имеют закономерности, отличные от свойств твердого тела. Во многих случаях это связано с тем, что в наноструктурированных системах отношение объема к поверхности существенно иное, чем у обычных твердых тел. В данном случае поверхность играет важную, а иногда и определяющую роль в протекании различных процессов. То есть наноструктурированную систему, состоящую из наночастиц, можно рассматривать как новое состояние вещества. Если раньше иерархия выглядела как

$$\text{Атом} \rightarrow \text{молекула} \rightarrow \begin{matrix}\text{газ}\\ \text{жидкость}\\ \text{твердое тело}\end{matrix},$$

то сейчас к этой картине следует добавить равноправную строку (можно еще учитывать плазму, но сути это не меняет)

$$\text{Атом} \rightarrow \text{молекула} \rightarrow \text{наночастица} \rightarrow \text{наноструктурированная система}.$$

Имеются многочисленные публикации, в которых для наноструктурированных систем обсуждаются явления, наблюдавшиеся ранее в обычных средах. Так, например, изучалось взаимодействие лазерного излучения с плазмонами в наносистемах, в частности поглощение [37—40], эмиссия электронов из наночастиц [41], люминесценция в видимой и инфракрасной области [41] и др. Ясно, что описание наносистем и процессов, в них протекающих, должно начинаться с одной частицы, электронная структура которой может быть рассчитана с помощью развитого нами статистического метода.

Авторы

Кожушнер Мортко Аврумович, д.ф.-м.н., проф., главный научный сотрудник, ИХФ РАН. Область научных интересов: физика наносистем, химическая физика поверхности, туннельные явления.

Посвянский Владимир Сигизмундович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, зав. лаб., ИХФ РАН. Область научных интересов: вычислительная математика, дифференциальные уравнения, теория устойчивости

Трахтенберг Леонид Израйлевич, д.ф.-м.н., проф., зав. лаб., ИХФ РАН. Область научных интересов: физика наносистем, физика и химия сенсорных явлений, туннельные явления.

Литература

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 675 с.
2. *Moriarty P.* Nanostructured Materials. — Rep. Progr. Phys., 2001, **64**, 297.
3. *Jortner J., Rao C.N.R.* Nanostructured Advanced Materials. Perspectives and Directions. — Pure Appl. Chem., 2002, **74**, 1491.
4. Metal/Polymer Nanocomposites / Ed. by G. Carotenuto & L. Nicolais. — New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 300 p.
5. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces / Ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin and O.J. Ilegbusi. — Amsterdam: Elsevier Inc., 2007. — 785 p.
6. *Barsan N., Weimar U.* Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. — Journal of Electroceramics, 2001, **7**, 143.
7. *Malagu C., Guidi V., StefancichM., Carotta M.C., G. Martinelli G.* Model for Schottky Barrier and Surface States in Nanostructured n-Type Semiconductors. — Journal of Applied Physics, 2002, **91**, 808.
8. *Sahm T., Gurlo A., Barsan N., Weimar U.* Basics of Oxygen and SnO_2 Interaction; Work Function Change and Conductivity Measurements. — Sensors and Actuators B, 2006, **118**, 78.
9. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Explicit Formulation for the Response of Neat Oxide Semiconductor Gas Sensor to Reducing Gas. — Sensors and Actuators B, 2011, **158**, 28.
10. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Theoretical Approach to the Gas Response of Oxide Semiconductor Film Devices under Control of Gas Diffusion and Reaction Effects. — Sensors and Actuators B, 2011, **154**, 277.
11. *Zaretskiy N.P, Menshikov L.I., Vasiliev A.A.* On the Origin of Sensing Properties of the Nanostructured Layers of Semiconducting Metal Oxide Materials. — Sensors and Actuators B, 2012, **170**, 148.
12. *Cox D.F., Fryberger T.B., Semancik S.* Oxygen Vacancies and Defect Electronic States on the $SnO_2(110)$-1×1 Surface. — Phys. Rev. B, 1988, **38**, 2072.
13. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Receptor Function and Response of Semi-Conductor Gas Sensors. — J. of Sensors, 2009, **138**, 1.
14. *Yamazoe N.* Towards Innovations of Gas Sensor Technology. — Sensors and Actuators B, 2005, **108**, 2.
15. *Кожушнер М.А., Боднева В.Л., Трахтенберг Л.И.* Теория сенсорного эффекта при детектировании газов-восстановителей. — ЖФХ, 2012, **86**, 1397.
16. *Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Landerville A.C., Oleynik I.I.* Theory of Sensing Response of Nanostructured Tin-Dioxide Thin Films to Reducing Hydrogen Gas. — J. Phys. Chem. C, 2013, **117**, 11562.

17. *Yamaura H., Jinkawa T., Tamaki J., Moriya K., Miura N., N. Yamazoe N.* Indium Oxide-based Gas Sensor for Selective Detection of CO. — Sensors and Actuators B, 1996, **35—36**, 325.
18. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* Effect of Composition on Sensing Properties of $SnO_2 + In_2O_3$ Mixed Nanostructured Films. — Sensors and Actuators B, 2012, **169**, 32.
19. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* Conductivity and Sensing Properties of In2O3 + ZnO Mixed Nanostructured Films: Effect of composition and temperature. — Sensors and Actuators B, 2013, **187**, 514.
20. *Jimenez L.C., Mendez H.A., Paez B.A., Ramırez M.E., Rodrıguez H.* Production and Characterization of Indium Oxide and Indium Nitride. — Brazilian Journal of Physics, 2006, **36**, 1017.
21. *Prathap P., Devi G.G., Subbaiah Y.P.V., Reddy K.T.R., Ganesan V.* Growth and Characterization of Indium Oxide Films. — Current Applied Physics, 2008, **8**, 120.
22. *Зуев Д.А., Лотин А.А., Новодворский О.А., Лебедев Ф.В., Храмова О.Д., Петухов И.А., Путилин Ф.Н., Шатохин А.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* Импульсное лазерное осаждение тонких пленок ITO и их характеристики. — Физика и техника полупроводников, 2012, **46**, 425.
23. *Dixit A., Sudakar C., Naik R., Naik V. M., Lawes G.* Undoped Vacuum Annealed In_2O_3 Thin Films as a Transparent Conducting. — Appl. Phys. Lett., 2009, **95**, 192105.
24. *Белышева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В., Иким М.И., Матюк В.М., Сарвадий С.Ю., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р.* Структура и физико-химические свойства наноструктурированных пленок оксидов металлов — чувствительного слоя газовых сенсоров. — Химическая физика, 2015, **34**, № 9.
25. *Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М.* Статистическая физика, т. 5. — М.: Наука, 1995. — 606 с.
26. *Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория, т. 3. — М.: ГИФМЛ, 1963. — 702 с.
27. *Thomas L.H.* The Calculation of Atomic Fields. — Proc. Cambridge Phil. Soc., 1927, **23**, 542.
28. *Fermi E.* Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell' Atomo. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927, **6**, 602.
29. *Шилов Г.Е.* Математический анализ. Специальный курс. — М.: Физ.-мат. литература, 1960. — 388 с.
30. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. — New York: Dover Publications, 1972. — 1050 p.

31. *Годунов С.К., Рябенький В.С.* Разностные схемы. — М.: Наука, 1977. — 439 с.
32. *Мейлихов Е.З.* Высокотемпературная проводимость гранулированных металлов. — ЖЭТФ, 2001, **120**, 712.
33. *Козуб В.И., Кожевин В.М., Явнин Д.А., Гуревич С.А.* Транспорт электронов в монодисперсных наноструктурах металлов. — Письма ЖЭТФ, 2005, **81**, 287.
34. *Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И.* Проводимость композитов, содержащих ферромагнитные наночастицы. Роль магнитного поля. — ЖЭТФ, 2010, **138**, 1144.
35. *Tamm I.E.* Auf die Möglichkeit der Bindungszustände der Elektronen auf der Oberfläche der Kristall. — Phys. Zs. Sowjet, 1932, **1**, 733.
36. *Дэвисон С., Левин Дж.* — Поверхностные (таммовские) состояния. — М.: Мир, 1973. — 232 с.
37. *Mayergoyz I.D., Fredkin D.R., Zhang Z.* Electrostatic (Plasmon) Resonances in Nanoparticles. — Phys. Rev. B, 2005, **72**, 155412.
38. *Faucheaux J.A., Stanton A.L.D., and Jain P.K.* Plasmon Resonances of Semiconductor Nanocrystals: Physical Principles and New Opportunities. — J. Phys. Chem. Lett. 2014, **5**, 976—985.
39. *Garcia G., Buonsanti R., Runnerstrom E.L., Mendelsberg R.J., Llordes A., Anders A., Richardson T.J., Milliron D.J.* Dynamically Modulating the Surface Plasmon Resonance of Doped Semiconductor Nanocrystals. — Nano Lett. 2011, **11**, 4415—4420.
40. *Achermann M.* Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures. — J. Phys. Chem. Lett. 2010, **1**, 2837—2843.
41. *Shalaev V.M., Douketis C., Haslett T., Stuckless T., Moskovits M.* Two-Photon Electron Emission from Smooth and Rough Metal Films in the Threshold Region. — Phys. Rev. B, 1996, **53**, 11193—11206.
42. *Link S., Beeby A., FitzGerald S., El-Sayed M.A., Schaaff T.G., Whetten R.L.* Visible to Infrared Luminescence from a 28-Atom Gold Cluster. — J. Phys. Chem. B, 2002, **106**, 3410—3415.

ГЛАВА 2

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С ПРИСАДКОЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бочаров Г.С.[1], *Елецкий А.В.*[1], *Книжник А.А.*[2,3], *Потапкин Б.В.*[2,3]
[1] Научно-исследовательский университет МЭИ
[2] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
[3] ООО «Кинтехлаб»

Полимерные материалы благодаря своим хорошим механическим характеристикам, высокой пластичности и относительно низкой стоимости находят применение во многих технологических процессах и инженерных системах. Один из распространенных подходов к улучшению характеристик таких материалов связан с использованием присадок. В частности, добавление в полимерную матрицу углеродных нанотрубок (УНТ) придает полученному материалу новые свойства, обусловленные уникальными характеристиками УНТ. Модуль Юнга однослойной нанотрубки достигает значений порядка терапаскаль [1], что является рекордным значением для всех известных материалов. Это открывает возможность создания композитных материалов на основе полимеров с присадкой УНТ, обладающих улучшенными механическими характеристиками.

Основная трудность, стоящая на пути решения указанной проблемы, связана с необходимостью обеспечения хорошего механического сопряжения между поверхностью нанотрубок и материалом матрицы. При отсутствии такого сопряжения нанотрубки ведут себя в композите подобно волосу в пироге, свободно перемещаясь внутри матрицы при наложении нагрузки. В этом случае введение нанотрубок не увеличивает, а скорее уменьшает механическую прочность композита. Для преодоления данной проблемы необходимо обеспечить химическую связь между поверхностью УНТ и материалом матрицы, что требует поверхностной функционализации нанотрубок. На решение этой задачи направлены усилия десятков лабораторий мира.

Наряду с выдающимися механическими характеристиками, УНТ обладают хорошей электропроводностью, поэтому их введение в полимерную ма-

трицу придает композитному материалу проводящие свойства. Это значительно расширяет круг возможных применений композитных материалов и привлекает к изучению электрических свойств таких материалов множество исследователей. На возрастающий интерес со стороны научного сообщества к исследованиям композитных материалов с присадкой УНТ указывает тот факт, что ежегодное число публикаций на эту тему возрастает на десятки процентов, превысив в 2014 г. значение 2500.

Удельная электрическая проводимость УНТ достигает значений порядка 10^6 См/м [2, 3], что на 15—20 порядков величины превышает значения, типичные для большинства полимерных материалов [4]. При таком огромном различии проводимостей достаточно уже небольшого количества присадки УНТ, для того чтобы полимер стал проводящим. Одно из преимуществ использования УНТ в качестве электропроводящей присадки к композитным материалам связано с высоким аспектным отношением (АО, отношение длины к диаметру) этих объектов. Благодаря этому свойству УНТ добавление к полимерной матрице нанотрубок в количестве на уровне 0.1 % вызывает повышение электропроводности полученного композита на 8—10 порядков величины и переводит материал из класса изоляторов в разряд проводников.

При этом проявляется перколяционный характер проводимости материала, согласно которому при малом содержании проводящей присадки перенос заряда осуществляется по небольшому количеству проводящих каналов, образующихся при контакте частиц присадки. Порог перколяции, условно определяемый как содержание присадки, при котором материал становится проводящим, зависит от таких факторов, как структура частиц присадки, тип полимерного материала, а также от АО и степени упорядочения частиц присадки в композите. Зависимость порога перколяции от АО частиц присадки особенно существенна в случае, когда в качестве присадки используются УНТ, для которых величина АО может достигать значений 10^3—10^4. При этом положение порога перколяции обратно пропорционально величине АО [5] и может находиться в пределах 0.01—0.1 %. Это важное обстоятельство привлекает интерес исследователей к проблеме разработки проводящих композиционных материалов на полимерной основе с присадкой УНТ.

Наряду с АО, важным фактором, определяющим проводящие свойства таких материалов, является характер контакта между соседними нанотрубками, а также между нанотрубкой и полимерной матрицей. Указанные свойства являются предметом активных экспериментальных и теоретических исследований, проводимых в последние годы. В настоящей главе представлено краткое рассмотрение подходов, применяемых в этих исследованиях, и анализ полученных при этом результатов.

2.1. Экспериментальные исследования электропроводности композитов с присадкой УНТ

В данной части обсуждаются подходы к экспериментальному исследованию проводимости полимерных композитов с присадкой УНТ и анализируются основные особенности полученных при этом результатов. Особое внимание уделяется особенностям перколяционного поведения проводимости композитов при малых превышениях содержания проводящей присадки над пороговым значением. В частности, обсуждается характер зависимости проводимости композита от содержания присадки вблизи порога. Кроме того, предметом обсуждения является зависимость положения перколяционного порога от АО частиц присадки.

Первые эксперименты

Перколяционная проводимость композиционных материалов, состоящих из непроводящей матрицы с добавлением проводящей компоненты, детально исследовалась многими авторами (см., например, обзорные работы [5—9]). Интерес к исследованию проводимости композитных материалов на основе полимера с присадкой УНТ был стимулирован работой [10], где впервые был продемонстрирован перколяционный характер переноса заряда в подобном материале. В качестве полимерной матрицы в этой работе использовался поли-р-фенилевинилен-ко-2,5-диоктокси-*m*-фениленвинилен (PMPV).

УНТ были синтезированы стандартным электродуговым методом. Образцы композита с различным содержанием УНТ заливались толуолом и подвергались ультразвуковой обработке. Затем полученная смесь выдерживалась в течение трех суток до выпадения сажи в осадок. Для проведения электрических измерений пленка композита толщиной несколько сот нанометров и поперечником 4 мм^2 наносилась на платиновый электрод, напыленный на стеклянную подложку. Второй платиновый электрод напылялся поверх пленки. Для улучшения контакта электроды покрывались проводящей краской. Измерения электропроводности пленок проводились с помощью стандартного двухконтактного метода.

Как следует из проведенных измерений, присадка УНТ увеличивает проводимость композита от исходного значения ~2×10^{-10} См/м на десять порядков. При этом наиболее резкий рост проводимости (на восемь порядков, от 10^{-9} до 10^{-1} См/м) наблюдается при изменении содержания УНТ от 7 до 11 %. Дальнейший рост количества присадки сопровождается относительно плав-

ным увеличением проводимости композита, которая достигает значения 3 См/м при содержании УНТ 36 %. Наблюдаемая зависимость проводимости композита от содержания присадки соответствует перколяционному поведению системы. При этом обработка полученных зависимостей проводимости от содержания УНТ присадки на основании стандартных теоретических подходов позволила определить положение перколяционного порога $p_c = 8.4$ %.

Столь высокое положение перколяционного порога может быть обусловлено весьма низким содержанием нанотрубок (на уровне нескольких процентов) в материале, полученном в результате электротермического распыления графита. Эффективное (среднее по объему материала) значение концентрации носителей, полученное в результате обработки экспериментальных данных, оказалась в диапазоне 10^{11}—10^{12} см$^{-3}$ в области изменения концентрации присадки ниже перколяционного порога и ~10^{17} см$^{-3}$ при концентрациях присадки выше перколяционного порога.

Анализ экспериментальных данных по перколяционной проводимости

Последующие исследования (см., например, работы, цитированные в обзорах [11—13]) показали, что электрические свойства композитов на основе полимеров с присадкой УНТ существенно зависят не только от сорта полимера, типа и геометрии нанотрубок (однослойные, многослойные, АО), но также от процедуры приготовления композита. Это связано с высокой чувствительностью электрических характеристик подобных материалов к степени однородности распределения УНТ внутри полимерной матрицы, которая особенно ярко выражена в области перколяционного порога. Неоднородность распределения нанотрубок внутри полимера приводит к значительному разбросу в значениях удельной проводимости композита, а также в значениях положения перколяционного порога проводимости.

Анализ показывает, что наряду с перечисленными выше физическими причинами, приводящими к снижению проводимости полимерных композитов с присадкой УНТ, существенное влияние на проводимость оказывает несовершенство контактов между нанотрубками, составляющими перколяционную цепь. Как правило, результаты измерений проводимости композитов в области перколяционного порога оказываются на несколько порядков ниже результатов соответствующих модельных расчетов подобных систем (например, [14]). Причиной такого несоответствия является тот факт, что нанотрубки, составляющие перколяционную цепь, часто находятся не в прямом контакте, а на некотором расстоянии друг от друга, так что перенос заряда в цепи происходит в результате туннелирования электронов от одной нанотрубки к

другой. Наряду с этим возможно проникновение в область контакта между нанотрубками молекул полимера, наличие которых препятствует сближению нанотрубок и ограничивает снизу величину контактного сопротивления [15, 16].

Зависимость проводимости нанокомпозита σ_{dc} в окрестности перколяционного порога в условиях постоянного тока от объемного содержания проводящей присадки p дается соотношением, которое следует из статистической теории перколяции [5—9]:

$$\sigma_{dc}(p) = \sigma_o(p - p_c)^t. \quad (1)$$

Здесь p_c — положение перколяционного порога, представляющее собой концентрацию присадки, при превышении которой композит становится проводящим. Согласно выводам статистической теории перколяции [5—9], значение показателя степени $t = 8.4 \pm 0.4$, вне зависимости от физической природы и геометрии частиц проводящей присадки. Существенное отличие показателя t от указанного значения $t \approx 2.0$, наблюдаемое в некоторых экспериментах, указывает на более сложный характер перколяционной проводимости композита.

Типичные зависимости проводимости нанокомпозита от объемного содержания проводящей присадки показаны на рис. 2.1. Эти зависимости получены для нанокомпозита на основе эпоксидной смолы с присадкой углеродных нановолокон [24] и на основе полиамида PA-6с присадкой многослойных УНТ, синтезированных методом химического осаждения паров (CVD) [17]. Обработка указанных зависимостей, представленных в логарифмиче-

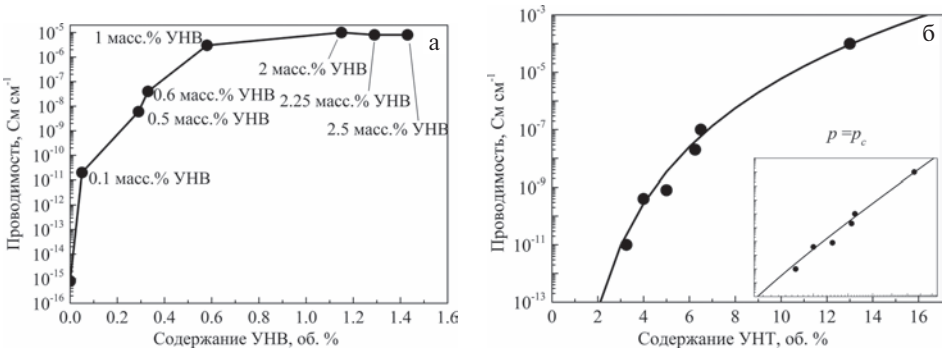


Рис. 2.1. Зависимости проводимости нанокомпозитов на основе полимеров от объемного содержания проводящей присадки: а) эпоксидная смола с присадкой углеродных нановолокон [24]; б) полимер полиамид PA-6 с присадкой многослойных УНТ [17]. На вставке зависимость показана в логарифмическом масштабе

ском масштабе, позволила определить значения показателя степени $t = 1.83$ (рис. 2.1а) и $t = 8.4 \pm 0.4$ (рис. 2.1б). Как видно, в первом случае [24] значение показателя степени t практически совпадает с результатом статистической теории перколяции [5—9], согласно которой $t \approx 2$. Однако в случае измерений [17] значение данного параметра, восстановленное на основании измеренной зависимости рис. 2.1б, составило $t = 8.4 \pm 0.4$, которое существенно отличается от величины, соответствующей выводам статистической теории перколяции.

Подобное отличие было отмечено также в некоторых других работах ($t = 8$ для композита полиэтилен/полиоксиметилен с присадкой частиц железа [18] и $t = 6.27$ для композита полиэтилен-графит [19]). Отмеченное отклонение показателя зависимости (1) от значения $t \approx 2.0$, присущего большинству материалов с перколяционным механизмом проводимости, указывает на более сложный характер переноса заряда в указанных композитах. В частности, как уже отмечалось выше, при отсутствии непосредственного электрического контакта между проводящими частицами присадки электропроводность может осуществляться за счет туннельных переходов носителей заряда от одной частицы к другой. В этом случае в силу значительного разброса расстояний между частицами выражение (1) теряет свой универсальный характер, и величина параметра t уже не является однозначной характеристикой данного композитного материала.

На отсутствие электрического контакта между УНТ в композитном материале (PA6)/(MWCNT) указывает отмеченное в работе [15] явление формирования тонкого слоя полимера, окружающего нанотрубку. Тем самым из результатов экспериментов [15, 17] следует необходимость развития перколяционной модели с учетом возможного туннелирования электронов от одной частицы к другой. Проблема описания перколяционной проводимости композитов при отсутствии непосредственного контакта между проводящими частицами обсуждается в последующих разделах статьи.

Как видно из представленных на рис. 2.1 зависимостей, в окрестности перколяционного порога наблюдается чрезвычайно резкий рост проводимости материала с ростом содержания проводящей присадки. Так, введение присадки углеродных нановолокон на уровне 0.1 % (масс.) приводит к возрастанию проводимости композита на четыре порядка, что является характерным признаком перколяционного перехода. При достижении массового содержания присадки 1 % величина проводимости композита на 10 порядков превышает соответствующее значение для чистого полимера. Дальнейшее увеличение содержания присадки практически не вызывает изменения проводимости, что указывает на формирование разветвленной проводящей сети.

Подобная особенность является характерным признаком перколяционного поведения композитного материала.

Следует иметь в виду, что содержание УНТ в полимере является основным параметром, характеризующим композит. Используется два различных определения этого параметра (объемное p и массовое содержание Ф). В силу различия плотностей полимера ($\rho \sim 1.2$—1.5 г/см^3) и УНТ ($\rho \sim 2.2$—2.3 г/см^3) значения этих параметров различаются примерно в полтора раза ($\Phi \approx 1.5\rho$).

Детальное исследование электрических характеристик полимерного композита на основе эпоксидной смолы RTM 6 с присадкой УНТ различного типа выполнено авторами работы [14]. Параметры нанотрубок, используемых в этом исследовании, приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Геометрические параметры УНТ, используемых в качестве присадки к полимеру на основе эпоксидной смолы RTM 6 [14]. В таблице указаны минимальные (мин.) и максимальные (макс.) значения длины и диаметра УНТ, определяемые на основании показаний электронного микроскопа

Материал	Длина L, нм	Внешний диаметр D, нм	L/D
Arkema MWCNT	Макс. 10000 Мин. 100	Макс. 20 Мин. 10	Макс. 1000 Мин. 6
IndustrialMWCNT	Макс. 30000 Мин. 10000	Макс. 30 Мин. 10	Макс. 30000 Мин. 330
MWCNT «Cheaptubes»	Макс.50000 Мин. 10000	Макс. 15 Мин. 8	Макс. 6000 Мин. 660
MWCNTфункционализированныеNH_2	Макс. 30000 Мин. 5000	Макс.18 Мин. 13	Макс. 2300 Мин. 270
SWCNT	Макс. 30000 Мин. 5000	Макс. 4 Мин. 1	Макс. 30000 Мин. 1250

Отметим значительный разброс параметров нанотрубок, используемых в качестве присадки к нанокомпозитам. Результаты измерений электропроводности образцов нанокомпозитов с присадкой УНТ различного типа представлены на рис. 2.2. Как видно, резкий скачок электропроводности нанокомпозитов с присадкой многослойных УНТ (MWCNT) наблюдается при увеличении содержания присадки от 0.75 до 1 масс.%. В силу соотношения (2а), которое будет обсуждаться ниже, такое положение перколяционного порога соответствует среднему АО нанотрубок $\langle L/D \rangle \approx 70$.

Представленные на рис. 2.2 экспериментальные результаты по электрической проводимости матричного нанокомпозита были проанализированы с помощью статистической модели Монте-Карло. Размер ячейки для модели-

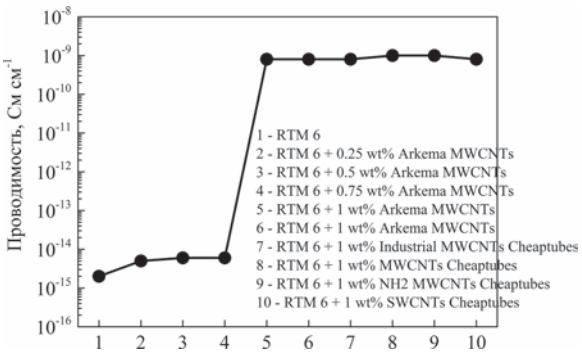


Рис. 2.2. Электропроводность нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы RTM 6, измеренная при различном содержании присадки УНТ различного типа [14]

рования был взят в семь раз больше средней длины нанотрубок и для статистического усреднения расчеты повторялись 100 раз для каждой концентрации нанотрубок. Контактное сопротивление было оценено из атомистических расчетов вероятности туннелирования электрона между нанотрубками.

Для этого мы рассмотрели модельные структуры контактов между нанотрубками, включая параллельные и перпендикулярные УНТ с хиральностью (5.5) и (8.0), находящихся на ван-дер-Ваальсовом расстоянии 3.4 Å. Вычисленные контактные сопротивления для этих модельных структур составляли 1—100 МОм в зависимости от ориентации и хиральности нанотрубок. Поэтому мы взяли значение контактного сопротивления, равное 100 МОм, как верхнюю оценку прямого контактного сопротивления между нанотрубками.

С целью установления влияния статистического разброса значений АО УНТ на положение перколяционного порога в расчетах предполагалось, что нанотрубки имеют одинаковый диаметр $D = 5$ нм, а распределение УНТ по длине описывается гауссовской функцией со средним значением 350 нм и среднеквадратичным отклонением $\sigma = 30$ нм и $\sigma = 100$ нм. Результаты расчетов электропроводности нанокомпозита как функции содержания УНТ приведены на рис. 2.3. Видно, что проводимость нанокомпозита имеет пороговый характер с порогом в интервале 0.7—0.8 об.%. Этот результат слабо зависит от параметров статистического распределения АО нанотрубок и находится в хорошем согласии с экспериментальным значением порога около 0.75 %. Представленные на рис. 6.3 зависимости проводимости нанокомпозита от содержания УНТ выше порога перколяции хорошо аппроксимируются выражением (1), в котором значение показателя степени $t = 3.5 \pm 0.5$ несколько превышает результат $t \approx 2.0$ статистической теории перколяции [5—9].

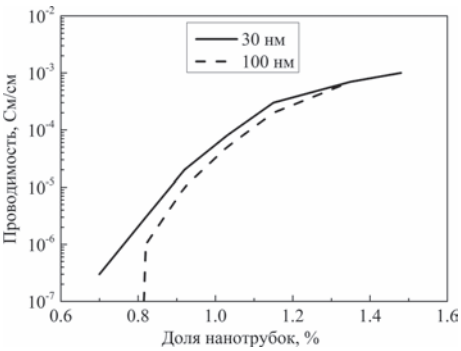


Рис. 2.3. Зависимость проводимости нанокомпозита от содержания УНТ со средним АО (радиус УНТ 2.5 нм и длина 350 нм) для стандартного отклонения длины нанотрубок σ = 30 нм (сплошная линия) и σ = 100 нм (пунктирная линия) [14]

Сравнение данных, представленных на рис. 2.2 и 2.3, показывает, что рассчитанные значения проводимости нанокомпозита приблизительно на четыре порядка выше экспериментальных значений. Такое большое отклонение может быть объяснено образованием тонкого полимерного слоя между нанотрубками в точке контакта, который увеличивает расстояние между нанотрубками. На основе полуклассической модели туннелирования можно определить требуемое для объяснения экспериментальных данных расстояние между нанотрубками — оно составляет около 10 Å.

Анализ многочисленных экспериментальных данных, относящихся к перколяционной проводимости полимерных композитов с присадкой УНТ и приведенных, в частности, в обзорах [11—13], позволяет сделать следующие заключения о характере этого явления.

1. Значения перколяционного порога и максимальной проводимости весьма чувствительны к методу обработки УНТ, а также к условиям приготовления композитного материала. Более того, значения перколяционного порога образцов композита и их максимальной проводимости, полученные в разных лабораториях при использовании одного и того же метода синтеза, могут существенно отличаться друг от друга.
2. Перколяционный порог p_c композита зависит от АО УНТ $\eta = L/D$ (здесь L — длина нанотрубки, D — ее диаметр). При однородном заполнении полимерной матрицы нанотрубками эта зависимость имеет вид $p_c \sim 1/\eta$ [5], что соответствует механизму статистической перколяции. При этом влияние структуры УНТ на перколяционные характеристики композита проявляется в меньшей степени, чем влияние типа полимера и метода диспергирования УНТ.
3. Добавление в полимерную матрицу неспутанных многослойных УНТ приводит к значительно (примерно в 50 раз) более высокой проводимости композита, чем введение того же количества спутанных нанотрубок.

4. Для данного типа полимерной матрицы положение перколяционного порога характеризуется возрастающей зависимостью от максимального значения проводимости.
5. В случае если значения проводимости композита ниже, чем это дается выражением $\sigma = 500\ p^{2.7}$ См/м (p — массовое содержание УНТ), то основной механизм проводимости связан с туннельным проникновением электронов через барьер, образуемый полимерным материалом в промежутке между нанотрубками.
6. Результаты экспериментов с высоким значением перколяционного порога $p_c \sim 1$ % указывают на неоднородное распределение УНТ в композите, в то время как более низкие значения p_c указывают на кластеризацию однородно диспергированных нанотрубок (кинетическая перколяция).
7. Значение показателя степени t в выражении (1), описывающем перколяционное поведение композита, не зависит от геометрических характеристик УНТ и других параметров, характеризующих композит.

Зависимость перколяционного порога от АО

Интуитивно ясно, что в композите на основе непроводящего полимера, содержащем присадку проводящих частиц протяженной структуры, положение перколяционного порога зависит от величины АО (отношения длины L к диаметру D) таких частиц. В самом деле, если длина проводящей частицы составляет порядка поперечного размера образца, уже одной такой частицы может быть достаточно для того, чтобы сделать образец проводящим.

Этот вывод подтверждается результатами анализа [20—21], выполненного на основании классической перколяционной теории. Согласно выводам указанных работ, значение перколяционного порога в композитном материале с присадкой, представляющей собой частицы с большим АО $L/d \gg 1$, имеет вид:

$$\Phi_c = 1 - \exp\left(-\frac{1{,}4(\pi/4)D^2L + (\pi/6)D^3}{\left((4\pi/3)D^3 + 2\pi D^2L + (\pi/2)DL^2\right)}\right). \qquad (2)$$

Как видно, при условии большого АО $L/D \gg 1$ показатель экспоненты в (2) много меньше единицы, что позволяет представить данное выражение в существенно более простой форме:

$$(L/D)\Phi_c \approx 0.7. \qquad (2a)$$

Из этого соотношения следует обратно пропорциональная зависимость положения перколяционного порога от АО проводящих частиц, отмечав-

шаяся выше [6]. Такая зависимость определяет преимущества использования УНТ в качестве проводящей присадки к композитам на основе полимеров.

Выражение (2) позволяет использовать результаты измерения положения перколяционного порога для проводимости композита с целью оценки АО нанотрубок. Так, наблюдаемое в условиях экспериментов [15, 17] значение $p_c = 1.7$ об.% соответствует, согласно соотношению (2), АО нанотрубок $L/D \approx 40$. Это существенно ниже исходного значения $L/D \sim 1000$, оцениваемого на основании наблюдений с помощью туннельного электронного микроскопа (ТЕМ). Можно предположить, что такое несоответствие обусловлено уменьшением АО частиц в процессе приготовления образцов. В качестве возможной причины подобного уменьшения можно рассматривать либо объединение УНТ в жгуты, приводящее к увеличению эффективного диаметра проводящих частиц, либо укорачивание УНТ.

Авторы [15, 17], учитывая результаты наблюдения образцов с помощью ТЕМ, склонны принимать во внимание последнюю причину. Действительно, ТЕМ наблюдения указывают на присутствие в образце УНТ длиной $L \approx 500$ нм, которые не наблюдались в исходном образце. Тем самым оказывается, что использованная процедура приготовления образцов композитов, основанная на формовке под давлением, сопровождается примерно 20-кратным сокращением длины нанотрубок, что приводит к получению композитного материала с относительно высоким значением перколяционного порога $p_c = 1.7$ об.%.

Перколяционная проводимость в переменном поле

По мере увеличения частоты изменения электрического поля снижается роль перколяционных контактов в осуществлении переноса заряда. Это связано с увеличением вклада реактивной составляющей в перенос заряда. Проводящие частицы, внедренные в композитный материал, играют роль обкладок конденсатора, которые в переменном поле периодически заряжаются и разряжаются, вызывая эффект переноса заряда. Указанные эффекты нашли свое отражение в результатах экспериментов, выполненных различными авторами.

В работах [15, 17] приведены результаты детальных исследований электрических характеристик полиамида 6 (PA6) с добавлением многослойных УНТ. В качестве исходного материала использовались таблетки PA6 с присадкой 20 масс.% УНТ. Диаметр многослойных нанотрубок (МСУНТ) D составлял примерно 10 нм, а длина L превышала 10 мкм, что соответствует АО $L/D \sim 1000$. Для приготовления образцов с меньшим содержанием УНТ ис-

ходные образцы расплавлялись и перемешивались с желаемым количеством расплава того же полимера PA6. Полученная вязкая жидкость разливалась в формы под давлением. Образцы (PA6)/(МСУНТ), предназначенные для исследования проводимости, представляли собой пластинки толщиной около 0.5 мм.

Электрические характеристики образцов исследовались методом диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС), в соответствии с которым исследуемый образец с напыленными золотыми электродами помещался между пластинами конденсатора и подвергался воздействию переменного электрического поля с частотой, варьируемой в диапазоне 10^{-2}—10^{6} Гц. Это позволяло измерить комплексное электрическое сопротивление образца $Z^* = Z' - iZ''$, на основании чего получалась частотная зависимость комплексной диэлектрической восприимчивости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, в соответствии с известным выражением

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0}. \tag{3}$$

Здесь $\omega = 2\pi f$ — угловая частота изменения электрического поля, f — круговая частота, C_0 — эквивалентная емкость свободного пространства. Проводимость образца в переменном поле σ' стандартным образом выражается через мнимую часть комплексной диэлектрической восприимчивости $\varepsilon''(\omega)$:

$$\sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega), \tag{4}$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая восприимчивость свободного пространства. Наряду с понятиями комплексной проводимости и диэлектрической восприимчивости, используется понятие электрического модуля (M^*), который выражается через ε^*:

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \tag{5}$$

Результаты измерений электрических характеристик композитов PA/MWCNT различного состава в переменном поле показаны на рис. 2.4 [15, 17]. Область частот, где проводимость не зависит от частоты, соответствует значению проводимости при постоянном поле. Обычно частотная зависимость проводимости материала представляется в виде

$$\sigma'(\omega) = \sigma(0) + \sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s, \tag{6}$$

где σ_{dc} — проводимость материала при постоянном поле, A и s — эмпирические параметры.

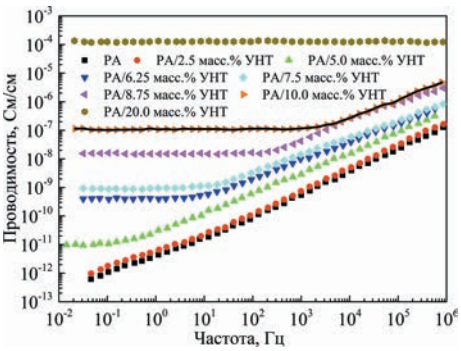


Рис. 2.4. Частотные зависимости проводимости композита на основе полиамида (PA) с присадкой УНТ [15, 17]; сплошной линией показана зависимость (6), восстановленная для образца PA/10.0 масс.% УНТ

В табл. 2.2 приведены параметры соотношения (6), полученные на основании обработки данных рис. 2.4. Здесь критическая частота f_c соответствует точке перехода проводимости от постоянного значения к возрастающей частотной зависимости. Как видно из данных, представленных на рисунке и в таблице, с ростом содержания УНТ в образце возрастает как абсолютное значение проводимости, так и значение частоты f_c, при котором наблюдается переход от постоянного значения проводимости к частотно зависящему значению.

Таблица 2.2. Значения проводимости σ_{dc}, критической частоты f_c и показателя степени s, восстановленные в соответствии с выражением (6) на основании измерений для образцов (PA6)/(MWCNT) различного состава [15, 17]

Образец	σ_{dc}, См/м	f_c, Гц	s
PA/5 % (масс.) УНТ	9.69×10^{-10}	0.42	0.73
PA/6,25 % (масс.) УНТ	4.16×10^{-8}	16.52	0.68
PA/7,5 % (масс.) УНТ	9.42×10^{-8}	38.87	0.68
PA/8,75 % (масс.) УНТ	1.53×10^{-6}	412.95	0.68
PA/10,0 % (масс.) УНТ	1.1×10^{-5}	3519.00	0.68
PA/20,0 % (масс.) УНТ	1.34×10^{-4}	—	—

Согласно классической перколяционной модели [22, 23], зависимость критической частоты f_c, при превышении содержания проводящей присадки в композитном материале описывается выражением, аналогичным приведенному выше соотношению (1), описывающему перколяционное поведение электрической проводимости:

$$f_c(p) \sim (p - p_c)^{\nu}. \quad (7)$$

Здесь ν — показатель степени, значение которого, в соответствии с классической теорией перколяции [23], составляет 3.1. На рис. 2.5 представлено

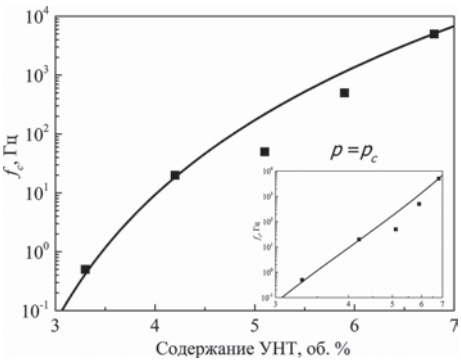


Рис. 2.5. Зависимость критической частоты f_c от объемного содержания УНТ (p) [15, 17]. На вставке эта зависимость дана в относительных единицах p/p_c. Прямая линия соответствует выражению (6) с параметрами $\nu = 8.0$ и $p_c = 1.7$ об.%, полученными из условий наилучшего соответствия экспериментальных данных и зависимости (7)

сравнение результатов эксперимента [15, 17] с аналитической зависимостью (7), которая наилучшим образом соответствует экспериментальным данным при значениях параметров $\nu = 8.0 \pm 0.4$ и $p_c = 1.7 \pm 0.1$ об.%. Как видно, и в этом случае величина показателя степени ν существенно отличается от значения, которое следует из классической перколяционной теории, что также указывает на более сложный механизм перколяционной проводимости, включающий возможное туннелирование электронов.

Наряду с УНТ, в качестве присадки к полимерным материалам применяются также углеродные нановолокна (УНВ), структура которых несколько отличается от структуры УНТ. Однако эти два типа объектов аналогичны в отношении таких физических характеристик, как теплопроводность, электропроводность, химическая и термическая стабильность и др. Поведение композитов на основе эпоксидной смолы с присадкой УНВ под воздействием переменного электрического поля исследовалось в работе [24]. УНВ диаметром от 100 до 200 нм и длиной от 30 до 100 мкм подвергались термообработке при температуре до 3000 °C. С целью удаления примесей образцы УНВ в течение пяти дней выдерживались в дихлорметане (CH_2Cl_2) при 35 °C, после чего промывались в деионизованной воде и вторично в течение 24 часов обрабатывались в CH_2Cl_2. После просушивания образцы УНВ хранились в условиях, исключающих попадание влаги.

С целью приготовления образцов желаемого состава суспензия УНВ в диметилацетамиде (DMAc) в течение часа подвергалась ультразвуковой обработке и механическому перемешиванию, после чего в нее вводилась эпоксидная смола, и смесь вновь подвергалась ультразвуковой обработке и механическому перемешиванию в течение 3 часов. Затем раствор в течение суток выдерживался в условиях вакуума при 80 °C с целью удаления DMAc. Полученный жидкий материал разливался в различные формы для дальнейших исследований, перед проведением которых осуществлялась термическая обра-

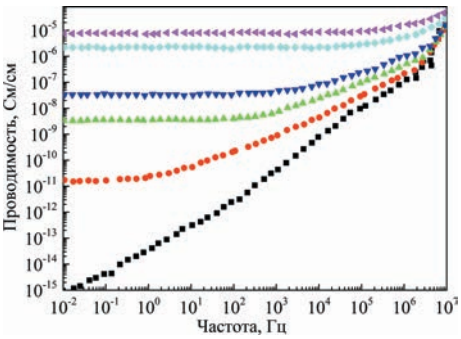


Рис. 2.6. Частотные зависимости проводимости композитов различного состава на основе эпоксидной смолы с присадкой УНВ: ■ – чистая смола; • — 0.1 % УНВ; ▲ — 0.5% УНВ; ▼ — 0.6% УНВ; ◆ — 1% УНВ; ◄ — 2% УНВ [24]

ботка образцов в течение 2 часов при 125 °C и в течение последующих 2 часов при 177 °C. Содержание УНВ в образцах варьировалось от 0 до 2 масс.%.

Измерения проводимости и диэлектрической постоянной образцов композита проводились в диапазоне частот 10^{-2}—10^{7} Гц. Для обеспечения хорошего контакта образцы размером 1.5×1.5 см^2 с двух сторон покрывались тонким слоем серебра (100 нм) с использованием метода электрического напыления. Серебряные электроды имели форму круга диаметром 0.5 см. Каждая точка является результатам усреднения данных, полученных для 3—4 образцов. При каждом значении частоты измерялась емкость образца (C_p), на основании чего определялось значение диэлектрической постоянной в соответствии с тривиальным выражением $\varepsilon = C_p d/(A\varepsilon_0)$, в котором $d \sim 0.5$ мм — толщина образца, A — площадь электрода и $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м — диэлектрическая восприимчивость вакуума.

На рис. 2.6 показана частотная зависимость электропроводности композитов на основе эпоксидной смолы с различным содержанием УНВ [24]. Как видно, для чистого полимера без присадки указанная зависимость имеет линейный характер, что является типичным для непроводящих материалов. Для композитов с присадкой УНВ проводимость не зависит от частоты в области низких частот, однако возрастает с частотой при превышении критического значения частоты. Рост этого критического значения по мере увеличения содержания УНВ присадки является типичным для поведения реактивного сопротивления в переменном электрическом поле.

2.2. Моделирование перколяционной проводимости композитов с присадкой УНТ

Хотя основным источником информации об электрических характеристиках и перколяционном поведении композитов с присадкой УНТ служит эксперимент, многие вопросы, возникающие при исследовании этой проблемы,

трудно прояснить чисто экспериментальным путем. Это связано с трудностями экспериментального определения геометрии нанотрубок, их степени дефектности, степени ориентационного упорядочения, степени однородности распределения присадки по объему полимерной матрицы, характера контакта и т. п. Более целесообразным представляется искать ответы на указанные вопросы на основании численного моделирования, результаты которого определяют дальнейшее развитие экспериментальных исследований и технических разработок.

Для описания перколяционного поведения гетерогенных систем, к которым относятся также композиты на основе полимеров с присадкой УНТ, развита теория перколяции [5—9], основанная на представлениях статистической физики. Указанная теория носит общий характер, и ее результатом являются аналитические выражения типа (1), связывающие значения проводимости системы со степенью отклонения от перколяционного порога. Однако выводов и результатов классической теории перколяции недостаточно для детального описания поведения композитов с присадкой УНТ. Эта теория изначально не учитывает такие факторы, как возможная агрегация, изогнутая, а зачастую волнистая структура нанотрубок, разброс в проводимостях УНТ, обусловленный естественным разбросом их диаметра и (в случае однослойных УНТ) хиральности. Кроме того, теория не учитывает многообразие контактных явлений, которые усложняются возможным образованием тонкого полимерного слоя между соседними нанотрубками в полимере.

Учет всех этих и некоторых других факторов может быть произведен в рамках современных вычислительных подходов, основанных на методах молекулярной динамики и Монте-Карло. В настоящее время происходит активное развитие таких подходов применительно к описанию транспортных характеристик композитов с присадкой УНТ, и многие работы, опубликованные на эту тему, могут рассматриваться как первые шаги на пути построения адекватных моделей перколяции композитов с присадкой УНТ. Ниже представлен краткий обзор этих работ, сопровождаемый анализом возможных путей их дальнейшего развития. В частности, развита модель, в рамках которой демонстрируется неомический, нелинейных характер проводимости подобных нанокомпозитов в условиях перколяции, что связано с отмеченным выше обстоятельством, согласно которому основной вклад в сопротивление перколяционной цепи вносит сопротивление контактов между соседними нанотрубками, так что сопротивлением самих нанотрубок можно пренебречь.

Перколяционная модель проводимости нанокомпозитов

Среди ранних публикаций, посвященных моделированию проводимости композитов на основе полимеров с присадкой УНТ, заслуживает упоминания работа [25], где на основе идей классической перколяционной теории [10] развит трехмерный подход к моделированию проводимости полимерной матрицы с присадкой УНТ, в рамках которого сделана попытка учета тенденции нанотрубок к образованию агрегатов. С этой целью при расчете перколяционного поведения композитов искусственным образом вводилась возможность образования жгутов однослойных УНТ, содержащих 3, 7 и 19 индивидуальных нанотрубок. Наряду с этим, в работе [26] при моделировании композитов в рамках трехмерного подхода учитывалось возможное искривление структуры УНТ, а также разброс в значениях контактного сопротивления соседних УНТ, входящих в состав одного или соседних жгутов.

Серия работ [27, 28] посвящена моделированию перколяционного поведения композитов с присадкой УНТ с использованием метода Монте-Карло. Авторам этих работ удалось в рамках статистической перколяционной модели учесть влияние таких факторов, как АО УНТ, степень агрегации, структура и электрические характеристики индивидуальных УНТ, на значение перколяционного порога и характер зависимости перколяционной проводимости от содержания присадки. Нанотрубки рассматривались как мягкие цилиндры длиной L и диаметром D, которым (с целью упрощения расчетов) открыта возможность проникновения одной внутрь другой. Эти цилиндры случайным образом распределены по объему параллелограмма.

Рассматривается три типа контактов между соседними УНТ: совпадение координат концов (**a**); совпадение координаты конца одной из нанотрубок с координатами точки на наружной стенке второй УНТ (**b**) и совпадение координат точек на стенках обеих УНТ (**c**). При этом расчеты показывают, что при выбранных параметрах УНТ большинство контактов (95 %) соответствует случаю **b**, когда контактируют стенки соседних УНТ. Относительный вклад в перколяционную проводимость контактов типа **a** (через концы соседних УНТ) составляет 0.1—0.2 %, а вклад контактов типа **b** находится в пределах 4.8—4.9 %. Показано также, что относительная ошибка в расчетах, связанная с использованием предположения о возможности взаимного проникновения УНТ, пренебрежимо мала при малом содержании УНТ присадки.

Для исследования влияния нарушения прямолинейной структуры УНТ на перколяционное поведение композита были рассмотрены композиты с искривленными УНТ. Согласно развитому подходу, нанотрубка разбивается на 10 прямолинейных сегментов (колен), каждый из которых может быть изо-

гнут под некоторым углом θ по отношению к соседнему сегменту. Угол изгиба каждого из колен нанотрубки варьирует от 0 до θ_{max}. Наряду с этим, в расчетах исследовалось влияние неоднородности распределения УНТ по объему полимерной матрицы на перколяционное поведение композита. С этой целью искусственным образом в композит вводились агрегаты, параметры которых подчиняются нормальному распределению. Степень агрегации нанотрубок в композите характеризовалась одним параметром:

$$\delta = V_{agg}/V_{1/4}, \quad (8)$$

где V_{agg} — объем сферы, описанной вокруг агрегата и включающей в себя центры 95 % УНТ, а $V_{1/4}$ — четверть полного объема параллелограмма, содержащего композит. При этом однородному распределению УНТ в композите соответствует значение $\delta = 1$, а по мере увеличения степени агрегации значение параметра δ уменьшается. Процедура вычислений методом Монте-Карло включает в себя 100 независимых расчетов для каждого значения содержания УНТ с последующим усреднением результатов.

Влияние параметров УНТ на положение перколяционного порога

Описанный выше подход [27, 28] использовался для установления зависимости характера перколяционного поведения композитов от проводимости УНТ, их АО, степени искривления (θ_{max}), а также степени агрегации δ. Результаты расчетов, выполненных для различных значений указанных параметров, показаны на рис. 2.7.

Как следует из зависимостей, представленных на рис. 2.7a, b, величина электропроводности нанокомпозита пропорциональна электропроводности УНТ и их АО. Рост АО сопровождается снижением положения перколяционного порога. Так, проводимость на уровне 10 См/м достигается при объемном содержании УНТ с АО $L/D = 100$ и $L/D = 1000$ на уровне 1.3 и 0.3 % соответственно. Отсюда следует, что УНТ с более высоким АО более предпочтительны для использования в качестве присадки к проводящим композитам. При этом, как следует из данных рис. 2.7в, искривление УНТ ведет к умеренному снижению электропроводности. Более существенным представляется влияние агрегации УНТ (рис. 2.7г). По мере уменьшения параметра δ, соответствующего возрастанию степени агрегации, проводимость падает.

Вычисленные при различных значениях параметров зависимости проводимости композитов от содержания УНТ присадки обрабатывались на основе стандартной перколяционной формулы (1). Результаты обработки показывают, что для случая прямолинейных УНТ значение параметра *t*, входящего в

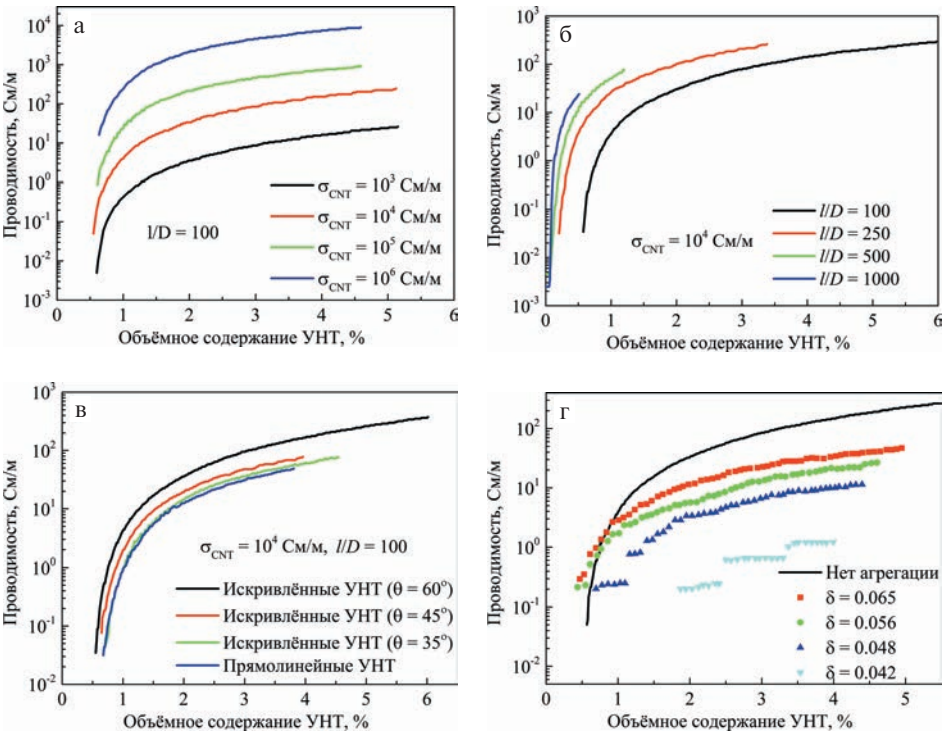


Рис. 2.7. Зависимости проводимости композитов от объемного содержания УНТ, вычисленные для различных значений электропроводности УНТ (а), АО УНТ (б), значения параметра θ_{max}, характеризующего степень изогнутости УНТ (в), и параметра δ, характеризующего степень их агрегации (г) [27, 28]

выражение (5), оказывается практически не зависящим ни от величины АО, ни от степени искривления УНТ и равным $t = 1.8 \pm 0.05$. С ростом степени агрегации УНТ значение параметра t плавно уменьшается.

Вычисленная зависимость положения перколяционного порога p_c от АО УНТ аппроксимируется степенным выражением $p_c = (L/D)^{-1.1\pm0.03}$. Эта формула применима для достаточно высоких АО $L/D > 20$ и находится в хорошем соответствии с аналитическим выражением (2). Результаты расчетов показывают также, что величина параметра σ_0, входящего в перколяционное выражение (1), зависит не только от проводимости УНТ, но также от их АО. С учетом этой зависимости перколяционная функция (1) представляется в виде

$$\sigma_{com} = \sigma_{CNT} 10^{0.85\{\log(L/D)-1\}} \{p - p_c\}^t. \quad (9)$$

При этом показатель степени $t = 1.8$, а положение перколяционного порога p_c зависит от АО согласно выражению $p_c = (L/D)^{-1.1}$.

Описанный выше подход применим для описания не только композитов с присадкой УНТ, но также и других композитов, например композитов с присадкой углеродных волокон. Это можно видеть из сравнения вычисленной на основании (9) зависимости проводимости композита с присадкой углеродных нановолокон с различным АО от содержания присадки с результатами измерений [29, 30].

Эксперименты показывают, что в некоторых случаях поверхность нанотрубок, находящихся внутри полимерной матрицы, покрывается тонким слоем полимера, который препятствует возникновению электрического контакта между соседними нанотрубками [31, 32]. В этом случае перенос заряда осуществляется в результате туннелирования электрона через слой полимера [33]. В силу резкой зависимости вероятности туннелирования от расстояния между нанотрубками, которое подчиняется статистическому распределению, учет этого эффекта усложняет перколяционную модель.

Кроме того, даже в отсутствие изолирующего слоя непосредственному контакту между соседними нанотрубками препятствует ван-дер-ваальсовское взаимодействие, в силу которого между поверхностями соседних УНТ поддерживается достаточно большое расстояние (≈0.34 нм). С целью установления влияния туннелирования на перколяционное поведение композитов с присадкой УНТ была разработана [34] трехмерная модель перколяции, модифицированная в последующих работах [35, 36]. Аналогичная задача учета туннелирования была поставлена авторами [37], которые, однако, использовали упрощающее предположение о возможности взаимного проникновения УНТ.

Для моделирования изогнутых УНТ использовался подход [34—36], описанный выше и применявшийся также в работах [27, 28]. Согласно этому подходу, нанотрубка разбивается на 10 сегментов, каждый из которых изогнут по отношению к соседнему сегменту на угол $0 < \theta < \theta_{max}$. Угол изгиба выбирается случайным образом. В отличие от ранее используемых подходов, авторы отказались от неоправданного предположения о взаимной проницаемости УНТ. Соседние нанотрубки разделены друг от друга расстоянием, определяемым потенциалом ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Минимальное расстояние d_v соответствует критическому расстоянию между нанотрубками, при котором возможно туннелирование электронов. Это расстояние зависит от свойств полимерной пленки, покрывающей поверхность нанотрубки.

В процессе моделирования нанотрубки последовательно по случайному закону вводятся в трехмерную кубическую ячейку размером L_{cell}. При этом вычисляется минимальное расстояние между вновь введенной и всеми ранее введенными нанотрубками. Если минимальное расстояние D_{min} меньше сум-

мы диаметра УНТ (D) и ван-дер-ваальсовского размера d_v, то введенная нанотрубка отбрасывается, и вместо нее в ячейку вводится новая.

Процесс повторяется до тех пор, пока кратчайшее расстояние между вновь введенной и всеми ранее введенными УНТ превышает значение D_{min}. Если кратчайшее расстояние между двумя УНТ меньше или равно максимальному значению $D_{max} = D + d_t$, при котором возможно туннелирование, то считается, что данная пара УНТ находится в электрическом контакте. Во всех направлениях вводятся периодические граничные условия. Вычисления показывают, что для хорошей сходимости результатов расчетов достаточно использовать ячейку с размерами $L_{cell}/L_{CNT} = 5$. Для каждой выбранной пары значений L_{CNT} и D проводилось 100 расчетов методом Монте-Карло, результаты которых затем усреднялись.

На первой стадии расчетов, предпринятых в работах [34—36] с целью верификации модели, рассматривалась сеть взаимопроникающих УНТ без учета туннелирования и ван-дер-ваальсовского взаимодействия между нанотрубками. Это соответствует условиям $D_{max} = D$ и $D_{min} = 0$, принятым в рассмотренной выше модели [27, 28]. Длина и диаметр УНТ принимались равными 5 мкм и 50 нм соответственно, а сторона кубической ячейки равнялась 25 мкм. Расчеты, выполненные согласно описанной выше процедуре, привели к значению перколяционного порога 0.6107 %, которое хорошо согласуется с полученным ранее значением 0.6165 % [27, 28].

С целью упрощения расчетов в качестве ван-дер-ваальсовского расстояния между УНТ было принято фиксированное значение $d_v = 0.34$ нм, которое соответствует равновесному расстоянию между гексагональными плоскостями в графите. В качестве максимального расстояния туннелирования взята величина d_t, = 1.8 нм, вычисленная в [34]. Величина отношения D_{min}/D_{max} была фиксирована значением 0.4786, что также сокращает время вычислений. Расчеты проводились для УНТ длиной $L_{CNT} = 10$, 20, 50, 100, 150, и 200 нм, причем в каждом случае длина стороны кубической ячейки принималась равной $5L_{CNT}$.

С целью исследования влияния нарушения прямолинейной структуры УНТ на перколяционное поведение композитов каждая нанотрубка разделялась на 10 сегментов, изогнутых по отношению к соседнему сегменту на случайный угол $0 < \theta < \theta_{max}$. При этом для сокращения времени счета величина θ_{max} была ограничена значением 30°. На рис. 2.8 показана вычисленная зависимость положения перколяционного порога (ЕРТ) от максимального угла изгиба. Такая зависимость соответствует отмеченной в работах [26—28] тенденции, согласно которой увеличение степени отклонения структуры УНТ от прямолинейной сопровождается увеличением перколяционного порога.

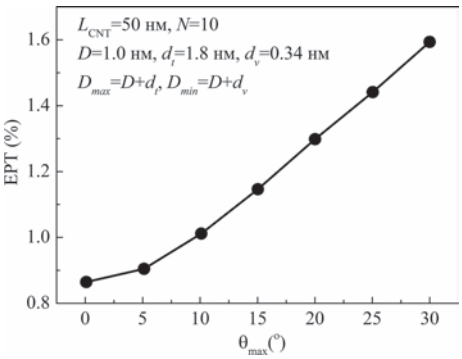


Рис. 2.8. Зависимость положения перколяционного порога (ЕРТ) от максимального угла изгиба θ_{max}, вычисленная для композита с присадкой изогнутых УНТ [34—36]

Неомическая проводимость композитов с присадкой УНТ

Как уже указывалось выше, вычисленные с использованием метода Монте-Карло значения проводимости композитовв окрестности перколяционного порога, как правило, на 2—4 порядка превышают соответствующие экспериментальные значения [13, 14]. Причиной такого несоответствия является несовершенство контакта между нанотрубками, составляющими перколяционную цепь [13, 14].

Электрическое сопротивление контакта между нанотрубками обычно на несколько порядков превышает сопротивление самих нанотрубок, поэтому проводимость полимерного нанокомпозита с присадкой УНТ практически полностью определяется сопротивлением этих контактов. При этом характер переноса заряда через контакт определяется явлением туннелирования электрона через потенциальный барьер, разделяющий соседние нанотрубки. Вероятность туннелирования весьма резко, экспоненциальным образом, зависит от расстояния между соседними нанотрубками. К тому же в области контакта может находиться одна или несколько молекул полимера, затрудняющих процесс переноса заряда [38].

При наложении внешнего электрического поля форма барьера изменяется, так что вероятность преодоления барьера возрастает с ростом напряженности электрического поля. Тем самым проводимость полимерных композитов с присадкой УНТ оказывается зависящей от напряженности электрического поля, а сами композиты проявляют себя как неомические проводники. Указанная зависимость сопротивления нанокомпозитов с присадкой УНТ от приложенного напряжения является предметом исследования данной работы.

Задача определения проводимости перколяционной сети с учетом эффекта туннелирования электронов через контакты, обладающие различными ха-

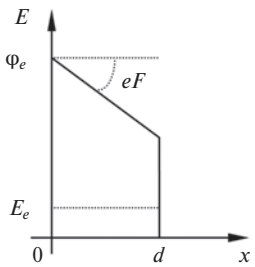


Рис. 2.9. Форма потенциального барьера, который разделяет электроны, принадлежащие нанотрубкам, находящимся в контакте, зависит от приложенного напряжения

рактеристиками, представляется достаточно сложной в техническом отношении. Однако некоторые заключения об электрических свойствах такой сети в окрестности перколяционного порога может быть сделаны в рамках относительно простого модельного подхода, в соответствии с которым в системе имеется один перколяционный канал, составленный большим количеством нанотрубок, находящихся в неидеальном контакте.

Анализируя зависимость сопротивления контакта между двумя близко расположенными нанотрубками от приложенного напряжения, будем считать, что электроны проводимости индивидуальной нанотрубки находятся в одномерной прямоугольной потенциальной яме, глубина которой определяется величиной работы выхода электрона φ_e. Значение этого параметра составляет примерно $\varphi_e \approx 5$ эВ, что более чем на два порядка превышает характерное значение кинетической энергии электронов проводимости ($E_e \sim 300$ К). Тем самым переход электрона от одной УНТ к другой происходит в результате туннелирования через прямоугольный барьер высотой $\varphi_e - E_e$. При наложении электрического поля напряженностью F форма барьера изменяется (рис.6.9), так что вероятность туннелирования электрона с энергией E_e, согласно известному результату квазиклассического приближения (см., например, [17]), выражается через параметры барьера и напряженность электрического поля следующим соотношением:

$$W \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\cdot\int_0^d \sqrt{2m_e(U(x)-E_e)}dx\right). \qquad (10)$$

Здесь m_e – масса электрона, $U(x) = \varphi_e - eFx$, d – ширина барьера, определяемая расстоянием между нанотрубками. Интегрирование в формуле (10) приводит к выражению

$$W \approx \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar eF}(\varphi_e - E_e)^{\frac{3}{2}}\left(1-\left(1-\frac{eF}{\varphi_e - E_e}\cdot d\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right]. \qquad (11)$$

Отсюда вытекает, что сопротивление контакта следующим образом зависит от напряженности электрического поля и расстояния между нанотрубками d:

$$R_A = R_0 \cdot \exp\left[\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar eF}(\varphi_e - E_e)^{\frac{3}{2}}\left(1 - \left(1 - \frac{eF}{\varphi_e - E_e}\cdot d\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right], \qquad (12)$$

где R_0 — сопротивление контакта при нулевом расстоянии. Величина R_0 сложным образом зависит от соотношения между хиральностями и диаметрами нанотрубок, находящихся в контакте [13], однако здесь для определенности мы будем полагать это значение единым для всех контактов и равным баллистическому сопротивлению

$$R_0 = \frac{\hbar}{2e^2} = 12.94 \text{ кОм}.$$

При таком предположении разброс в значениях контактного сопротивления определяется лишь разбросом расстояний между соседними нанотрубками. А поскольку показатель экспоненты в формулах (11), (12) по абсолютному значению много больше единицы, значение сопротивления контакта весьма чувствительно к расстоянию между нанотрубками.

При малом превышении пероколяционного порога в системе имеется единственная последовательно соединенная цепь, составленная из близко расположенных друг к другу нанотрубок. В этом случае электрическое сопротивление композита R представляет собой сумму сопротивлений нанотрубок R_i, составляющих перколяционный путь, и соответствующих контактов между ними R_{ci}:

$$R = \sum_{i=1}^{n}(R_i + R_{ci}). \qquad (13)$$

При этом, исходя из предположения, что сопротивление нанотрубок много меньше сопротивления контактов $R_i \ll R_{ci}$, будем пренебрегать сопротивлением нанотрубок в соотношении (13). В случае если для какого-нибудь контакта это предположение нарушается, две нанотрубки, находящиеся в контакте, должны рассматриваться как одна. Тем самым соотношение (13) с учетом выражения (12) принимает форму

$$R = R_0 \cdot \sum_{i=1}^{n}\exp\left[\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar eF_i}(\varphi_e - E_e)^{\frac{3}{2}}\left(1 - \left(1 - \frac{eF_i}{\varphi_e - E_e}\cdot d_i\right)^{\frac{3}{2}}\right)\right], \qquad (14)$$

где d_i и $F_i = U_i / R_i$ — толщина и напряженность электрического поля i-го контакта, U_i — напряжение на i-м контакте.

В условиях постоянного тока I через перколяционную цепь напряжение на каждом из контактов U_i связано с сопротивлением контакта очевидным соотношением

$$U_i = IR_i. \tag{15}$$

Поэтому при заданных значениях тока через перколяционную цепь и расстояний между нанотрубками d_i зависимость сопротивления цепи от приложенного напряжения $U = \sum_{i=1}^{n} U_i$ позволяет определить вольт-амперную характеристику (ВАХ) нанокомпозита. При этом, как видно из представленных выше соотношений, сопротивление перколяционной цепи существенным образом зависит от приложенного напряжения и, соответственно, от тока, т. е. проводимость нанокомпозитов с присадкой УНТ имеет существенно нелинейный, неомический характер.

С целью учета статистического разброса расстояний между нанотрубками, находящимися в контакте, при расчете электрического сопротивления нанокомпозитов в состоянии перколяции предполагалось, что расстояние d между нанотрубками, находящимися в контакте, характеризуется нормальным распределением

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma} \exp\left[-\frac{(d - \mu)^2}{2\sigma^2} \right]. \tag{16}$$

Здесь $P(d)$ — нормированная на единицу плотность вероятности данного расстояния, μ – среднее значение этого параметра, σ — среднеквадратичный разброс. Предполагается, что разброс расстояний много меньше соответствующего среднего значения $\sigma \ll \mu$, так что нормировочный множитель в распределении (16) соответствует интегрированию (от 0 до ∞).

При проведении расчетов выборка расстояний d_1, d_2, ..., d_n производилась случайным образом с помощью генератора случайных чисел с учетом распределения (16). Расчеты проводились для различных значений μ и σ, а также для различного количества n нанотрубок, составляющих перколяционную цепь. При этом для каждой выбранной пары значений μ и σ сопротивление рассчитывалось многократно, с различными выборками d_1, d_2, ... d_n.

Результаты расчетов зависимостей сопротивления перколяционных цепей различной длины от приложенного напряжения, проведенных для различных значений μ и σ, а также для различного количества n нанотрубок, составляющих перколяционную цепь, представлены на рис. 2.10. Существенное снижение сопротивления цепи с ростом приложенного напряжения указывает на нелинейный, неомический характер проводимости нанокомпозитов. Следует отметить, что степень зависимости сопротивления перколяционной сети от

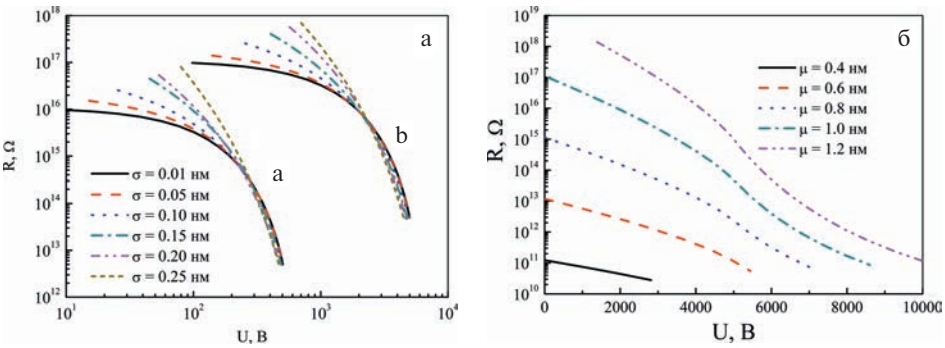


Рис. 2.10. Зависимости сопротивления перколяционной цепи от приложенного напряжения, вычисленные для различных параметров цепи: а) μ = 1 нм; количество контактов n = 100 (a); n = 1000 (b); б) σ = 0.01 нм, количество контактов n = 1000

приложенного напряжения возрастает по мере увеличения дисперсии распределения расстояний между нанотрубками в контакте σ: при малых значениях σ ~ 0.01μ указанная зависимость проявляется в области существенно более высоких значений приложенного напряжения. Отметим также, что рассматриваемый эффект более ярко выражен при большем числе нанотрубок, составляющих перколяционную цепь.

Установленная выше зависимость сопротивления перколяционной цепи от приложенного напряжения естественным образом отражается на характере ВАХ нанокомпозита с присадкой УНТ в условиях перколяции. Результаты расчетов ВАХ, проведенных для различных значений среднего расстояния между УНТ в контакте μ и дисперсии распределения этого параметра σ, показаны на рис. 2.11. Из представленных данных ясно, что степень отклонения

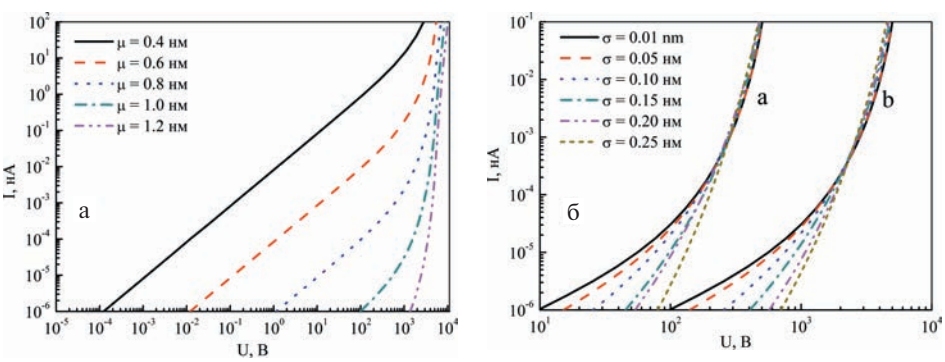


Рис. 2.11. ВАХ перколяционных цепей, вычисленные для различных значений параметров σ, μ и n: а) σ = 0.01 нм, количество контактов n = 1000; б) μ = 1 нм; n = 100 (a) и 1000 (b)

ВАХ от линейной возрастает по мере увеличения среднего расстояния μ между УНТ и по мере уменьшения дисперсии распределения этого параметра σ. Как следует из качественного анализа (см. выше) и проведенных модельных расчетов, нанокомпозиты с присадкой УНТ в условиях перколяционного порога характеризуются нелинейным сопротивлением, величина которого существенно зависит от приложенного напряжения. Это обусловлено тем обстоятельством, что основной вклад в сопротивление перколяционной цепи, образованной углеродными нанотрубками в полимерной матрице, вносит сопротивление контактов между соседними УНТ, так что вклад сопротивления самих УНТ может считаться пренебрежимо малым.

Сопротивление контакта критическим образом зависит от приложенного напряжения, поскольку расстояние между соседними нанотрубками, находящимися в контакте, может быть достаточно большим. Этому способствует возможность попадания в область контакта молекул полимерной матрицы, наличие которых затрудняет процесс туннелирования электронов через контактный промежуток [13, 38, 40].

Отмеченная выше зависимость сопротивления нанокомпозитов с присадкой УНТ от приложенного напряжения заставляет с вниманием относиться к справочным данным о сопротивлении таких нанокомпозитов. Подобные данные содержатся, в частности, в обзорах [13, 14], где, однако, не указано, к каким значениям напряжения относятся приводимые значения проводимости. По-видимому, при измерении проводимости (сопротивления) нанокомпозитов уделяется недостаточное внимание возможной зависимости этих параметров от приложенного напряжения, что не позволяет сделать правильный вывод о характере контактного сопротивления.

Заключение

Нанокомпозиты на основе полимеров с присадкой УНТ представляют значительный практический интерес, поскольку они сочетают в себе привлекательные качества полимерных материалов (низкий удельный вес, невысокая стоимость, пластичность) с хорошей электропроводностью, присущей УНТ. Интерес к исследованию электрических характеристик таких композитов продиктован не только практическими потребностями, но также общефизической значимостью проблемы.

Проводимость композитов имеет перколяционный характер, согласно которому перенос заряда происходит по перколяционным каналам, образуемым цепочками контактирующих друг с другом нанотрубок. При этом благодаря высокому АО УНТ, достаточно небольшого количества присадки для перевода

материала из разряда диэлектриков в разряд проводников. Особенностью перколяционной проводимости рассматриваемых нанокомпозитов является нелинейный, неомический характер переноса заряда, в соответствии с которым сопротивление материала оказывается зависящим от приложенного напряжения. Такая особенность обусловлена несовершенством контактов между нанотрубками, составляющими перколяционную цепь. Расстояние между соседними нанотрубками может быть достаточно большим, так что перенос заряда, в зависимости от температуры, может происходить как в результате туннелирования, так и классическим надбарьерным образом. Критерий, связывающий температуру, при которой происходит смена механизма переноса различных частиц, в том числе и электронов, с параметрами системы, дан в монографии [41].

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках Мегагранта № 14.Z50.31.0002, в рамках государственной программы «Организация проведения научных исследований» (№ 1154), в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности (№ 2300).

Авторы

Бочаров Григорий Сергеевич, к.т.н., доцент Московского Энергетического института. Область научных интересов: углеродные наноструктуры, их синтез, исследование и прикладное использование.

Елецкий Александр Валентинович, д.ф.-м.н., проф., главный научный сотрудник Московского энергетического института. Область научных интересов: химическая физика, физическая кинетика, углеродные наноструктуры.

Книжник Андрей Александрович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт», заведующий отделом ООО «КинтехЛаб». Область научных интересов: физика твердого тела, физическая кинетика, атомистическое моделирование.

Потапкин Борис Васильевич, к.ф.-м.н., заместитель руководителя отделения НИЦ «Курчатовский институт», директор ООО «КинтехЛаб». Область научных интересов: химия плазмы, физическая кинетика, атомистическое моделирование.

Литература

1. *Елецкий А.В.* Механические свойства углеродных наноструктур. — Успехи физ. наук, 2007, **177**, 233.
2. *Елецкий А.В.* Транспортные свойства углеродных нанотрубок. — Успехи физ. наук, 2009, **179**, 225.
3. *Charlier J.-C., Blasé X., Roche S.* Electronic and transport properties of nanotubes. — Rev. Mod. Phys., 2007, **79,** 678.

4. *Генне А.П.* Диэлектрики. С. 543—559 // Физические величины / под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
5. *Сарычев А.К, Шалаев В.М.* Электродинамика метаматериалов. — М.: Научный мир, 2011. — 221 с.
6. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред. — Успехи физ. наук, 1975, **117**, 401.
7. *Stauffer D, Aharony A.* Introduction to percolation theory. — London: Taylor&Francis, 1992. — 280 p.
8. *Sahimi M.* Applications of percolation theory. — London: Taylor & Francis, 1994. — 360 p.
9. *Kirkpatrick S.* Percolation and conduction. — Rev. Mod. Phys., 1973, **45**, 574
10. *Coleman J.N., Curran S., Dalton A.B., Davey A.P., McCarthy B., Blau W., Barklie R.C.* Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon nanotube composite. — Phys. Rev. B, 1998, **58**, R7492.
11. *Bauhofer W., Kovas J.* A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. — Compos. Sci. Technol., 2009, **69**, 1486.
12. *Spitalsky Z.,Tasis D., Papagelis K., Galiotis C.* Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. — Progress in Polymer Science, 2010, **35**, 357.
13. *Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Kenny J.M.* Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки. — Успехи физ. наук, 2015, **185**(3), 225.
14. *Terenzi A., Natali M., Petrucci R., Rallini M., Peponi L., Eletskii A., Knizhnik A., Popov P., Potapkin B., Kenny J.M.* Analysis and simulation of the electrical properties of CNTs/epoxy nanocomposites for high performance composite matrices. — Polymer Composites., 2015, DOI 10.1002/pc.
15. *Logakis E., Pandis Ch., Peoglos V., Pissis P., Stergiou Ch., Pionteck J., et al.* Structure-property relationships in polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. — J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 2009, **47**, 764.
16. *Penazzi G., Carlsson J.M., Diedrich C., Olf G., Pecchia A., Frauenheim T.* Atomistic modeling of charge transport across a carbon nanotube − Polyethylene junction. — J. Phys. Chem. C, 2013, **117,** 8020.
17. *Logakis E., Pandis Ch., Peoglos V., Pissis P., Pionteck J., Pötschke P., Mičušık M., Omastova M.* Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled ca rbon nanotubes composites. — Polymer, 2009, **50**, 5103.
18. *Mamunya Y.P., Muzychenko Y.V., Pissis P., Lebedev E.V., Shut M.I.* Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron. — Polym. Eng. Sci., 2002, **42**, 90.

19. *Ezquerra T.A., Kulescza M., Santa Cruz C., Balta Calleja F.J.* Charge transport in polyethylene–graphite composite materials. — Adv.Mater.,1990,**2**, 597.
20. *Garboczi E.J., Snyder K.A., Douglas J.F.* Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids. — Phys. Rev. E, 1995, **52**, 819.
21. *Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Marěeché J.F.* Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler. — Phys. Rev. B, 1996, **53**, 6209.
22. *Connor M.T., Roy S., Ezquerra T.A., Balta Calleja F.J.* Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites. — Phys. Rev. B, 1998, **57**, 2286.
23. *Barrau S., Demont P., Peigney A., Laurent C., Lacabanne C.* DC and ac conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites. — Macromolecules, 2003, **36**, 5187.
24. *Sun L.-H., Ounaies Z., Gao X.-L., Whalen C.A., Yang Z.-G.* Preparation, characterization, and modeling of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites. — J. Nanomaterials, 2011. Article ID 307589.
25. *Grujicic M., Cao G., Roy W.N.* A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials. — J. Mater. Sci., 2004, **39**, 4441.
26. *Dalmas F., Dendievel R., Chazeau L., Cavaille J.-Y., Gauthier C.* Carbon nanotube filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled networks. — Acta Mater., 2006, **54**, 2923.
27. *Hu N., Masuda Z., Yan C., Yamamoto G., Fukunaga H., Hashida T.* The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers. — Nanotechnology, 2008, **19**, 215701.
28. *Hu N., Masuda Z., Yamamoto G., Fukunaga H., Hashida T. Qiu J.H.* Effect of fabrication process on electrical properties of polymer/multi-wall carbon nanotube nanocomposites. — Composites, Part A, 2008, **39**, 893.
29. *Vilcakova J., Saha P., Quadrat Q.* Electrical conductivity of carbon fibres/polyester resin composites in the percolation threshold region. — Eur. Polym. J., 2002, **38**, 2343.
30. *Yang Y., Gupta M.C., Dudley K.L., Lawrence R.W.* Conductive carbon nanofiber-polymer foam structures. — Adv. Mater., 2005, **17**, 1999.
31. *Gao B., Glattli D.C., Placais B., Bachtold A.* Cotunneling and one-dimensional localization in individual disordered single-wall carbon nanotubes: Temperature dependence of the intrinsic resistance. — Phys. Rev. B, 2006, **74**, 085410.
32. *Salvato M., Cirillo M., Lucci M., Orlanducci S., Ottaviani I., Terranova M.L., Toschi F.* Charge Transport and Tunneling in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles. — Phys. Rev. Lett., 2008, **101**, 246804.

33. *Cardoso P., Silva J., Paleo A. J., Hattum F.W.J., Simoes R., Mendez S.L.* The dominant role of tunneling in the conductivity of carbon nanofiber-epoxycomposites. — Phys. Status Solidi A, 2010, **207**, 407.
34. *Li C.Y., Thostenson E.T., Chou T.W.* Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. — Appl. Phys. Lett., 2007, **91**, 223114.
35. *Li C., Thostenson E.T., Chou T.W.* Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. — Comp. Sci. Tech., 2008, **68**, 1445.
36. *Lu W., Chou T.-W., Thostenson E.T.* A three-dimensional model of electrical percolation thresholds in carbon nanotube-based composites. — Appl. Phys. Lett., 2010, **96**, 223106.
37. *Charlier J.-C., Blasé X., Roche S.* Electronic and transport properties of nanotubes. — Rev. Mod. Phys., 2007, **79**, 678.
38. *Grimaldi C., Mionic M., Gaal R., Forro L., Magrez A.* Electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes-SU8 epoxy composites. — Appl. Phys. Lett., 2013, **102**, 223114.
39. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* — Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — М.: Наука, 1989. — 768 с.
40. *Yu Y., Song G., Sun L.* Determinant role of tunneling resistance in electrical conductivity of polymer composites reinforced by well dispersed carbon nanotubes. — J. Appl. Phys. 2010, **108**, 084319.
41. *Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.I., Fleurov V.N.* Tunneling Phenomena in Chemical Physics. — N.Y.: Gordon and Breach Science Publ., 1989. — 336 p.

ГЛАВА 3

ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСФЕРАХ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

Астапенко В.А., Свита С.Ю.
Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская область, Россия

Бурное развитие нанотехнологий и методов генерации коротких электромагнитных импульсов (ЭМИ) с заданными параметрами [1—2] делает актуальным исследование особенностей взаимодействия коротких и ультракоротких ЭМИ с наночастицами. Важным видом наночастиц являются металлические наносферы из серебра или золота, помещенные в диэлектрическую среду (матрицу). Использование металлических наносфер (МНС) перспективно в различных областях человеческой деятельности: от сенсорных применений в технике, биологии и медицине до фототермической терапии опухолей и клеточной нанохирургии [3]. Так, например, если МНС находятся вблизи клеток, импульсное лазерное излучение вызывает появление наноразмерных пузырьков пара, которые могут быть использованы для диагностических и терапевтических целей (подробности изложены в статье [3]). Развитие молекулярной терапии, использующей золотые наночастицы, которые оптически активируются для генерации наноразмерных пузырьков пара (НПП), предполагает соединение мишеней из болезнетворных молекул с наночастицами для активации межклеточных НПП и может служить эффективным методом для лечения на клеточном уровне. МНС-НПП механизм может соединить диагностику и лечение в одном приборе/процессе.

Воздействие на внутриклеточные и молекулярные структуры с помощью МНС, облучаемых лазерными импульсами, может быть осуществлено с беспрецедентной точностью: клеточные мембраны могут быть разорваны для доставки лекарств, молекул нуклеиновых кислот в цитоплазму без необратимых повреждений [3]. Поглощение электромагнитных импульсов металлически-

ми наносферами приводит к селективному разрушению клеток, открывая тем самым новые терапевтические подходы для борьбы с опухолями и другими заболеваниями [3].

Оптическое детектирование биологических объектов и исследование биохимических процессов с помощью рассеяния излучения на металлических наночастицах характеризуется мгновенным откликом и простотой реализации. Это выгодно отличает его от традиционного радиоизотопного маркирования [4].

Физической основой использования металлических наночастиц в качестве сенсоров является зависимость частоты плазмонного резонанса в спектре рассеянного излучения от диэлектрической проницаемости окружающей среды (матрицы). В результате максимум эффективности рассеяния излучения на металлических наночастицах смещается при изменении диэлектрической проницаемости матрицы [4]. Этот сдвиг позволяет судить о веществе, окружающем наночастицу. Таким образом, можно диагностировать состав матрицы. Следует подчеркнуть, что рассеянный спектр зависит от локальной величины диэлектрической проницаемости матрицы. Это существенно повышает разрешающую способность рассматриваемого подхода по сравнению с другими оптическими методами.

Сдвиг плазмонного резонанса при рассеянии излучения на металлической наносфере определяется локальной концентрацией частиц окружающей среды в объеме порядка 10^{-16} см^3. Число молекул в таком объеме, которые вызывают спектральный сдвиг, очень мало — порядка нескольких тысяч. Возможность детектирования малых концентраций растворенных веществ вышеуказанным способом определяется величиной сдвига максимума, спектральной чувствительностью установки и шириной плазмонного резонанса. В настоящее время сдвиг максимума спектра излучения при рассеянии на одиночной наносфере может быть надежно зарегистрирован вплоть до величины $\Delta\lambda = 2$ нм. Величина сдвига максимума под воздействием заданной матрицы может быть увеличена при замене наносфер на наностержни [4]. При такой замене уменьшается ширина плазмонного резонанса, что также увеличивает чувствительность метода.

Измерения показывают [4], что сдвиг спектрального максимума, обусловленный влиянием матрицы, составляет 20 % от ширины плазмонного резонанса для золотой наносферы и 80 % для золотого наностержня такого же объема для плазмонной моды, ориентированной вдоль оси стержня. Для увеличения чувствительности сенсоров на металлических наночастицах могут использоваться также пары близко расположенных наносфер. В этом случае спектральная ширина плазмонного резонанса становится более узкой [4].

Металлические наночастицы, помещенные в раствор, могут служить также сенсорами электрического заряда, возникающего на их поверхности в результате взаимодействия с молекулами растворителя. Наличие избыточного количества электронов в наночастице приводит к увеличению концентрации электронов проводимости, что увеличивает плазменную частоту в соответствии с известной формулой и частоту плазмонного резонанса, вызывая тем самым так называемый «синий» сдвиг в спектре рассеянного излучения [4]. Для вышеуказанных применений важно знать специфику взаимодействия ЭМИ различной длительности и несущей частоты на наносферах с радиусом в диапазоне 10—100 нм, помещенных в диэлектрические матрицы различных типов.

В данной главе изложены результаты численного анализа спектрально-угловых особенностей поглощения и рассеяния ЭМИ на металлических наносферах в различных матрицах с учетом плазмонных интерференционных эффектов. Рассмотрены как длинные, так и ультракороткие ЭМИ.

3.1. Поглощение ультракоротких электромагнитных импульсов металлическими наносферами в диэлектрической матрице

Данный раздел посвящен теоретическому анализу (в рамках первого порядка квантово-механической теории возмущений) поглощения ультракоротких импульсов (УКИ) фемто- и субфемтосекундного диапазонов на металлических наносферах, помещенных в диэлектрическую среду, и установлению характеристических особенностей этого процесса для различных параметров задачи.

При описании фотопроцессов, происходящих под действием длинных импульсов в линейном режиме, обычно используется следующее выражение для вероятности рассматриваемого явления в единицу времени w:

$$w = \int \sigma(\omega') \frac{I(\omega')}{\hbar\omega'} d\omega', \tag{1}$$

где $\sigma(\omega')$ — сечение процесса на частоте ω', $I(\omega')$ — спектральная интенсивность излучения. В монохроматическом пределе, когда $I(\omega') = I_0\,\delta(\omega - \omega')$, формула (1) упрощается к виду

$$w = \sigma(\omega)\, j_0. \tag{1a}$$

Здесь $j_0 = I_0/\hbar\omega$ — плотность потока фотонов монохроматического излучения.

Выражение (1а) стандартным образом получается в рамках первого порядка теории возмущений по взаимодействию электромагнитного поля с веществом. Существенным моментом этого вывода, изложенного в многочисленных учебниках по квантовой механике (см., например, [5]), является предельный переход к бесконечному времени воздействия излучения на вещество при получении формулы для вероятности фотопроцесса в единицу времени. Указанный переход справедлив в предположении, что длительность воздействия излучения много больше характерных времен мишени, таких как время релаксации дипольного момента и населенности (атома, молекулы, наночастицы и др.). В случае УКИ, когда длительность импульса порядка или меньше характерных времен мишени, формула (1) становится неприменимой, поскольку само понятие вероятности в единицу времени теряет смысл и нужно использовать вероятность W за все время действия импульса.

Выражение для полной вероятности поглощения УКИ квантовой системой за все время действия импульса было получено в работах [6—8] в рамках теории возмущений:

$$W = \frac{c}{(2\pi)^2}\int_0^\infty \sigma(\omega')\frac{\left|\mathbf{E}(\omega')\right|^2}{\hbar\omega'}d\omega', \tag{2}$$

где $\mathbf{E}(\omega')$ — фурье-образ напряженности электрического поля в электромагнитном импульсе. Схема вывода формулы (2) приводится ниже. Полная вероятность фотовозбуждения квантовой системы, индуцированного электромагнитным излучением с напряженностью электрического поля $\mathbf{E}(t)$, в дипольном приближении дается выражением

$$W_{tot} = \sum_n W_{n0} = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\langle 0|d_i(t')d_k(t)|0\rangle E_i(t')E_k(t)dt\,dt'. \tag{3}$$

Здесь суммирование ведется по всем возбужденным состояниям системы, которые описываются волновыми функциями y_n. При получении второго равенства в выражении (3) была использована полнота системы волновых функций y_n. С помощью автокорреляционной функции дипольного момента $K_{ik}(\tau) = \langle 0|d_i(t')d_k(t)|0\rangle$ уравнение (3) может быть переписано в виде

$$W_{tot} = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}K(\tau)E_i(t+\tau)E_i(t)dt\,d\tau. \tag{4}$$

После перехода к фурье-образам подынтегральных функций в правой части равенства (4) получаем:

$$W_{tot} = \frac{1}{2\pi\hbar^2}\int_{-\infty}^{\infty} K(\omega')\left|\mathbf{E}(\omega')\right|^2 d\omega', \tag{5}$$

где

$$K(\omega) = \frac{1}{3}\int_{-\infty}^{\infty} \langle 0|d_i(t)d_i(t+\tau)|0\rangle \exp(i\omega\tau)d\tau. \tag{6}$$

Это фурье-образ корреляционной функции дипольного момента. Можно показать (см. статью [6]), что функция $K(\omega)$ связана с сечением фотопоглощения $\sigma(\omega')$ следующим соотношением:

$$K(\omega) = \frac{\hbar c}{2\pi\omega}\sigma(\omega). \tag{7}$$

В этом выражении c — скорость света в вакууме. Подставляя соотношение (7) в формулу (5), приходим к выражению (2).

Для поглощенной энергии излучения при воздействии ультракороткого импульса на мишень из равенства (2) следует:

$$\Delta E_{abs} = \frac{c}{(2\pi)^2}\int_{0}^{\infty} \sigma_{abs}(\omega')\left|\mathbf{E}(\omega')\right|^2 d\omega', \tag{8}$$

где $\sigma_{abs}(\omega')$ — спектральное сечение фотопоглощения.

Сечение поглощения может быть представлено в виде разности сечения экстинкции и рассеяния излучения на частице (по определению сечение экстинкции равно сумме сечений поглощения и рассеяния):

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{scat}. \tag{9}$$

В рассматриваемом случае, когда мишенью является металлическая наносфера, для сечения экстинкции и рассеяния излучения можно использовать теорию Ми [9].

Теория Ми рассеяния излучения на металлической сфере, находящейся в однородной среде, базируется на разложении электромагнитного поля по цилиндрическим гармоникам (в силу цилиндрической симметрии задачи) и «сшивке» тангенциальных компонент напряженности электрического и магнитного поля на границе сферы. Для того чтобы удовлетворить этим граничным условиям, необходимо предположить, что, помимо падающего на сферу поля и поля внутри сферы, есть еще поле вторичной (рассеянной) волны. Вывод соответствующих формул весьма громоздок, он имеется в классической

монографии по оптике [10], мы приведем здесь лишь окончательный результат для сечения экстинкции и рассеяния:

$$\sigma_{ext}^{(Mie)} = \frac{2\pi c^2}{\varepsilon_m \omega^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\,\mathrm{Re}\{a_n(x,\, mx, m) + b_n(x, mx, m)\}, \tag{10}$$

$$\sigma_{scat}^{(Mie)} = \frac{2\pi c^2}{\varepsilon_m \omega^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\left\{\left|a_n(x, mx, m)\right|^2 + \left|b_n(x, mx, m)\right|^2\right\}, \tag{11}$$

где $x = k r_s = \sqrt{\varepsilon_m}\,\dfrac{\omega}{c} r_s$ и $m = \sqrt{\varepsilon_s(\omega)/\varepsilon_m}$ — два основных параметра теории; $\varepsilon_s(\omega)$, ε_m — диэлектрические проницаемости материала наносферы и матрицы. Коэффициенты разложения a_n и b_n равны

$$a_n(x, y, m) = \frac{\psi_n'(y)\psi_n(x) - m\psi_n'(x)\psi_n(y)}{\psi_n'(y)\zeta_n(x) - m\zeta_n'(x)\psi_n(y)}, \tag{12}$$

$$b_n(x, y, m) = \frac{m\psi_n'(y)\psi_n(x) - \psi_n'(y)\psi_n'(x)}{m\psi_n'(y)\zeta_n(x) - \zeta_n'(x)\psi_n(y)}. \tag{13}$$

В этих выражениях для коэффициентов есть функции

$$\psi_n(z) = z\, j_n(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}}\, J_{n+1/2}(z), \tag{14}$$

$$\zeta_n(z) = z\, h_n^{(1)}(z) = \sqrt{\frac{\pi z}{2}}\, H_{n+1/2}^{(1)}(z), \tag{15}$$

введенные Дебаем, а также их производные; $j_n(z)$, $h_n^{(1)}(z)$ — сферические функции Бесселя и Ханкеля, $J_{n+1/2}(z)$ и $H_{n+1/2}^{(1)}(z)$ — функции Бесселя и Ханкеля полуцелого порядка.

Суммирование по натуральному числу n в формулах (10)—(11) отвечает вышеуказанному разложению электромагнитного поля по цилиндрическим гармоникам в теории Ми. Можно дать и физическую интерпретацию сумм по n. Эта интерпретация основывается на том факте, что неоднородная поляризация сферы в поле падающего излучения представляется в виде суперпозиции поверхностных плазмонов различной мультипольности, нумеруемой числом n. Так, $n = 1$ соответствует возбуждению дипольного поверхностного плазмона, $n = 2$ — квадрупольного и т. д.

Напомним, что поверхностным плазмоном называется совместное возбуждение электромагнитного поля на поверхности проводника и поверхностного заряда [4]. Поверхностные плазмоны с различной мультипольностью

имеют различные резонансные частоты, которые увеличиваются с ростом n. Этому отвечает наличие нескольких максимумов в сечениях поглощения и рассеяния, связанных с возбуждением дипольных, квадрупольных и тому подобных плазмонов. Величина сечений в максимумах с $n > 1$ возрастает с увеличением параметра $x = kr_s$. Если же $x \ll 1$, то проявляется только дипольный максимум, а квадрупольный и другие максимумы пренебрежимо малы.

Диэлектрическая проницаемость металлической сферы является комплексной величиной. Она может быть выражена через действительную $n_s(\omega)$ и мнимую $\varkappa_s(\omega)$ части показателя преломления металла:

$$\varepsilon_s(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \left[n_s(\omega)\right]^2 - \left[\varkappa_s(\omega)\right]^2 + 2in_s(\omega)\varkappa_s(\omega). \qquad (16)$$

Для функций $n_s(\omega)$ и $\varkappa_s(\omega)$ используем экспериментальные данные, полученные в работе [11]. Заметим, что использование модели Друде для диэлектрической проницаемости металлов при расчете сечения рассеяния приводит к значительной погрешности [12]. Диэлектрическую проницаемость матрицы полагаем действительной и не зависящей от частоты излучения. Данное приближение справедливо, поскольку типичная величина запрещенной зоны в диэлектрике порядка 10 эВ. Это существенно (примерно в 20 раз) превосходит спектральную ширину дипольного и квадрупольного резонансов в сечениях поглощения и рассеяния излучения металлическими наносферами.

В дальнейшем рассмотрим поглощение УКИ скорректированной гауссовской формы (СГИ). Данная форма была получена в статье [13] в рамках модели комплексного источника при рассмотрении распространения субциклового электромагнитного импульса. Напомним, что субцикловым называется импульс, длительность которого меньше периода на несущей частоте. На основании точного решения уравнений Максвелла было показано, что временная зависимость напряженности электрического поля в импульсе скорректированной гауссовской формы имеет вид

$$E_{cor}(t) = \mathrm{Re}\left[-iE_0\frac{(1 + it/\omega\tau^2)^2 + 1/(\omega\tau)^2}{1 + 1/(\omega\tau)^2}\exp(-t^2/2\tau^2)\exp(i\omega t + i\varphi)\right], \quad (17)$$

где ω — несущая частота, τ — временной параметр, определяющий длительность импульса, E_0 — амплитуда напряженности электрического поля, ϕ — начальная фаза. От традиционного гауссовского импульса СГИ отличается наличием множителя перед экспонентой в правой части равенства (12). Фурье-образ СГИ равен:

$$E_{cor}(\omega', \omega, \tau, \phi) = iE_0\tau\sqrt{\frac{\pi}{2}}\frac{\omega'^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}\left\{e^{-i\phi - (\omega - \omega')^2\tau^2/2} - e^{i\phi - (\omega + \omega')^2\tau^2/2}\right\}. \quad (18)$$

Из формулы (18), в частности, вытекает, что в СГИ отсутствует постоянная составляющая напряженности электрического поля: $E_{cor}(\omega' = 0) = 0$.

Выразим длительность импульса в количестве периодов на несущей частоте ω, умещающихся на эффективной длительности импульса $\left(\Delta t_p = \sqrt{\pi}\tau\right)$:

$$N = \frac{\Delta t_p}{T} = \frac{\omega\tau}{2\sqrt{\pi}}. \tag{19}$$

Таким образом, мерой длительности импульса наряду со временем τ может служить безразмерный параметр N — число циклов в импульсе.

Рассчитаем энергию, поглощенную серебряной наносферой в стекле за все время действия УКИ скорректированной гауссовской формы, с помощью выражений, полученных в предыдущем разделе и экспериментальных данных работы [11] для комплексного показателя преломления серебра [14]. Рассмотрим практически интересную область энергий фотонов на несущей частоте вблизи дипольного плазмонного резонанса (2—4 эВ). В этом частотном диапазоне имеются источники излучения с высокой спектральной яркостью и фотоприемники с высоким разрешением.

Сечение поглощения наносфер различного радиуса в данном частотном интервале представлено на рис. 3.1 как функция энергии фотона. Видно, что с ростом радиуса наносферы возрастает вклад в фотопоглощение квадрупольного плазмонного резонанса, отвечающего большим энергиям фотонов.

Результаты расчета поглощенной наносферой энергии СГИ представлены на рис. 3.2—3.3. Отметим, что на всех графиках ось ординат отвечает поглощенной энергии в относительных единицах (подразумевается, что ΔE разделена на квадрат амплитуды электрического поля в импульсе). На рис. 3.2 для удобства сравнения различных кривых поглощенная энергия разделена еще на число циклов на несущей частоте в СГИ.

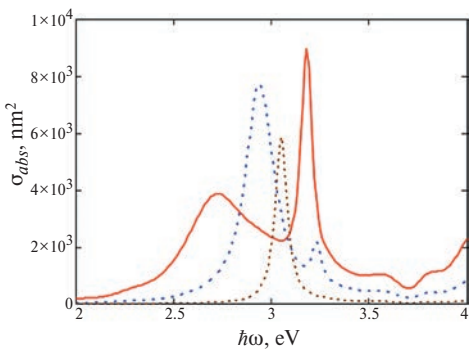


Рис. 3.1. Спектральное сечение поглощения излучения серебряными наносферами различного радиуса в стекле: сплошная кривая — $r_s = 30$ нм, штрих-пунктир — $r_s = 20$ нм, штриховая кривая — $r_s = 10$ нм

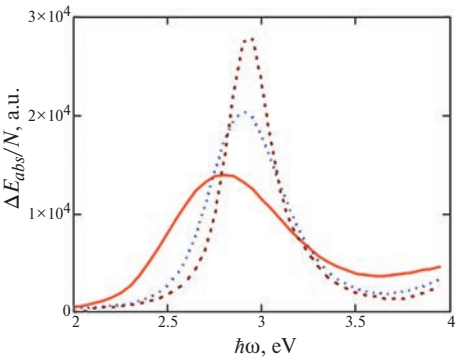


Рис. 3.2. Нормированная на число циклов энергия СГИ различной длительности, поглощенная серебряной наносферой радиуса 20 нм в стекле, как функция несущей частоты: сплошная кривая — двухцикловый импульс ($N = 2$), пунктир — четырехцикловый импульс ($N = 4$), штриховая кривая — восьмицикловый импульс ($N = 8$). Здесь поглощенная энергия нормирована на число циклов в импульсе

На рис. 3.2 представлена спектральная зависимость энергии, поглощенной наночастицей с радиусом 20 нм, после воздействия на нее СГИ различной длительности: двухцикловый импульс ($N = 2$), четырехцикловый импульс ($N = 4$), восьмицикловый импульс ($N = 8$). Из этих кривых (рис. 3.2) следует, что с укорочением импульса спектр поглощения уширяется, становится более асимметричным и его максимум сдвигается в область меньших энергий фотона. На всех графиках отсутствует квадрупольный резонанс, отвечающий возбуждению квадрупольного поверхностного плазмона, который проявляется в сечении фотопоглощения на наносфере с радиусом 20 нм при энергии фотона примерно 3.25 эВ (рис. 3.1).

На рис. 3.3 представлена зависимость поглощенной наносферами различного радиуса энергии от числа циклов в импульсе. Энергия фотона на несущей частоте принята равной 2.5 эВ ($\lambda \cong 497$ нм). Видно, что для всех радиусов имеется максимум на соответствующих кривых, который слабо смещается в область больших длительностей с увеличением размера наносферы. В рассматриваемом случае данные максимумы лежат в промежутке длительностей $1 < N < 2$, т. е. в экспериментально доступной области. В пределе больших длительностей зависимости, изображенные на рис. 3.3, эволюционируют в линейные, что соответствует случаю квазимонохроматических (длинных) импульсов.

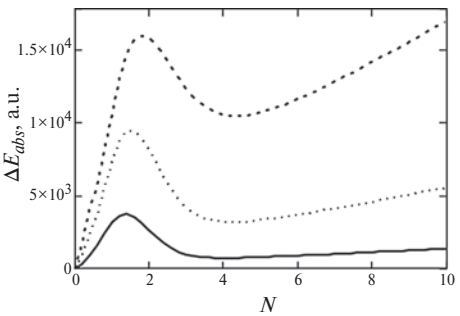


Рис. 3.3. Зависимость поглощенной наносферой энергии от числа циклов в импульсе с энергией фотона на центральной частоте 2.5 эВ: сплошная кривая — $r_s = 10$ нм, пунктир — $r_s = 15$ нм, штриховая кривая — $r_s = 30$ нм

3.2. Рассеяние электромагнитных импульсов на металлических наносферах

Если поглощение энергии электромагнитных импульсов (ЭМИ) на металлических наночастицах интересно с точки зрения использования в медикобиологических целях, в частности для фототермической деструкции клеточных и субклеточных структур, то рассеяние перспективно для сенсорных применений. Действительно, как об этом уже говорилось выше, максимум в спектре рассеяния зависит от локальной диэлектрической проницаемости матрицы и, таким образом, его положение может служить для определения состава вещества, в которое помещены металлические наносферы. Стоит отметить также различную зависимость сечений поглощения и рассеяния от радиуса наносферы. Сечение рассеяния быстрее возрастает с ростом радиуса, чем сечение поглощения. Таким образом, для малых радиусов доминирует поглощение, а для больших — рассеяние. Для серебряной наносферы в стекле оба сечения сравниваются при радиусе около 15 нм.

Общие формулы

В случае рассеяния линейно-поляризованного ЭМИ на сферически симметричной мишени для спектрально вероятности за все время действия ЭМИ справедливо равенство [15]

$$W_{sc}(\omega, \theta, \phi) = \int_0^{\infty} \sigma_{sc}(\omega', \theta, \phi) \frac{dN_{ph}}{ds\, d\omega'} d\omega', \tag{20}$$

где $\sigma_{sc}(\omega', \theta, \phi)$ — спектрально-угловое сечение рассеяния, θ и ϕ — полярный и азимутальный углы рассеяния (ось x предполагается направленной вдоль вектора напряженности электрического поля в падающем на мишень излучении),

$$\frac{dN_{ph}}{ds\, d\omega'} = \frac{c}{(2\pi)^2} \frac{\left|E(\omega')\right|^2}{\hbar\omega'} — \tag{21}$$

спектральная плотность числа фотонов на частоте ω', прошедших через элемент площади ds за все время рассеяния УКИ на мишени. Формула (20) обобщает выражение для вероятности рассеяния ультракоротких импульсов на металлической наносфере, полученное в статье [16], с учетом углового распределения рассеянного излучения. Подставляя формулу (21) в выражение (20), находим:

$$W_{sc}(\omega, \theta, \phi) = \frac{c}{(2\pi)^2} \int_0^{\infty} \sigma_{sc}(\omega', \theta, \phi) \frac{\left|E(\omega')\right|^2}{\hbar\omega'} d\omega'. \tag{22}$$

В случае металлических наносфер спектрально-угловое сечение рассеяния монохроматического линейно-поляризованного излучения представляется в виде

$$\sigma_{sc}(\omega, \theta, \phi) = \pi r_s^2 Q_{sc}(\omega, \theta, \phi), \tag{23}$$

где r_s — радиус наносферы, $Q_{sc}(\omega, \theta, \phi)$ — спектрально-угловая эффективность рассеяния, которая выражается через функцию рассеяния $F_{sc}(\omega, \theta, \phi)$ следующим образом [10]:

$$Q_{sc}(\omega, \theta, \phi) = \frac{4}{x^2} F_{sc}(\omega, \theta, \phi), \tag{24}$$

где $x = kr_s$, $k = \sqrt{\varepsilon_m}\,\omega/c$ — волновой вектор излучения в матрице с диэлектрической проницаемостью ε_m, в которую помещены наносферы; θ, ϕ — полярный и азимутальный углы волнового вектора рассеянного излучения (см. рис. 3.4). На этом рисунке жирный вектор, направленный вдоль оси Z, представляет собой волновой вектор падающего на наносферу электромагнитного импульса. Векторы **E** и **H** задают направление колебаний напряженности электрического и магнитного полей в рассеиваемом импульсе.

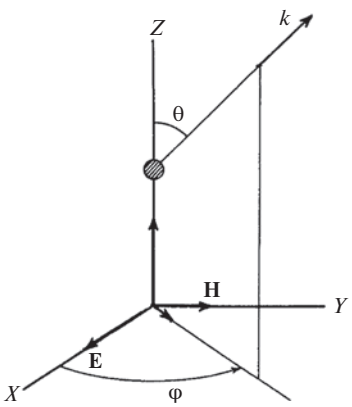


Рис. 3.4. Геометрия рассеяния линейно-поляризованного излучения на наносфере

Для функции рассеяния монохроматического излучения на частоте ω в заданный телесный угол имеем [10]:

$$F_{sc}(\omega, \theta, \phi) = \left|S_1(\omega, \theta)\right|^2 \sin^2\phi + \left|S_2(\omega, \theta)\right|^2 \cos^2\phi, \tag{25}$$

где

$$S_1(\theta, \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{a_n(\omega)\pi_n(\theta) + b_n(\omega)\tau_n(\theta)\right\}, \tag{26}$$

$$S_2(\theta, \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{a_n(\omega)\tau_n(\theta) + b_n(\omega)\pi_n(\theta)\right\} \tag{27}$$

и

$$\pi_n(\theta) = \frac{P_n^1 \cos\theta}{\sin\theta}, \quad \tau_n(\theta) = \frac{dP_n^1 \cos\theta}{d\theta}. \tag{28}$$

Коэффициенты мультипольного разложения в формулах (26), (27) a_n и b_n даются выражениями (12)—(15). Таким образом, с помощью равенств (23)—(28) можно рассчитать спектрально-угловое сечение рассеяния монохроматического излучения на металлической наносфере.

В случае неполяризованного излучения, когда $\langle \cos^2 \phi \rangle = \langle \sin^2 \phi \rangle = 1/2$, функция рассеяния (25) утрачивает зависимость от азимутального угла ϕ, а вместе с ней эффективность и сечение рассеяния зависят только от частоты и полярного угла. Это происходит потому, что исчезает заданное направление в плоскости XY.

Из равенств (28) находим выражения для двух предельных случаев рассеяния вперед $\theta = 0$ и назад $\theta = \pi$:

$$\pi_n(\theta = 0) = \tau_n(\theta = 0) = n(n+1)/2, \tag{29}$$

$$\pi_n(\theta = \pi) = -\tau_n(\theta = \pi) = (-1)^{n+1} n(n+1)/2. \tag{30}$$

Для эффективности рассеяния назад (radar back scattering) и вперед (forward scattering) из выражений (24)—(30) можно найти:

$$Q_{RBS} = \frac{1}{x^2}\left|\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)(-1)^n[a_n - b_n]\right|^2, \tag{31}$$

$$Q_{FS} = \frac{1}{x^2}\left|\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)[a_n + b_n]\right|^2. \tag{32}$$

Интегральная по углу рассеяния эффективность имеет вид

$$Q_{\text{int}} = \frac{2}{x^2}\sum_{n=1}^{\infty}(2n+1)\left[\left|a_n\right|^2 + \left|b_n\right|^2\right]. \tag{33}$$

Легко видеть, что в отличие от формул (31), (32) интегральная эффективность (33) не содержит слагаемых, обусловленных интерференцией амплитуд рассеяния a_n, b_n в силу ортогональности угловых множителей, описывающих диаграмму направленности излучения для различных мультипольностей.

Влияние среды

Спектральные эффективности рассеяния назад, вперед и нормированная интегральная эффективность рассеяния излучения на серебряных наносферах с радиусом 40 нм в различных матрицах, рассчитанные по вышеприведенным формулам, представлены на рис. 3.5—3.7 [17]. Из рис. 3.5 следует, что эффективность рассеяния назад ($\theta = 180°$) имеет глубокий минимум на частоте $\hbar\omega = 3.15$ эВ, обусловленный деструктивной интерференцией вклада диполь-

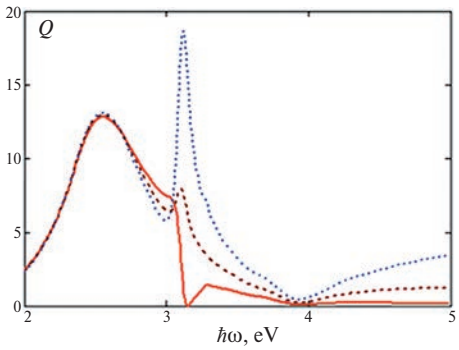


Рис. 3.5. Спектральная эффективность рассеяния на серебряной наносфере радиуса 40 нм в стекле: сплошная кривая — рассеяние назад, пунктир — рассеяние вперед, штриховая кривая — интегральное по углу рассеяние

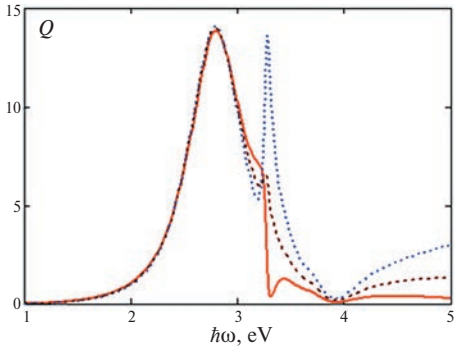


Рис. 3.6. Спектральная эффективность рассеяния на серебряной наносфере радиуса 40 нм в воде: сплошная кривая — рассеяние назад, пунктир — рассеяние вперед, штриховая кривая — интегральное по углу рассеяние

ных и квадрупольных плазмонов в рассеяние. Напротив, эффективность рассеяния вперед ($\theta = 0°$) на частоте $\hbar\omega = 3.116$ эВ имеет ярко выраженные интерференционный максимум, обусловленный конструктивной интерференцией дипольных и квадрупольных плазмонов. Отметим, что дипольный максимум эффективности рассеяния приходится на энергию фотона $\hbar\omega = 2.56$ эВ.

При переходе к матрице с меньшей диэлектрической проницаемостью (по сравнению со стеклом) — воде ($\varepsilon_m = 1.78$), как это следует из рис. 3.6, роль интерференционных эффектов уменьшается. Для серебряных наносфер заданного радиуса в воздухе интерференционные эффекты в рассеянии практически исчезают (рис. 3.7).

Отметим, что минимум эффективности рассеяния на рис. 3.5—3.7, приходящийся на энергию фотона $\hbar\omega = 3.95$ эВ, не связан с интерференционными

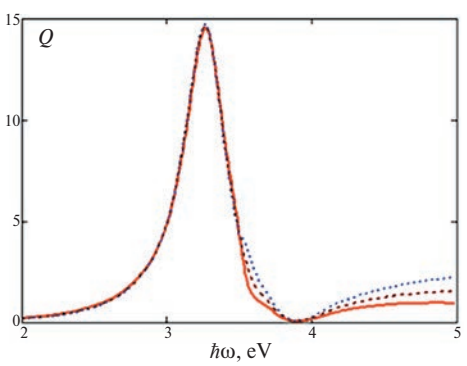


Рис. 3.7. Спектральная эффективность рассеяния на серебряной наносфере радиуса 40 нм в воздухе: сплошная кривая — рассеяние назад, пунктир — рассеяние вперед, штриховая кривая — интегральное по углу рассеяние

эффектами, а определяется ростом мнимой части диэлектрической проницаемости серебра в диапазоне $\hbar\omega > 3.9$ эВ, который обусловлен вкладом межзонных переходов. Межзонные переходы приводят к увеличению поглощения излучения в среде, чему отвечает рост мнимой части диэлектрической проницаемости вещества.

Влияние углов рассеяния

На рис. 3.8 представлена спектральная эффективность рассеяния на наносферах серебра в стекле для различных полярных углов рассеяния и нулевого азимутального угла $\phi = 0$ (см. рис. 3.4). Видно, что для угла рассеяния $\theta = 90°$ кривая спектральной эффективности имеет симметричную колоколообразную форму с центром $\hbar\omega = 3.11$ эВ, что отвечает возбуждению квадрупольных плазмонов. В этом случае вклад дипольных плазмонов в рассеяние равен нулю, поскольку направления волнового вектора рассеянного излучения и вектора напряженности электрического поля в падающей волне совпадают и, таким образом, поляризация падающего и рассеянного излучения взаимно ортогональна. Для угла рассеяния $\theta = 45°$ (штрихпунктирная кривая на рис. 3.8) отсутствует вклад квадрупольных плазмонов в рассеяние, которое в этом случае в основном обусловлено возбуждением дипольных плазмонов.

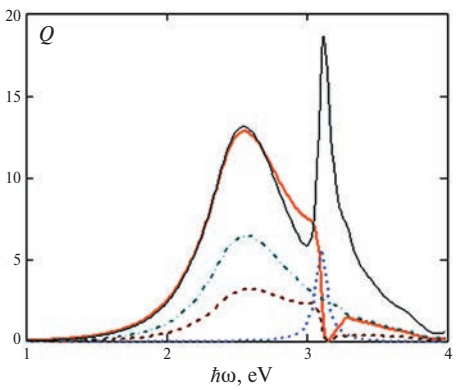


Рис. 3.8. Спектральная эффективность рассеяния излучения на серебряной наносфере радиусом $r_s = 40$ нм в стекле с $\varepsilon_m = 2.25$ для разных углов рассеяния: жирная сплошная кривая — рассеяние назад $\theta = 180°$, пунктир — $\theta = 90°$, штриховая кривая — $\theta = 60°$, штрихпунктир — $\theta = 45°$, тонкая сплошная кривая — рассеяние вперед $\theta = 0°$; $\varphi = 0$

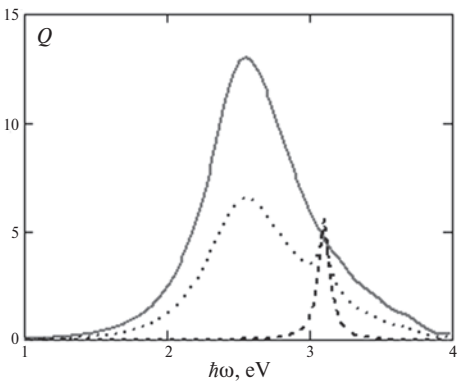


Рис. 3.9. Спектральная эффективность рассеяния линейно-поляризованного излучения на серебряной наносфере в стекле радиуса 40 нм для полярного угла $\theta = 30°$: сплошная кривая — $\varphi = 90°$, пунктир — $\varphi = 45°$, штриховая кривая — $\varphi = 0°$

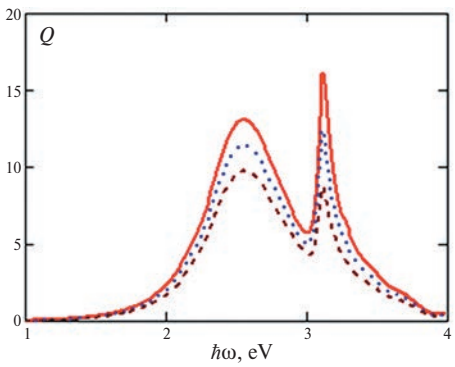


Рис. 3.10. Спектральная эффективность рассеяния линейно поляризованного излучения на серебряной наносфере радиуса 40 нм в стекле для полярного угла $\theta = 90°$: сплошная кривая — $\varphi = 90°$, пунктир — $\varphi = 45°$, штриховая кривая — $\varphi = 0°$

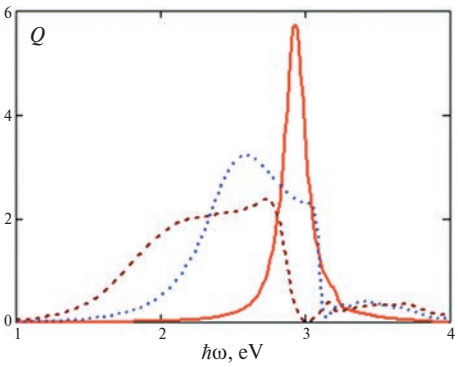


Рис. 3.11. Спектральная эффективность рассеяния для различных радиусов серебряных наносфер в стекле и угла рассеяния $\theta = 60°$, $\varphi = 0°$: сплошная кривая — $r_s = 20$ нм, пунктир — $r_s = 40$ нм, штриховая кривая — $r_s = 60$ нм

Небольшая асимметрия штрихпунктирной кривой объясняется вкладом октупольных плазмонов, спектр которых имеет центральную частоту $\hbar\omega = 3.27$ эВ.

Эффективность рассеяния на серебряной наносфере в стекле линейно поляризованного излучения зависит от величин азимутального и полярного углов рассеяния ф и θ. Это продемонстрировано на рис. 3.9 для полярного угла рассеяния $\theta = 30°$ и рис. 3.10 для $\theta = 90°$. Из рис. 3.10 следует, что для азимутального угла $\phi = 0°$ отсутствует вклад дипольных плазмонов в рассеяние, как об этом уже говорилось выше.

Спектральная эффективность рассеяния в заданный телесный угол ($\theta = 60°$, $\phi = 0°$) приведена на рис. 3.11 для различных радиусов серебряных наносфер, помещенных в стекло. Нетрудно видеть, что для наименьшего радиуса ($r_s = 20$ нм) квадрупольный резонанс практически отсутствует, а максимум дипольного рассеяния смещен в сторону больших частот по сравнению с рассеянием на наносферах больших радиусов ($r_s = 40$ нм, $r_s = 60$ нм). Деструктивная интерференция дипольного и квадрупольного плазмонных резонансов в данном случае наиболее сильно проявляется для наносферы радиусом 60 нм: эффективность рассеяния близка к нулю при энергии фотона вблизи 3 эВ.

Угловая зависимость рассеяния излучения на серебряной наносфере ($r_s = 42$ нм) в стекле представлена на рис. 3.12 для различных энергий фотона.

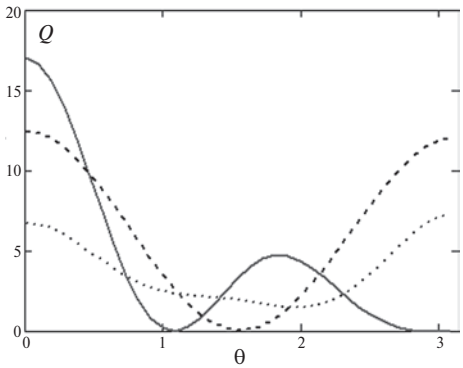


Рис. 3.12. Угловая зависимость эффективности рассеяния излучения на серебряной сфере радиуса 42 нм в стекле для разных частот: сплошная кривая — $\hbar\omega = 3.132$ эВ, пунктир — $\hbar\omega = 3.0$ эВ, штриховая кривая — $\hbar\omega = 2.5$ эВ

Нетрудно видеть, что для данного радиуса наносферы деструктивная интерференция дипольного и квадрупольного вкладов в рассеяние проявляется при энергии фотона $\hbar\omega = 3.132$ эВ ($\lambda = 396$ нм) для двух углов рассеяния 1.08 рад ($\theta = 62°$) и 3.14 рад ($\theta = 180°$). Минимум эффективности при $\hbar\omega = 2.5$ эВ (штриховая кривая рис. 3.12) не связан с плазмонными интерференционными эффектами, а обусловлен параллельностью векторов напряженности поля в падающем и рассеянном импульсах. Энергии фотона $\hbar\omega = 3$ эВ отвечает промежуточный случай, когда интерференция искажает дипольную угловую зависимость, но не приводит к глубоким минимумам в эффективности рассеяния.

Рассмотрим рассеяние на металлической наносфере в стекле электромагнитного импульса фемтосекундного диапазона. Предположим, что импульс имеет скорректированную гауссовскую форму (СГИ) [8]. Подставляя в формулу (17) выражение для сечения рассеяния, следующее из выражений (18)—(23), а также фурье-образ импульса (29), можно рассчитать спектрально-угловую вероятность рассеяния СГИ. В дальнейшем, если не оговорено другое, предполагаем, что $E_0 = 10^{-3}$ а.е., что соответствует интенсивности излучения порядка $3 \cdot 10^{10}$ Вт/см^2.

Зависимость вероятности рассеяния от длительности УКИ

Проанализируем сначала зависимость вероятности рассеяния от длительности импульса в случае, когда плазмонные интерференционные эффекты проявляются наиболее ярко. Это имеет место, например, при рассеянии излучения назад на серебряной наносфере радиусом около 40 нм, помещенной в стекло (см. рис. 3.5). Расчет показывает, что эффективность данного рассеяния при энергии фотона 3.132 эВ и радиус наносферы $r_s = 42$ нм составляет $5.4 \cdot 10^{-5}$ (см. определение эффективности, следующее из формулы (23)). В данном случае эффективность близка к нулю из-за деструктивной интерфе-

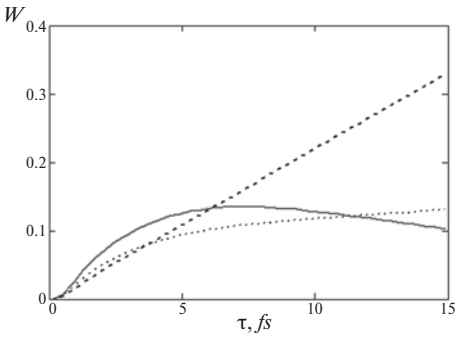


Рис. 3.13. Зависимость вероятности рассеяния электромагнитного импульса на серебряной наносфере ($r_s = 42$ нм) в стекле от его длительности для различных углов рассеяния: сплошная кривая — $\theta = 180°$, пунктир — $\theta = 150°$, штриховая кривая — $\theta = 135°$; $\varphi = 0°$, несущая частота $\hbar\omega = 3.132$ эВ

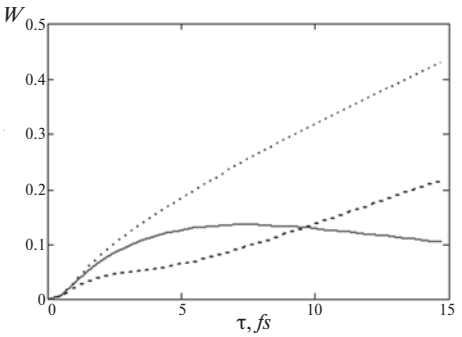


Рис. 3.14. Вероятность рассеяния назад на серебряной наносфере в стекле как функция длительности импульса для различных несущих частот при $\varphi = 0°$: сплошная кривая — $\hbar\omega = 3.132$ эВ, пунктир — $\hbar\omega = 3.09$ эВ, штриховая кривая — $\hbar\omega = 3.27$ эВ

ренции дипольного и квадрупольного вкладов. Вероятность рассеяния СГИ при этом (сплошная кривая на рис. 3.13) имеет максимум при длительности $\tau \cong 7$ фс.

Заметим, что период колебания электромагнитного поля на частоте, отвечающей энергии фотона 3 эВ, составляет 0.218 фс, т. е. длительность СГИ в максимуме сплошной кривой рис. 3.13 равна примерно 32 циклам на несущей частоте. Указанный максимум вероятности связан с наличием минимума в спектральной эффективности рассеяния на несущей частоте и уменьшением ширины спектра импульса с ростом его длительности. При угле рассеяния $\theta = 135°$ вероятность процесса представляет собой монотонно возрастающую функцию τ, которая в субфемтосекундном диапазоне возрастает квадратично с длительностью, но уже для $\tau > 1$ фс выходит на линейный режим. В этом случае роль интерференционных эффектов пренебрежимо мала. Угол рассеяния $\theta = 150°$ отвечает промежуточному случаю, когда интерференция дипольного и квадрупольного рассеяния носит деструктивный характер, но не столь значительна по величине, как при рассеянии назад.

На рис. 3.14 представлена зависимость вероятности рассеяния СГИ назад на серебряной наносфере в стекле от его длительности для различных несущих частот и радиуса наносферы 42 нм. Выбранные несущие частоты соответствуют минимуму эффективности рассеяния излучения в стекле ($\hbar\omega_{min} = 3.132$ эВ — сплошная кривая), а также частотам по обе стороны от

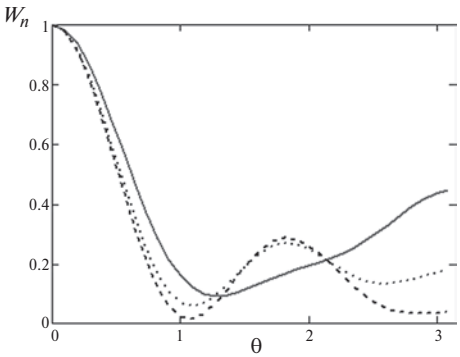


Рис. 3.15. Нормированная угловая зависимость вероятности рассеяния на серебряной сфере радиуса 42 нм в стекле на частоте минимума эффективности рассеяния ($\hbar\omega = 3.132$ эВ) при $\varphi = 0°$ для различных длительностей УКИ: сплошная кривая — $\tau = 1$ фс, пунктир — $\tau = 5$ фс, штриховая кривая — $\tau = 15$ фс

частоты минимума (см. рис. 3.5). Видно, что изменение несущей частоты вблизи минимума эффективности рассеяния существенного изменяет характер зависимости $W(\tau)$. Линейный рост вероятности рассеяния имеет место для частот $\omega \neq \omega_{min}$ при $\tau > 10$ фс. В случае $\omega = \omega_{min}$ вероятность рассеяния $W(\tau)$ так же, как и на рис. 3.10, монотонно уменьшается в диапазоне $\tau > 10$ фс.

Угловые зависимости вероятности рассеяния УКИ на серебряной сфере радиуса 42 нм для различных длительностей импульса представлены на рис. 3.15 для несущей частоты $\hbar\omega_{min} = 3.132$ эВ, отвечающей минимуму эффективности при рассеянии назад (рис. 3.5). Видно, что в данном случае с укорочением импульса увеличивается вероятность рассеяния назад, что объясняется ростом спектральной ширины СГИ. Напротив, в пределе длинных импульсов вероятность рассеяния назад уменьшается из-за большей роли деструктивной интерференции дипольного и квадрупольного рассеяния. Расчет показывает, что для других несущих частот $\omega \neq \omega_{min}$ угловая зависимость вероятности рассеяния в пределе коротких импульсов практически не изменяется, а в случае длинных импульсов отличие проявляется для больших углов рассеяния.

На рис. 3.16 и 3.17 представлена эволюция спектральной вероятности рассеяния назад (рис. 3.16) и вперед (рис. 3.17) на серебряной наносфере радиуса 42 нм с уменьшением длительности импульса. Для удобства сравнения спектры нормированы таким образом, чтобы в максимуме дипольного рассеяния они имели примерно одинаковую величину. Расчеты проводились для $E_0 = 10^{-4}$ а.е. Для достаточно длинных импульсов спектр рассеяния приближается к своему монохроматическому аналогу (см. рис. 3.5). Так для $\tau > 40$ фс хорошо проявляется интерференционный минимум в спектре вероятности рассеяния УКИ назад (рис. 3.16), а на рис. 3.17 для той же длительности импульса имеет место интерференционный максимум. Напротив, для коротких

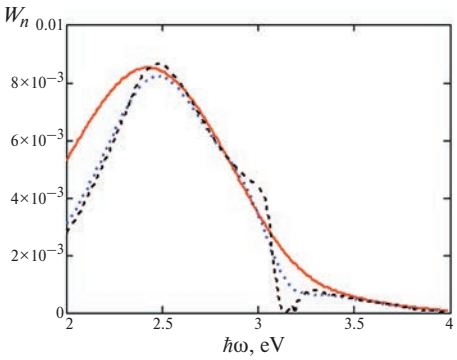


Рис. 3.16. Нормированные спектры рассеяния УКИ назад на серебряной наносфере радиуса 42 нм в стекле для различных длительностей импульсов: сплошная кривая — $\tau = 2$ фс, пунктир — $\tau = 5$ фс, штриховая кривая — $\tau = 40$ фс

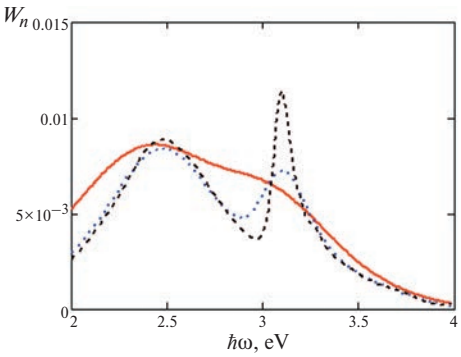


Рис. 3.17. Нормированные спектры рассеяния УКИ вперед на серебряной наносфере радиуса 42 нм для различных длительностей импульсов: сплошная кривая — $\tau = 2$ фс, пунктир — $\tau = 5$ фс, штриховая кривая — $\tau = 40$ фс

импульсов с длительностью порядка 1—5 фс спектр вероятности рассеяния описывается относительно гладкой кривой без экстремумов, отражающих плазмонные интерференционные эффекты.

Сопоставление с золотыми наносферами

В случае золотых наносфер ситуация иная по сравнению с серебряными наносферами. Причину этой разницы можно выяснить, используя рис. 3.18, на котором представлены мнимые части диэлектрической проницаемости серебра и золота в стекле как функции энергии фотона в спектральном диапазоне дипольного и квадрупольного плазмонных резонансов. Видно, что, уже начиная с энергии фотона 2 эВ и выше, мнимая часть диэлектрической проницаемости золота растет за счет вклада межзонных переходов. Напомним, что большая величина мнимой части диэлектрической проницаемости означает сильное поглощение излучения. В результате квадрупольный резонанс в эффективности рассеяния на золотых наносферах подавлен. Соответственно, интерференционные эффекты, связанные с вкладом дипольных и ква-

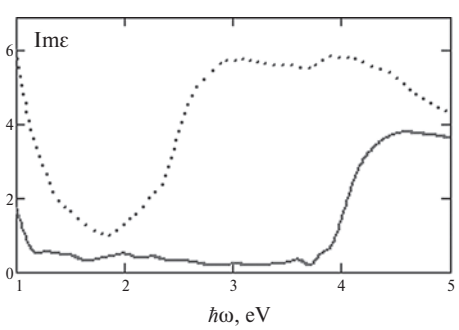


Рис. 3.18. Мнимые части диэлектрической проницаемости серебра (сплошная линия) и золота (пунктир) в стекле как функции энергии фотона

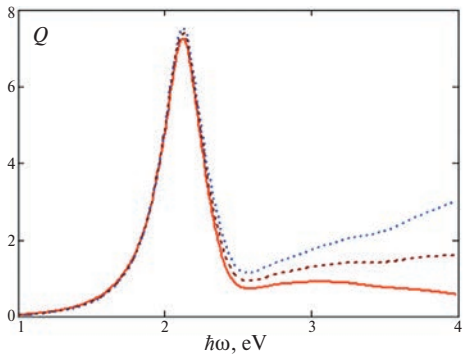


Рис. 3.19. Спектральная эффективность рассеяния на золотой наносфере радиуса 40 нм в стекле: сплошная кривая — рассеяние назад, пунктир — рассеяние вперед, штриховая кривая — интегральное по углу рассеяния

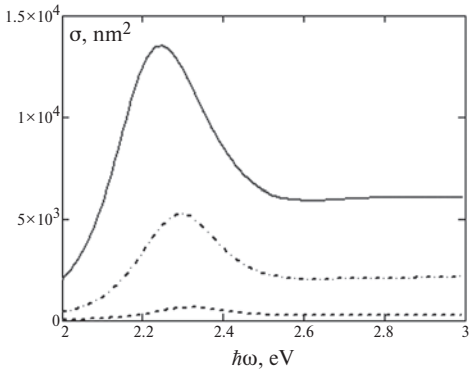


Рис. 3.20. Спектральное сечение поглощения излучения золотыми наносферами различного радиуса в стекле: сплошная кривая — $r_s = 30$ нм, штрихпунктир — $r_s = 20$ нм, штриховая кривая — $r_s = 10$ нм

друпольных поверхностных плазмонов, не проявляются, что демонстрирует рис. 3.19. На этом рисунке изображены зависимости эффективности рассеяния монохроматического излучения на золотой наносфере радиуса 40 нм для трех случаев: рассеяния назад, вперед и усредненное по углу рассеяние (ср. с рис. 3.5).

На рис. 3.20 представлено сечение поглощение излучения на золотых наносферах различного радиуса в стекле, рассчитанное по формулам (9)—(16) с использованием экспериментальных данных для диэлектрической проницаемости золота [11]. Видно, что в отличие от случая серебряных наносфер (см. рис. 3.1) в спектральном сечении поглощения излучения золотыми наносферами отсутствует квадрупольный максимум. Как указывалось выше, причиной этому является сильное поглощение излучения в диапазоне энергий фотонов, больших 2 эВ (см. рис. 3.18) из-за большой величины мнимой части диэлектрической проницаемости золота. В результате основное излучение приходится на дипольный максимум, в то время как в случае серебряных наносфер для радиусов, больших 30 нм, квадрупольный максимум в сечении поглощения доминирует над дипольным (рис. 3.1).

Заключение

В данной главе на основании квантового расчета продемонстрировано, что поглощение вблизи плазмонного резонанса ультракоротких импульсов (фемто- и субфемтосекундной длительности) металлическими наносферами,

помещенными в диэлектрик, носит специфические черты, отличные от случая поглощения длинных импульсов. Так, спектр поглощения малоцикловых импульсов существенно уширен, имеет асимметричную форму и его максимум сдвинут в область меньших несущих частот по сравнению с монохроматическим случаем.

Проанализирована зависимость поглощенной энергии от длительности импульса на различных несущих частотах и для различных радиусов серебряных наносфер. Показано, что в низкочастотном крыле спектра поглощения указанная зависимость имеет максимум и минимум. Положение максимума слабо смещается в область длинных импульсов с увеличением радиуса наносферы и в рассматриваемых случаях лежит в пределах $1.5 < N_{\max} < 2$ (N — число циклов на несущей частоте в импульсе). Положение минимума также возрастает с ростом радиуса наносферы ($3.5 < N_{\min} < 4.5$). Для $N > N_{\min}$ зависимость поглощенной энергии от длительности импульса выходит на прямую линию, что соответствует монохроматическому пределу.

Рассчитаны и проанализированы спектрально-угловые и временные зависимости рассеяния как длинных, так и ультракоротких линейно-поляризованных импульсов на НС в различных матрицах с учетом интерференционных эффектов, обусловленных вкладом в процесс поверхностных плазмонов различной мультипольности. Основные расчеты проведены для серебряных наносфер в стекле. Показано, что с уменьшением диэлектрической проницаемости матрицы роль интерференционных эффектов в рассеянии становится пренебрежимо малой.

Установлено, что характер межплазмонной интерференции в значительной степени определяется полярным углом рассеяния ЭМИ. Так, например, при рассеянии излучения назад на НС с радиусом около 40 нм интерференция вкладов дипольных и квадрупольных плазмонов в процесс носит деструктивный характер. В результате эффективность рассеяния фотона с энергией 3.1 эВ имеет глубокий минимум. Напротив, для тех же параметров задачи межплазмонная интерференция приводит к появлению резкого максимума в спектральной эффективности рассеяния вперед.

Также продемонстрировано, что зависимость вероятности рассеяния УКИ назад от его длительности на несущей частоте, отвечающей интерференционному минимуму в сечении рассеяния, имеет характер кривой с максимумом, которая монотонно убывает с ростом длительности импульса.

Показано, что угловая зависимость вероятности рассеяния УКИ на несущей частоте, отвечающей деструктивной плазмонной интерференции, возрастает для больших углов рассеяния с укорочением ЭМИ. Для малых углов рассеяния зависимость вероятности от длительности импульса слабая. Ана-

лиз эволюции спектра вероятности рассеяния УКИ вперед и назад с изменением длительности импульса показал, что с укорочением ЭМИ до нескольких фемтосекунд интерференционные особенности в спектрах рассеяния исчезают, и они описываются относительно гладкими кривыми без резких особенностей.

В случае золотых наносфер из-за большой величины мнимой части диэлектрической проницаемости в диапазоне энергий фотонов, отвечающем плазмонным резонансам, квадрупольный максимум в сечениях поглощения и рассеяния отсутствует. Это приводит к тому, что максимальная энергия излучения поглощается в области дипольного резонанса, а интерференционные эффекты в сечении рассеяния отсутствуют.

Следует отметить, что процессы излучения и поглощения электромагнитных импульсов, хотя об этом не говорится, рассмотрены здесь в условиях нулевой температуры. На самом деле, температуру нетрудно учесть, если воспользоваться техникой теории безызлучательных переходов [18—20]. Выражения для температурной зависимости константы скорости перехода в приближении Франка-Кондона были получены с применением различных методов: операторного исчисления [21], производящих полиномов [22] и матрицы плотности [23]. В современном виде теория безызлучательных переходов в приближении Франка-Кондона изложена в монографиях [19, 20]. Возможен также выход за пределы этого приближения (см., например, [24]).

Авторы признательны Министерству образования и науки РФ за финансовую поддержку в рамках Госзаказа (НИР № 1940).

Авторы

Астапенко Валерий Александрович, д.ф.-м.н., доцент, главный научный сотрудник, профессор Московского физико-технического института. Область научных интересов: взаимодействие излучения с веществом, поляризационное тормозное излучение, элементарные столкновительные процессы с участием электронов.

Свита Сергей Юрьевич, аспирант, научный сотрудник Московского физико-технического института. Область научных интересов: взаимодействие ультракоротких импульсов с атомами и наночастицами.

Литература

1. *Krausz F., Ivanov M.* Attosecond physics. — Rev. Mod. Phys., 2009, **81**, 163.
2. *Hassan M. Th., Wirth A., Grguras I., Moulet A., Luu T.T.* Attosecond photonics: Synthesis and control of light transients. — Rev. Sci. Instr., 2012,**83**, 111301.

3. *Boulais E., Lachaine R., Hatef A., Meunier M.* Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications. — J. Photochemistry and Photobiology C, 2013,**17**, 26.
4. *Sonnichsen C.* Plasmon in metal nanostructures. — Gottingen: Cuvillier Verlag, 2001. — 134 p.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. — М.: Наука, 1974. — 752 с.
6. *Astapenko V.A.* Simple formula for photoprocesses in ultrashort electromagnetic field. — Physics Letters A, 2010, **374**, 1585.
7. *Астапенко В.А.* Расчет вероятности фотопроцессов, индуцированных ультракороткими электромагнитными импульсами. — Известия вузов. Физика, 2010, **53**, 3.
8. *Astapenko V.* Interaction of ultrafast electromagnetic pulses with matter. — Springer Briefs in Physics, 2013. — 94 p.
9. *Mie G.* Beiträgezur optiktrüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. — Ann. Phys., 1908, **330** (3), 377–445.
10. *Van de Hulst H.C.* Light scattering by small particles. — N.-Y.: Dover Publications, 1981. — 470 p.
11. *Johnson P.B., Chirsty R.W.* Optical constants of the noble metals. — Phys. Rev. B, 1972, **6**, 4370.
12. *Luk'yanchuk B., Zheludev N.I., Maier S.A.*, *Halas N.J., Nordlander P., Giessen H., Chong C.T.* The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials. — Nature Materials, 2010, **9**, 707.
13. *Qiang Lin, Jian Zheng, and Becker W.* Subcyclepulsed focused vector beams. — Phys. Rev. Lett., 2006, **97**, 253902.
14. *Astapenko V.A., Svita S. Yu.* Absorption of ultrashort electromagnetic pulses by metal nanospheres in a dielectric medium. — J. Modern Optics, 2015, **62**, 200.
15. *Астапенко В.А.* Рассеяние ультракороткого импульса электромагнитного излучения на атоме в широком спектральном диапазоне. — ЖЭТФ, 2011, **139**, 228.
16. *Астапенко В.А.* Рассеяние ультракоротких лазерных импульсов на металлических наночастицах. — Прикладная физика, 2011, № 3, 5.
17. *Astapenko V.A., Svita S. Yu.* Scattering of electromagnetic pulses by metal nanospheres in the vicinity of a Fano-like resonance. — Phys. Lett. A., 2015, **379**, 1293.
18. Проблемы физики полупроводников / под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. — М.: ИЛ, 1957. — 629 с.
19. *Kuznetsov A.M.* Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology. — N.-Y.: Gordon and Breach, 1995. — 622 p.

20. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces / Ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin and O.J. Ilegbusi. — Amsterdam: Elsevier Inc., 2007. — 785 p.
21. *Feynman R.* An operator calculus having application in quantum electrodynamics. — Phys. Rev., 1951, **84**, 108—128.
22. *Пекар С.Н.* О влиянии деформации решеток электронами на оптические и электрические свойства кристаллов. — Успехи физич. наук, 1953, **50**, 197—252.
23. *Kubo R., Toyozava Y.* Application of the method of generating function to radiative and non-radiative transitions of a trapped electron in a crystal. — Progr. Theor. Phys., 1955, **13**, 160—182.
24. *Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.I., Fleurov V.N.* Tunneling Phenomena in Chemical Physics. — N.Y.: Gordon and Breach Science Publ., 1989. — 336 p.

ГЛАВА 4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕДИНИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Наноструктурированные материалы широко используются в различных областях промышленности: машиностроении, электронике, медицине [1, 2]. Причем следует отметить, что первые работы на эту тему появились довольно давно. Так, на основе наночастиц еще в 1950-е гг. были разработаны мембраны для промышленного разделения изотопов методом диффузии (ссылку на эти работы можно найти в обзоре [3]). Установлено, что наночастицы металлов могут обладать нелинейными оптическими свойствами, увеличенной механической прочностью, высокой диффузионной подвижностью, специфическими магнитными и электрическими свойствами [4—6]. В связи с этим открывается отчетливая перспектива использования материалов на основе наночастиц различных металлов и их оксидов в биотехнологиях [7], сенсорах [8], медицинских диагностических системах [9], катализаторах [10—12], в различных областях электроники [13, 14].

Для практического использования наноструктурированных покрытий на основе наночастиц первостепенное значение имеет изучение их фундаментальных характеристик: строения, электронной структуры и адсорбционных свойств единичных наночастиц и возможности их участия в различных адсорбционных и каталитических процессах. Как правило, свойства наночастиц заметно отличаются от массивных образцов. На наш взгляд, такое отличие обусловлено иным по сравнению с кристаллическими образцами атомным и электронным строением наночастиц и гораздо большей относительной долей поверхностных атомов [15]. Изучению уникальных характеристик наночастиц посвящены многочисленные работы (см., например, монографии и обзоры [1, 4, 5, 16, 17]). Исследована зависимость физических характеристик (строение и электронная структура), химических, в том числе адсорбционных, свойств наночастиц от таких параметров, как геометрические размеры, форма, элементный состав. Большое внимание уделяется также влиянию на

эти характеристики подложки и температуры [18—20]. Следует отметить также, что в некоторых работах были рассмотрены эффекты, вызванные неоднородностью строения наночастиц, как биметаллических [21, 22], так и состоящих из одного элемента, например золота [23].

Интенсивно изучаются физико-химические свойства наночастиц золота, которые, в отличие от массивного золота, являющегося химически инертным, принимают участие в ряде химических реакций в качестве катализатора [24—30]. Первое упоминание о химической активности золота датируется 1906 г., когда было обнаружено образование воды при пропускании кислорода и водорода над нагретой золотой сеткой [31]. Активность золотой сетки оказалась невысокой, что в целом согласовывалось с известными представлениями о низкой каталитической активности массивного золота. В течение последующих 60—70 лет работы по катализу на золоте носили эпизодический характер [32, 33].

Ситуация резко изменилась в 1987 г., когда было убедительно продемонстрировано, что кластеры золота являются эффективными катализаторами окисления CO [34]. Методом дифракции рентгеновских лучей был определен размер кластеров, оказавшийся равным 50 Å. Это открытие послужило отправной точкой для ряда исследований, в ходе которых были разработаны эффективные золотосодержащие катализаторы гидрирования [35, 36], изомеризации [37, 38], гидродехлорирования [39, 40], окисления [41] и конверсии углеводородов [42, 43]. Для объяснения каталитических свойств наночастиц золота много внимания было уделено экспериментальному и теоретическому исследованию адсорбции на единичных малоатомных кластерах золота водорода и кислорода [44, 45]. Было установлено, что водород адсорбируется на нанокластерах золота при $T = 78—100$ K с теплотой адсорбции порядка 10 ккал/моль. Как показано в работе [46], до 1 % поверхностных атомов золота остаются связанными с адсорбированным водородом даже при $T = 473$ K. Дальнейшие исследования каталитических реакций на наночастицах золота показали, что для некоторых реакций выход продуктов повышается при использовании смесей наночастиц никеля и золота [30, 47].

Помимо изучения новых перспективных материалов, таких как золото, не ослабевает интерес и к веществам с известной химической активностью, например никелю, платине и др. Пример такого исследования представлен в работе [18], где определены структура и химическая активность нанокластеров платины размером 0.8—1 нм, а также обнаружена взаимосвязь между строением нанокластера и эффективной температурой каталитического окисления пропанола-1 (C_3H_7OH).

Большое влияние на свойства наночастиц может оказывать подложка, на которую наносятся наночастицы [48]. Значительное распространение полу-

чили подложки на основе окисленного алюминия, в том числе наноструктурированного. Последние обычно рассматриваются в качестве энергоповышающих добавок к топливам [49], однако широко используются и как носители катализаторов в гетерогенных реакциях [50]. Важно использовать методы анализа, позволяющие получать максимально подробную и достоверную информацию о структуре и электронных свойствах единичных наночастиц. Этому требованию отвечает метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), применяемый совместно с Оже- и масс-спектрометрией [51—53].

Несмотря на значительное число экспериментальных и расчетных работ, природа таких активных центров, на наночастицах, до конца не понята [54—58]. Простой механизм хлорирования декана, толуола и циклогексана с использованием катализатора, в котором нанокластеры меди содержатся в поли-пара-ксилилене, представлен в работе [11]. Ряд авторов связывает высокую активность наночастиц с ростом координационно ненасыщенных атомов в малых кластерах, другие коллективы приводят данные о преимущественном участии в катализе ионов золота и вторичном значении размерного эффекта. Наконец, есть работы, связывающие активность золота исключительно с атомами на границе раздела фаз металл-подложка [59—61].

В последнее время становится очевидным, что для идентификации активных центров катализатора необходимо использовать модельные системы, близкие по своей структуре к реальным катализаторам, но обладающие фиксированными размером, формой и распределением наночастиц по поверхности подложки [62—66].

Представляло интерес сопоставить физические и химические свойства наночастиц металлов и их оксидов, нанесенных различными методами на подложки различной природы. Ниже представлены результаты исследования современными аналитическими методами (сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия, Оже-спектроскопия) в сверхвысоковакуумных условиях наночастиц золота, никеля и платины, нанесенных на поверхность высокоориентированного пиролитического графита, окисленных алюминия, кремния и титана. Задача состоит в выяснении ряда свойств этих наночастиц: геометрические размеры, структура и электронное строение, а также химический состав их поверхности.

4.1. Условия проведения эксперимента

Исследование физико-химических свойств наночастиц золота, никеля и платины было выполнено на экспериментальном аналитическом комплексе, включающем сверхвысоковакуумный откачной пост, сканирующий туннель-

ный микроскоп (СТМ), Оже-спектрометр, квадрупольный масс-спектрометр, шлюзовую камеру и вспомогательное оборудование, предназначенное для подготовки образцов и транспортировки их между исследовательскими модулями внутри комплекса, а также напуска в камеру газообразных реагентов. Базовое давление в исследовательском комплексе составляет $P = 2 \cdot 10^{-10}$ торр.

Экспериментальные образцы — наночастицы на основе золота, никеля и платины, нанесенные на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), окисленных алюминия, никеля и титана были приготовлены методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД), путем осаждения на подложку из коллоидной дисперсии (КД) и пропитки поверхности раствором предшественника (ПП).

Метод ЛЭД состоит в образовании плазмы, в которой заряжаются капли расплавленного металла микронного размера при испарении материала металлической мишени лазерным пучком [67] (см. также главу 13). При этом начинается обусловленный капиллярной неустойчивостью процесс деления исходных капель вплоть до нанометрового размера с последующим осаждением на поверхности ВОПГ. Из-за быстрого остывания, образовавшиеся наночастицы не успевают кристаллизоваться и оказываются в аморфном состоянии [30]. Это означает, что распределение расстояний и углов между атомами в наночастице имеет широкую дисперсию. Степень заполнения поверхности подложки наночастицами регулировалась временем экспозиции образца в плазме и находилась в диапазоне 10—100 %.

Для приготовления наночастиц методом КД использовали стандартный метод, описанный в работе [68]. Наночастицы, заключенные в органическую оболочку, осаждали на подложку и для удаления мицеллярной оболочки покрытие промывали раствором этилового спирта при $T = 350$ K. При синтезе наночастиц методом ПП предшественник сушили, помещали в вакуумную установку СТМ и прокаливали в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 2 \times 10^{-10}$ торр) при 500 K в течение 6 ч. Такая обработка, согласно данным [69], приводит к разложению прекурсора золота с образованием кристаллических наночастиц металла. Эти означает, что дисперсия расстояний и углов между атомами, образующими наночастицу, значительно уже и значения этих параметров близки к значениям, известным для соответствующих макроскопических кристаллов.

Основным инструментом, применявшимся нами для исследования структуры и электронного строения наночастиц, был сканирующий туннельный микроскоп «Омикрон» марки UHV VT STM (Германия). Во время измерений использовались стандартные топографические и спектроскопические мето-

дики сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Как правило, топографические изображения поверхностей исследуемых образцов были получены в режиме «постоянного тока». Зависимости туннельного тока от напряжения на наноконтакте СТМ (далее — вольт-амперные характеристики, ВАХ) измерялись непосредственно в ходе эксперимента, а зависимости проводимости от напряжения ($dI/dV = f(V)$) были получены численным дифференцированием первых. В некоторых случаях на основе спектроскопических данных были построены «токовые изображения» поверхностей образцов, представляющие собой поверхностные распределения значений туннельных токов при некотором напряжении. Таким образом, «токовые изображения» отражают локальную проводимость различных участков поверхности образца.

Электронное строение наночастиц определяли по виду спектров зависимости туннельного тока от напряжения, подаваемого на иглу СТМ. Известно, что при контакте металлического острия СТМ с чистым металлом фиксируется *S*-образная кривая ВАХ [70]. Изменение степени окисления металла или химического состава наночастиц приводит к появлению на *S*-образной кривой участка с нулевой проводимостью, который обычно отождествляется с запрещенной зоной [71].

Электронное строение изготовленных экспериментальных образцов описывается в терминах физики твердого тела — проводимость и запрещенная зона. Эти термины в данном случае используются нами для наночастиц (ограниченных систем) в следующем смысле: в достаточно плотном дискретном спектре электронных состояний ($\Delta E < kT$, где ΔE — расстояние между уровнями) расстояние между верхним занятым (*HOMO*) и нижним незанятым (*LUMO*) уровнями (E_{HL}) удовлетворяет условию $E_{HL} \gg kT$. Проводимость наноконтакта СТМ, содержащего наночастицы, определяется спектром состояний этой частицы, что в указанном выше случае формирует ВАХ с участком нулевого тока, размер которого соответствует E_{HL}, т. е. области с нулевой плотностью состояний в окрестности уровня Ферми.

Заранее подготовленные стандартными методами острия СТМ из платино-иридиевой проволоки и вольфрамовой проволоки содержатся в сверхвысоком вакууме при $P \leqslant 2 \times 10^{-10}$ торр. Далее они перемещались к ионной пушке и подвергались дополнительной обработке — бомбардировке ионами аргона Ar^+ при энергии ионов $E = 500$ эВ и токе $I = 1$ мкА в течение 30 минут при давлении аргона $P = 1 \times 10^{-6}$ торр. По окончании бомбардировки острия возвращались в СТМ, и проводилось контрольное сканирование чистой атомно-гладкой поверхности ВОПГ при высоком напряжении смещения $V \geqslant 2.5$ эВ, до получения гладких экспоненциальных зависимостей туннельного тока от

расстояния острие — поверхность, $I(Z)$, и S-образного напряжения, $I(V)$, при сканировании поверхности ВОПГ.

Для определения химического состава образцов использовался Оже-спектрометр «Омикрон» CMA-100 (Германия) с энергоанализатором типа «цилиндрическое зеркало», работающий в аналоговом режиме.

Большинство экспериментов было проведено при комнатной температуре. После помещения исследуемых образцов в исследовательский центр они прогревались до температуры свыше 373 K для устранения адсорбированных частиц.

Адсорбционные и каталитические свойства наночастиц по отношению к водороду, кислороду и воде изучали при $T = 300$ K и давлении $P = 1 \times 10^{-6}$ торр. Экспозиция образцов в газообразных реагентах измерялась в Ленгмюрах (1 Л $= 10^{-6}$ торр $\cdot$ с), что приблизительно соответствует одному соударению молекулы из газовой фазы с каждым атомом поверхности в секунду.

Качественный анализ продуктов адсорбции тестовых молекул проводили на Оже- и масс-спектрометрах. Результаты адсорбционных процессов и химического взаимодействия на поверхностях наночастиц определялись ВАХ туннельного тока. Кроме того, для идентификации адсорбированных молекул использовалась разработанный нами метод туннельной электронно-коле-

Таблица 4.1. Перечень экспериментальный образцов

Подложка	Металл	Метод нанесения	Условное обозначение экспериментального образца
графит	Au	ЛЭД	$Au_{аморф}$/ВОПГ
графит	Au	ПП	$Au_{ПП}$/ВОПГ
графит	Ni	ЛЭД	$Ni_{амоф}$/ВОПГ
графит	Ni	ПП	$Ni_{ПП}$/ВОПГ
графит	Ni	КД	$Ni_{КД}$/ВОПГ
графит	Pt	ЛЭД	$Pt_{аморф}$/ВОПГ
графит	Pt	ПП	$Pt_{ПП}$/ВОПГ
окисленный алюминий	Au	ПП	$Au_{ПП}/Al_2O_3/Al$
окисленный алюминий	Ni	ЛЭД	$Ni_{аморф}/Al_2O_3/Al$
окисленный алюминий	Ni	КД	$Ni_{КД}/Al_2O_3/Al$
окисленный кремний	Au	ПП	$Au_{ПП}/SiO_2/Si$
окисленный кремний	Ni	ЛЭД	$Ni_{аморф}/SiO_2/Si$
окисленный кремний	Ni	КД	$Ni_{КД}/SiO_2/Si$
окисленный титан	Au	ПП	$Au_{ПП}/TiO_2/Ti$
окисленный титан	Ni	ЛЭД	$Ni_{аморф}/TiO_2/Ti$
окисленный титан	Ni	КД	$Ni_{КД}/TiO_2/Ti$

бательной спектроскопии [72, 73]. Например, при адсорбции или образовании во время эксперимента на наночастицах молекул воды на кривой ВАХ появляется серия локальных максимумов, связанных с электронно-колебательным возбуждением валентного ($E_{ОН} = 0.45$ эВ) и деформационного ($E_{деф} = 0.2$ эВ) колебания. Количество образовавшихся молекул воды, адсорбированных на поверхности наночастиц, определяли по числу точек на поверхности наночастиц, в которых измеренные ВАХ содержали локальные максимумы, связанные с электронно-колебательным возбуждением воды.

Перечень исследованных экспериментальных образцов, методы приготовления и их условные обозначения представлены в табл. 4.1.

4.2. Наночастицы золота

Современными аналитическими методами определены физико-химические характеристики, такие как форма, размеры, электронное строение и состав образцов, содержащих наночастицы золота, нанесенные на поверхности графита, оксидов алюминия, кремния и титана различными методами. Показано, что наночастицы золота размером 2—9 нм не содержат примеси и обладают проводимостью металлического типа.

Аморфные наночастицы золота на поверхности ВОПГ

Полученные с помощью СТМ изображения поверхности ВОПГ, содержащей наночастицы золота (образец $Au_{аморф}$/ВОПГ) показали, что в зависимости от условий нанесения методом ЛЭД на графите могло формироваться как сплошное покрытие (степень заполнения поверхности близка к 100 %), так и покрытие, состоящее из изолированных наночастиц (степень заполнения поверхности около 10 %). Однако геометрические размеры наночастиц в обоих случаях оказались очень близки. Необходимо отметить, что при низкой степени заполнения поверхности подложки наночастицы распределяются на ней хаотично. На рис. 4.1 представлено топографическое изображение сплошного покрытия, состоящего из наночастиц золота, и гистограмма распределения этих наночастиц по размеру, полученная по приведенному изображению с помощью программы обработки СТМ-изображений. Из этих данных был определен характерный латеральный диаметр наночастицы золота, который составил 2—4 нм.

Токовое изображение участка поверхности ВОПГ, содержащего единичные наночастицы золота (участки А), и соответствующие ВАХ, измеренные на наночастицах (кривая А) и ВОПГ (кривая В), усредненные по десяткам

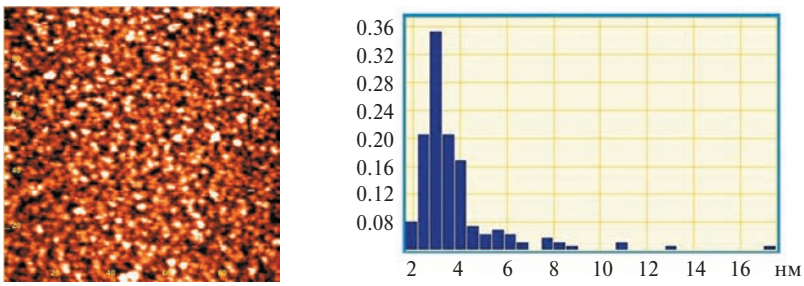


Рис. 4.1. Образец $Au_{аморф}$/ВОПГ с покрытием 100% поверхности подложки: слева — топографическое изображение поверхности образца, справа — гистограмма распределения наночастиц золота по диаметрам

одинаковых спектров продемонстрированы на рис. 4.2. Изображение сформировано по значениям туннельных токов, измеренных при напряжении на наноконтакте СТМ, равном $V = -0.5$ В. Наночастицы золота имеют вид темных пятен, что соответствует большим значениям туннельного тока по сравнению с туннельным током из графита. Видно, что проводимость наночастицы золота заметно отличается от проводимости ВОПГ (в большую сторону). Кривые соответствуют наноконтакту, образованному двумя проводниками. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что наночастицы золота не содержат посторонних примесей. Этот вывод подкрепляется данными Оже-спектроскопии (рис. 4.3). На них наблюдаются только максимумы, связанные с электронными переходами в атомах золота и углерода, который является материалом подложки.

Данные по проводимости наночастиц золота, представленные на рис. 4.2, непосредственно подтверждаются и для другого образца с меньшим числом

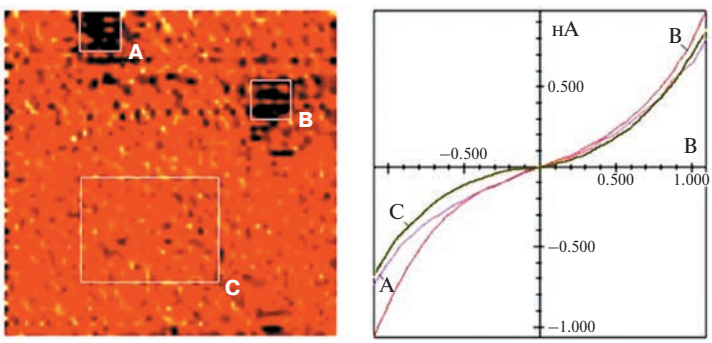


Рис. 4.2. Образец $Au_{аморф}$/ВОПГ: а — токовое изображение (чем больше ток — тем темнее точка), 37×37 нм; б — ВАХ, измеренные на наночастицах золота (кривые A и B) и ВОПГ (кривая C)

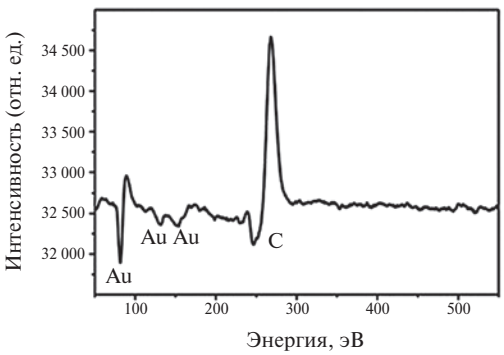


Рис. 4.3. Энергетический спектр Оже-электронов, эмитированных из образца $Au_{аморф}$/ВОПГ

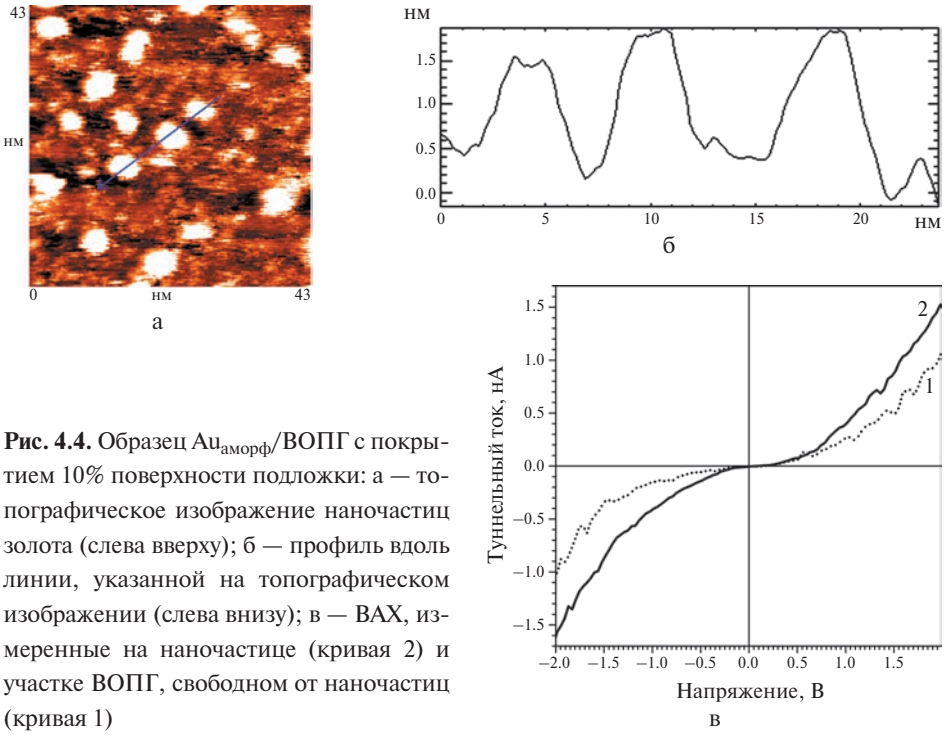


Рис. 4.4. Образец $Au_{аморф}$/ВОПГ с покрытием 10% поверхности подложки: а — топографическое изображение наночастиц золота (слева вверху); б — профиль вдоль линии, указанной на топографическом изображении (слева внизу); в — ВАХ, измеренные на наночастице (кривая 2) и участке ВОПГ, свободном от наночастиц (кривая 1)

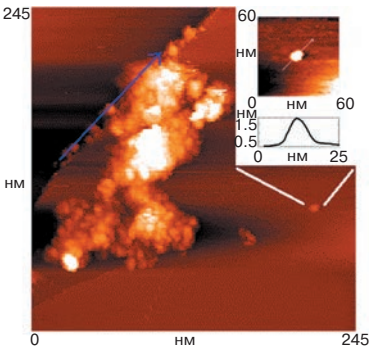
наночастиц. Пример изображения поверхности ВОПГ, покрытой наночастицами золота (чем светлее точка — тем выше данный участок поверхности), профиль образца вдоль указанной линии и ВАХ, измеренные на ВОПГ (кривая 1) и золотой наночастице (кривая 2), изображены на рис. 4.4. Кривые ВАХ имеют *S*-образную форму, которая характерна для наноконтакта, образованного проводниками.

Кристаллические наночастицы золота на поверхности ВОПГ

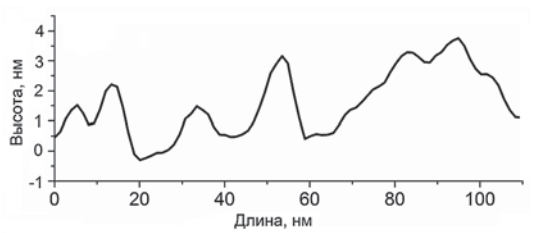
Морфологические и электронные особенности образца $Au_{ПП}$/ВОПГ — поверхности ВОПГ, содержащей наночастицы золота, нанесенные методом ПП, приведены на рис. 4.5.

На рис.4.5а представлено топографическое изображение поверхности $Au_{ПП}$/ВОПГ. Видно, что формирование наночастиц Au происходит преимущественно вблизи дефектов поверхности ВОПГ (границы террасы и атомные вакансии). Золото на ВОПГ представляет собой либо изолированные наночастицы размером 4—5 нм, либо крупные агломераты с латеральным размером 40–100 нм, состоящие из отдельных 5-нм наночастиц (рис. 4.5б).

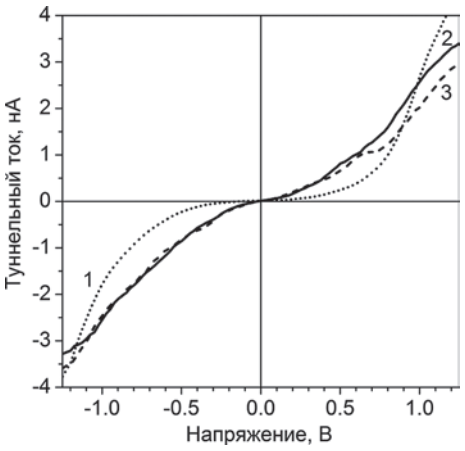
ВАХ для наночастиц Au и ВОПГ (рис. 4.5в) близки по форме и соответствуют контакту острия СТМ с проводящим субстратом [70, 74]. В диапазоне напряжений от –1.2 до +0.8 В абсолютные значения туннельного тока, протекающего между острием СТМ и наночастицами Au, оказываются больше абсолютных значений туннельного тока, текущего между поверхностью ВОПГ и острием СТМ (рис. 4.5в). Это ожидаемо, поскольку плотность электронных состояний в золоте выше, чем в графите [75—78]. Хотя, как оказалось, свой-



а



б



в

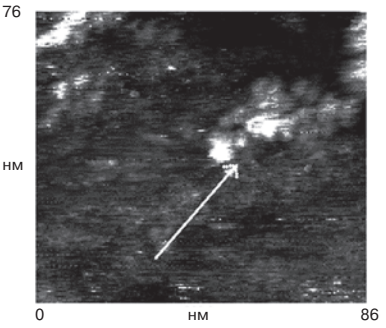
Рис. 4.5. Образец $Au_{ПП}$/ВОПГ: а — изображение наночастиц золота на поверхности ВОПГ, на вставке даны увеличенные изображение и профиль изолированной наночастицы; б — рельеф наночастиц и кластера золота вдоль линии, обозначенной стрелкой на (а); в — ВАХ для ВОПГ (1), наночастицы золота из кластера (2) и изолированной наночастицы золота (3)

ства изолированных и входящих в кластеры наночастиц тождественны (рис. 4.5в, кривые 2 и 3), ниже приводятся результаты измерений, выполненные только на единичных наночастицах.

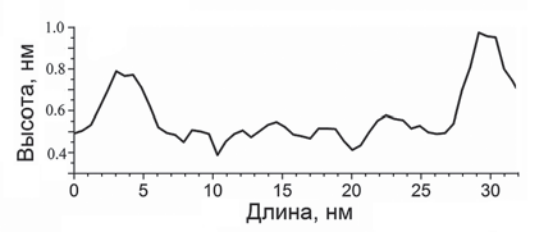
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного кремния

Исследованы морфология и электронное строение поверхности полупроводника — окисленного кремния, содержащего наноструктурированное покрытие на основе золота, нанесенное методом ПП. На рис. 4.6 представлены топографическое изображение $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ (рис. 4.6а), профиль вдоль кластера наночастиц (рис. 4.6б) и ВАХ, измеренные на наночастицах и подложке (рис. 4.6в).

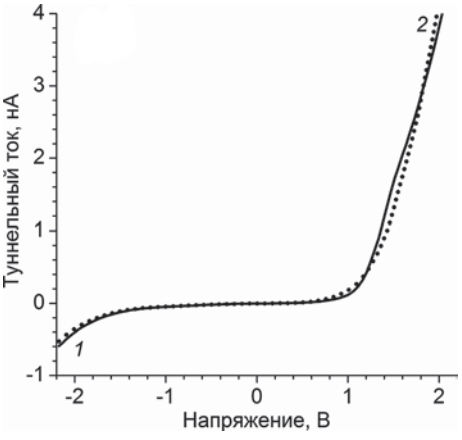
Размер единичных наночастиц Au для образца $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ составляет 4—5 нм. Сравнение размеров наночастиц золота в образцах $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ и $Au_{ПП}$/ВОПГ позволяет заключить, что тип подложки не оказывает существенного влияния на форму и размеры наночастиц золота, осажденного на пластинки ВОПГ и окисленного кремния (SiO_2/Si) методом пропитки. ВАХ, измеренные на SiO_2/Si (рис. 4.6в, кривая 1) и золоте (рис. 4.6в, кривая 2), со-



а



б



в

Рис. 4.6. Образец $Au_{ПП}/SiO_2/Si$: а — изображение наночастиц золота на поверхности подложки; б — рельеф кластера наночастиц золота вдоль линии, обозначенной стрелкой на (а); в — ВАХ для SiO_2/Si (1) и наночастицы золота (2)

впадают между собой и резко отличаются от ВАХ, измеренных на золоте для $Au_{ПП}$/ВОПГ (рис. 4.5в, кривые 2 и 3).

На ВАХ, полученных для наночастиц золота на SiO_2/Si, ветви, соответствующие положительным и отрицательным значениям напряжения, приложенного к острию СТМ, асимметричны. По своей форме они соответствуют ВАХ для диода типа металл–диэлектрик–полупроводник (МДП-диод). Можно предположить, что, как и в МДП-диоде, на границе раздела золото–оксид кремния–кремний (материалов, имеющих различные значения уровней Ферми) происходит перераспределение электронной плотности [79], причем область пространственного заряда локализуется в кремнии. Это означает, что благодаря разности значений уровней Ферми из кремния (φ = 4.8—4.9 эВ [80]) и золота (φ = 5.1—5.5 эВ [81]) наночастицы Au заряжаются отрицательно. Кроме того, полученные спектроскопические данные косвенно указывают на то, что наночастицы золота не содержат посторонних включений, в частности водорода, кислорода и хлора, которые по условиям приготовления образца могли бы в нем присутствовать.

Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного алюминия

Форма, размеры и электронное строение наночастиц золота, нанесенных на окисленную поверхность монокристалла алюминия (образец $Au_{ПП}/Al_2O_3/Al$), определены методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Размер наночастиц золота (6—8 нм) приблизительно совпадает с измеренным ранее на образцах $Au_{ПП}$/ВОПГ и $Au_{ПП}/SiO_2$/Si. На рис. 4.7 демонстрируются ВАХ, измеренные в различных точках этого образца.

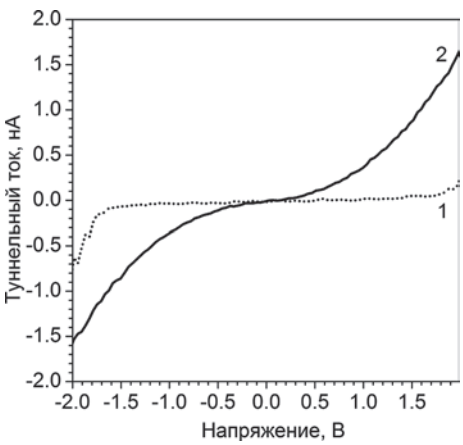


Рис. 4.7. Электронное строение поверхности, образец $Au_{ПП}/Al_2O_3/Al$

Вольт-амперные характеристики этого образца, измеренные на подложке и наночастицах, существенно различаются: ВАХ подложки характеризуются значительным участком с нулевой проводимостью — запрещенной зоной, ширина которой достигает 2.8 эВ, а ВАХ наночастиц соответствуют материалу с металлическим типом проводимости. По-видимому, такое различие обусловлено тем, что оксид алюминия содержит большое количество дефектов и наночастицы, как это было

показано на примере образца $Au_{ПП}$/ВОПГ, образуются именно на дефектах. Следует также учесть, что оксид алюминия образует достаточно тонкую пленку (толщина 1 нм) на поверхности монокристалла металла. В этом случае нельзя исключить электрический контакт между золотом и алюминием — металлами, что и проявляется в туннельных спектрах.

Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного титана

В сверхвысоковакуумных условиях с помощью СТМ изучены структура и электронное строение наночастиц золота, нанесенных на поверхность окисленного монокристалла титана, — образец $Au_{ПП}/TiO_2/Ti$. ВАХ, измеренные как на наночастицах, так и на подложке, приведены на рис. 4.8.

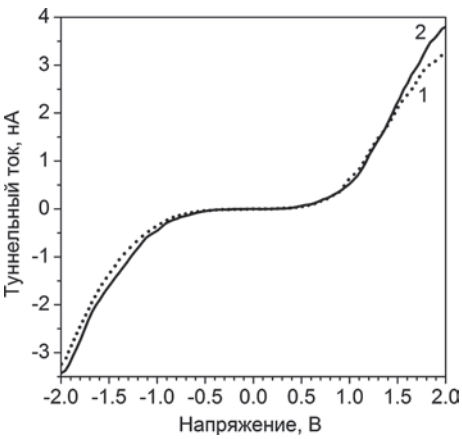


Рис. 4.8. Образец $Au_{ПП}/TiO_2/Ti$: ВАХ подложки (кривая 1) и наночастиц (кривая 2)

На поверхности монокристаллического оксида титана образовались наночастицы, размер которых составляет 4—9 нм, причем значительная часть наночастиц входит в кластеры, а ВАХ подложки и наночастиц практически совпадают. Это совпадение может быть объяснено тем, что, как и в случае, описанном выше, наночастицы формируются на дефектах оксидной пленки и непосредственно контактируют с металлом, а сама оксидная пленка содержит значительное число дефектов. Это резко меняет электронное строение пленки и приводит к кажущемуся исчезновению запрещенной зоны.

Результаты и выводы

Изучение морфологических особенностей и электронного строения наноструктурированных покрытий, состоящих из единичных наночастиц золота, нанесенных различными методами на подложки различной природы — проводник ВОПГ и полупроводники — оксиды алюминия, кремния и титана, показало, что: 1) на подложках всех типов образуются единичные сферические наночастицы, размер которых колеблется в пределах 2—9 нм; 2) возможно образование кластеров наночастиц размером до 100 нм; 3) наночастицы имеют металлический тип проводимости; 4) наночастицы, формирующиеся мето-

дом ПП, локализуются на дефектах поверхности; 5) свойства наночастиц, расположенных изолированно и в составе многочастичных кластеров, идентичны.

4.3. Наночастицы никеля

Выявлены некоторые характеристики наночастиц на основе никеля — геометрические форма и размеры, тип проводимости, химический состав, нанесенных различными методами на подложки, отличающиеся электронным строением. Установлено, что наночастицы данного типа могут иметь мозаичное строение и покрыты оксидной оболочкой.

Аморфные наночастицы никеля на графите

Определены морфологические и энергетические особенности поверхности ВОПГ с покрытием из наночастиц никеля, нанесенным методом ЛЭД (образец $Ni_{аморф}$/ВОПГ). На исследованном образце степень заполнения поверхности подложки наночастицами составила порядка 10 % (см. рис. 4.9). По данным топографических измерений в СТМ определены характерные форма и размеры наночастиц никеля.

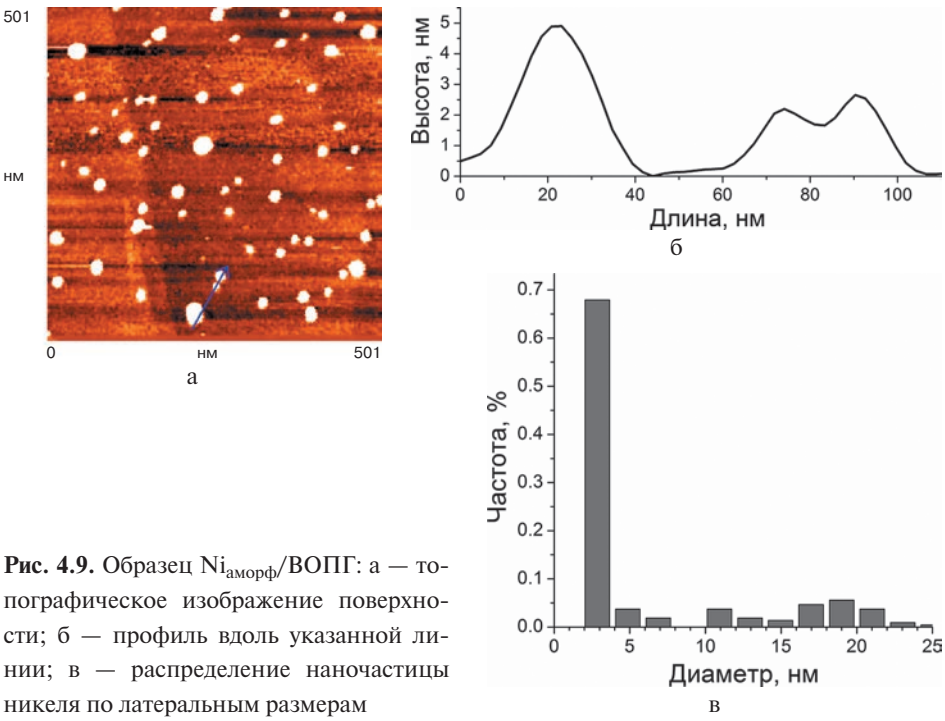


Рис. 4.9. Образец $Ni_{аморф}$/ВОПГ: а — топографическое изображение поверхности; б — профиль вдоль указанной линии; в — распределение наночастицы никеля по латеральным размерам

Нетрудно видеть (рис. 4.9а), что эти наночастицы имеют форму, близкую к сферической. Представленная на рис. 4.9в гистограмма распределения наночастиц по диаметрам позволила установить, что более 60 % всех наночастиц имеют диаметр около 4 нм. Это несколько превосходит размер наночастиц, полученный из анализа изображений , полученных методом просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ на стандартных сетках [82] и кремниевых подложках [30, 83].

Есть ряд причин, по которым наночастицы, нанесенные на поверхность ВОПГ и исследуемые методами сканирующей туннельной микроскопии, могут выглядеть крупнее, чем ожидалось. Во-первых, нельзя исключить увеличения размеров наночастиц за счет прилипания к ним отдельных атомов никеля, присутствующих на подложке. Они могут достаточно свободно мигрировать по поверхности ВОПГ — монокристалла с большими, практически бездефектными атомно гладкими террасами. Во-вторых, на топографических изображениях видно, что некоторые крупные наночастицы состоят из нескольких мелких. Еще одна вероятная причина, по которой измерения в СТМ показывают, что размеры наночастиц несколько отличаются от размеров, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии в большую сторону. Она связана с конечным размером радиуса закругления зонда. Когда острие СТМ с радиусом закругления около 1 нм при сканировании огибает наночастицы диаметром около 2 нм, измеренный размер наночастицы окажется равным приблизительно 4 нм — эффект конволюции.

Кроме наночастиц диаметром 4 нм, на изображении встречаются и более крупные наночастицы, диаметр которых составляет 15—20 нм. Однозначный ответ на вопрос о том, являются ли они агломератами наночастиц меньшего размера, получить не удалось. По-видимому, крупные наночастицы могут быть как агломератами мелких, так и цельными.

Элементный состав образца $Ni_{аморф}$/ВОПГ перед установкой образца в СТМ исследован с помощью Оже-спектрометра. Спектр энергий Оже-электронов приведен на рис. 4.10. На нем отчетливо видны линии атомов углерода (272 эВ), кислорода (503 эВ) и ряд линий, связанных с никелем — при 102, 709, 783 и 848 эВ. Полученный результат согласуется с топографическими данными СТМ: интенсивность линий никеля соответствует количеству никеля на графитовой подложке, а присутствие линий кислорода указывает на то, что наночастицы окислены.

Топографическое изображение участка поверхности ВОПГ с составной наночастицей $Ni_{аморф}$ размером 35 нм, а также ВАХ, измеренные на ВОПГ (в точках А) и на поверхности наночастицы (в точки В и С) представлены на рис. 4.11. Как и следовало ожидать, кривые, измеренные на поверхности ВОПГ, имеют

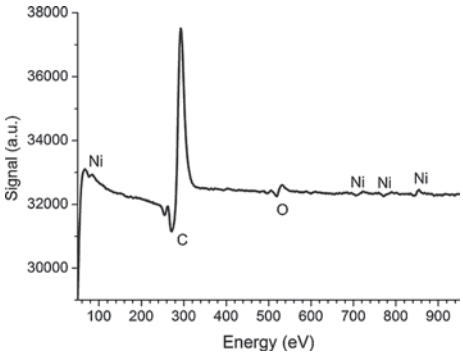
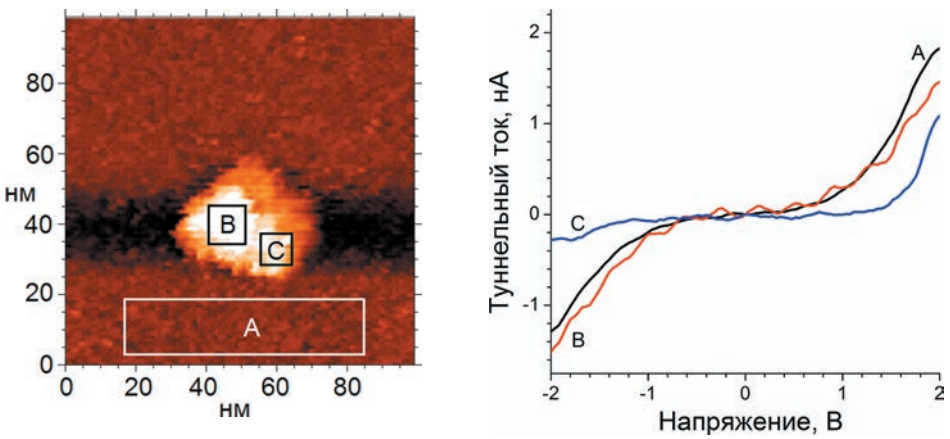


Рис. 4.10. Энергетический спектр Оже-электронов, эмитированных из образца $Ni_{аморф}$/ВОПГ. Символами Ni, C, O отмечены линии, связанные с атомами никеля, углерода и кислорода



а б

Рис. 4.11. Образец $Ni_{аморф}$/ВОПГ: а — топографическое изображение; б — ВАХ, измеренные на поверхности наночастицы (кривые B и C) и ВОПГ (кривая A)

вид, соответствующий туннельному контакту, образованному металлами без примесей. Действительно, в сверхвысоком вакууме на ВОПГ адсорбата нет. В то же время ВАХ, измеренные на никеле, демонстрируют существенную зависимость от выбора точки измерения. В пределах одной наночастицы могут одновременно наблюдаться кривые как с участком нулевой проводимости ($dI/dV = 0$), так и без него. Это означает, что электронное строение наночастицы варьируется в широких пределах. Учитывая, что исследуемый образец достаточное время находился на воздухе, нельзя исключить, что поверхность наночастицы покрыта оксидом (вероятно, нестехиометрическим).

Распределение ВАХ отражает концентрацию кислорода на поверхности наночастицы, причем областям с высокой концентрацией кислорода соответствуют ВАХ с участком $dI/dV = 0$, а областям с низкой концентрацией кисло-

рода — ВАХ без него [70]. То есть в химических реакциях различные участки исследуемых наночастиц могут проявлять различающиеся адсорбционные и каталитические свойства. Вывод, о том что наночастицы никеля покрыты слоем оксида, сделанный на основе данных сканирующей туннельной спектроскопии, подтверждается результатами измерений спектров Оже-электронов, указывающих на присутствие кислорода в исследуемом образце.

Кристаллические наночастицы никеля на графите

Установлены структура и электронное строение поверхности ВОПГ с покрытием из наночасиц никеля, сформированным методом КД (образец $Ni_{КД}$/ВОПГ). Данный образец исследован по той же методике, что и образец $Ni_{аморф}$/ВОПГ. На рис. 4.12 продемонстрировано изображение участка поверхности исследуемого образца. Степень заполнения поверхности графита нано-

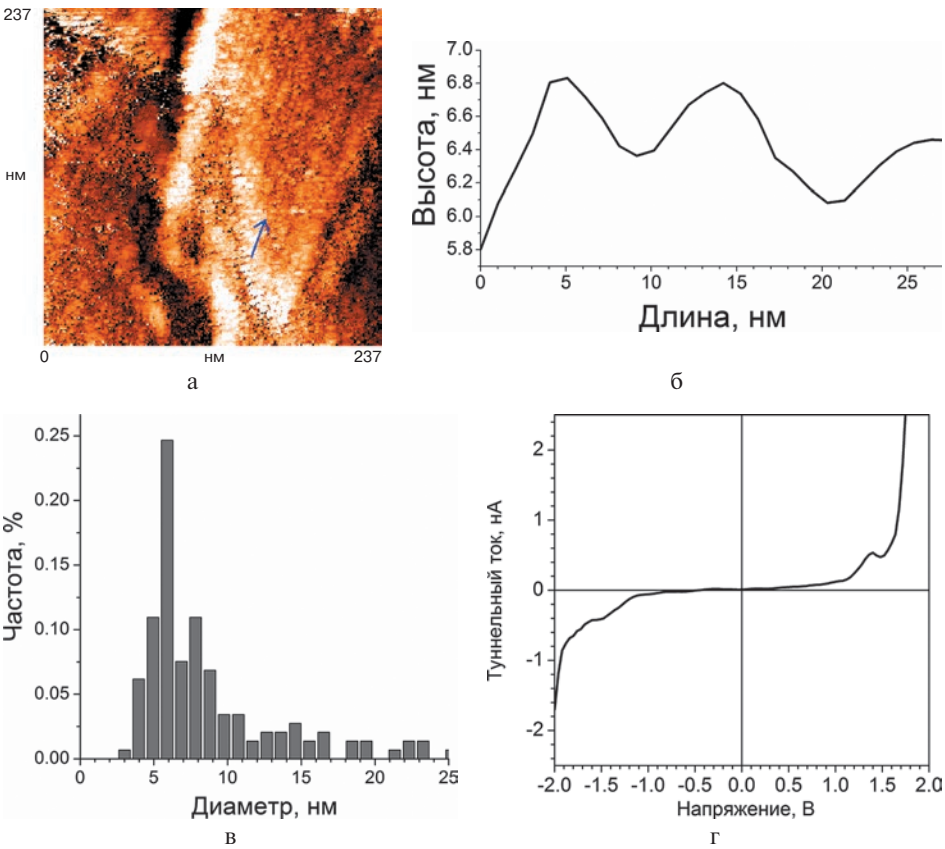


Рис. 4.12. Образец $Ni_{КД}$/ВОПГ: а — топографическое изображение участка поверхности; б — профиль вдоль линии А; в — гистограмма распределения; г — ВАХ наночастицы никеля

частицами близка к 100 %. Проведенные измерения показали, что находящиеся на поверхности графита наночастицы имеют форму, близкую к сферической, и достаточно однородны по размерам — 6 нм. ВАХ, измеренные на различных наночастицах, имеют участок нулевой проводимости, что говорит о наличии по крайней мере поверхностного оксида. Ширина запрещенной зоны (участка нулевой проводимости) для данного образца составляет $E_{зп} = 1$ эВ.

Аналогичные измерения выполнены для подложки проводника ВОПГ с наноструктурированным покрытием на основе никеля, нанесенного методом ПП (образец $Ni_{ПП}$/ВОПГ). Исследование данного образца в СТМ позволило установить структуру и электронное строение единичных наночастиц $Ni_{ПП}$ с атомарным пространственным разрешением. Изображение кристаллической решетки на поверхности наночастицы и ВОПГ представлено на рис. 4.13. Анализ параметров решетки наночастицы (межатомного расстояния и углов между прямыми, соединяющими атомы в рядах) позволяет заключить, что они соответствуют решетке оксида никеля — NiO. Как и следовало ожидать, наночастицы никеля частично окислены. Спектроскопические кривые (рис. 4.14) аналогичны измеренным для $Ni_{ПП}$/ВОПГ — присутствует участок нулевой проводимости ($dI/dV = 0$).

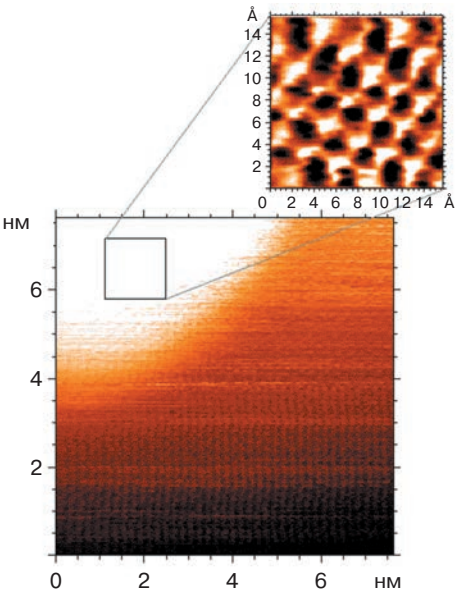


Рис. 4.13. Изображение поверхности ВОПГ и части наночастицы $Ni_{ПП}$. На врезке дана структура поверхности наночастицы

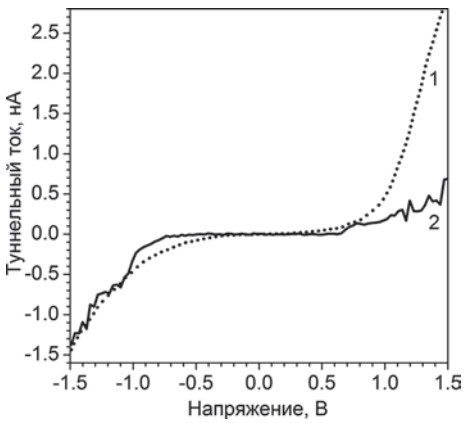


Рис. 4.14. Вольт-амперные характеристики для $Ni_{ПП}$/ВОПГ: 1 — подложка; 2 — наночастицы

Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного алюминия

Проведено исследование строения и электронной структуры образца $Ni_{КД}/Al_2O_3/Al$, содержащего наночастицы никеля, полученные методом КД, на поверхности окисленного монокристаллического алюминия. На террасах, свойственных монокристаллическим поверхностям, находятся кластеры наночастиц, размер которых варьируется от 50 до 200 нм. Наночастицы распределены в среднем равномерно, их размер — 6—8 нм. Поскольку изначально в исследуемом образце присутствует кислород (в окисленной поверхности подложки), по данным Оже-спектроскопии нельзя определить элементный состав наночастиц. Однако этот пробел восполняется результатами спектроскопических измерений в СТМ.

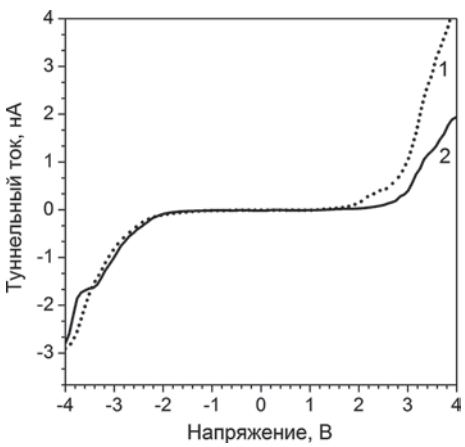


Рис. 4.15. ВАХ, измеренные на образце $Ni_{КД}/Al_2O_3/Al$: 1 — подложка; 2 — наночастицы

Представленные на рис. 4.15 вольт-амперные характеристики, измеренные на подложке и наночастицах, почти тождественны: на обеих кривых присутствует участок с нулевой проводимостью — запрещенная зона. Экспериментально измеренное значение ширины запрещенной зоны подложки составляет всего 3.8 эВ, что значительно меньше величины, приводимой в литературе [84], но достаточно близко к значению запрещенной зоны тонкой пленки оксида алюминия $E_{зпAl} = 4.3$—4.6 эВ [85,86]. В то же время полученное значение ширины участка нулевой проводимости (запрещенной зоны) на ВАХ, соответствующих наночастицам, составляет $E_{зп} = 3.5$ эВ, что близко к литературным данным для массивного кристаллического оксида никеля — 4.2 эВ [87]. Таким образом, наночастицы, осажденные на оксид алюминия, состоят из оксида никеля.

Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного кремния

Физические характеристики наночастиц никеля, нанесенных методом КД на поверхность окисленного кремния (образец $Ni_{КД}/SiO_2/Si$) — исследовались методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Так же

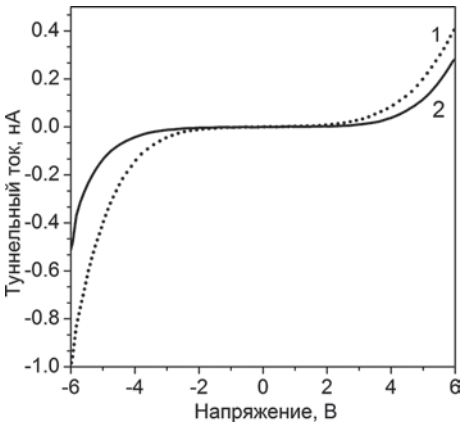


Рис. 4.16. ВАХ, измеренные на образеце $Ni_{КД}/SiO_2/Si$: 1 — подложка; 2 — наночастицы

как и в случае образца $Ni_{КД}/Al_2O_3/Al$, при изучении данного образца оказалось невозможным применить метод Оже-спектроскопии, поскольку в состав подложки входит кислород. ВАХ, измеренные в различных точках поверхности, представлены на рис. 4.16.

Как и в описанном выше случае, наночастицы образуют на поверхности подложки кластеры различного размера: одночастичные, диаметр которых совпадает с диаметром единичных наночастиц — 6—8 нм, и многочастичные, причем размер отдельных кластеров такого типа может достигать 500 нм, т. е. они состоят из нескольких тысяч наночастиц. На больших площадях покрытие представляется достаточно однородным. Измеренные в различных точках поверхности ВАХ (рис. 4.16) имеют запрещенную зону, ширина которой равна менее 4 эВ для подложки и несколько больше $E_{зп} = 4$ эВ для наночастиц. Симметрия ветвей кривой, измеренной для наночастиц, позволяет сделать вывод о том, что поверхности наночастиц имеют полупроводниковый тип проводимости, т. е. по крайней мере снаружи они покрыты слоем оксида.

Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного титана

Образец $Ni_{КД}/TiO_2/Ti$, представляющий собой подложку из окисленного монокристалла титана с покрытием, состоящим из единичных наночастиц, полученных методом КД из предшественника $Ni(NO_3)_2$, исследован с помощью сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Вновь применение Оже-спектроскопии для определения элементного состава наночастиц оказалось невозможным из-за присутствия кислорода на поверхности изучаемого образца.

В результате использования метода КД на поверхности оксида титана образовалось покрытие, состоящее как из отдельных наночастиц, так и из кластеров наночастиц. Средний размер (диаметр) сфероидных наночастиц составляет 5—7 нм, в то же время размер кластеров может достигать 100 нм,

т. е. каждый кластер состоит из сотни частиц. Вольт-амперные характеристики, измеренные в различных точках поверхности, включая подложку и наночастицы, приведены на рис. 4.17. ВАХ для подложки и наночастиц существенно различаются, причем кривая, соответствующая наночастицам, имеет участок нулевой проводимости (запрещенную зону) шириной $E_{зп} = 2.5—3$ эВ, а кривая для оксида титана не имеет запрещенной зоны. Согласно литературным данным [88, 89] ширина запрещенной зоны оксидов титана, измеренная оптическими методами, в зависимости от кристаллической структуры составляет 3.0—3.2 эВ.

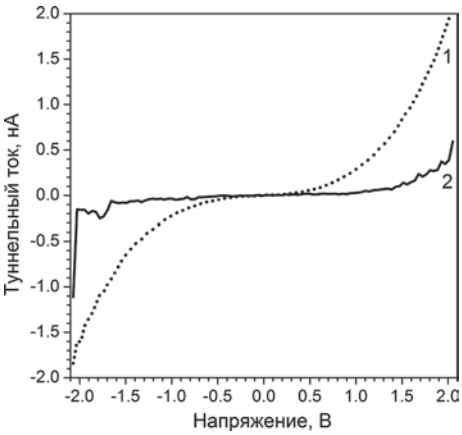


Рис. 4.17. ВАХ, измеренные на образце $Ni_{КД}/TiO_2/Ti$: 1 — подложка; 2 — наночастицы

Отсутствие запрещенной зоны на ВАХ подложки может означать, что пленка оксида, покрывающая металлический титан, содержит большое число дефектов, которые значительно изменяют ее электронное строение. Действительно, в некоторых точках на поверхности подложки ВАХ демонстрируют вид, характерный для кислородных вакансий. Таким образом, взаимное влияние двух факторов, а именно большое число дефектов и обеднение оксида кислородом, может объяснить исчезновение запрещенной зоны на ВАХ данного образца. Так же как и в случаях, описанных выше, наночастицы никеля проявляют полупроводниковый тип проводимости и, следовательно, по крайней мере покрыты слоем оксида никеля.

Результаты и выводы

Установлено, что: 1) в результате применения различных методов (ЛЭД, КД, ПП) на подложках образуются наночастицы, форма которых близка к сферической, а размер составляет 2—20 нм; 2) наилучшие результаты по критерию однородности размера наночастиц дает метод КД; 3) возможно образование как единичных наночастиц, так и их кластеров; 4) по электронному строению полученные наночастицы являются в большинстве случаев полупроводниками; это означает, что они окислены; 5) электронное строение и диаметр наночастиц не зависят от того, является ли наночастица изолированной или входит в многочастичный кластер.

4.4. Наночастицы платины

Определены геометрические характеристики нанесенных на поверхность ВОПГ единичных наночастиц платины, различающихся степенью кристаллличности. По результатам измерений, выполненных методом сканирующей туннельной спектроскопии, установлено, что платина окислена.

Аморфные наночастицы платины на графите

Морфология и электронное строение поверхности ВОПГ с наноструктированным покрытием на основе платины, синтезированным методом ЛЭД (образец $Pt_{аморф}$/ВОПГ) исследованы в СТМ в условиях сверхвысокого вакуума. Степень заполнения поверхности составляла приблизительно 25 %. На рис. 4.18 представлено топографическое изображение одной из наночастиц платины и ее профиль вдоль указанной на рисунке линии. Топографические измерения в СТМ показали, что наночастицы платины подобны наночастицам никеля по геометрическим размерам. Как видно из рисунка, наночастица платины имеет полусферическую форму, ее латеральный диаметр составляет около 14 нм, высота 7 нм. Отметим, что на поверхности подложки наблюдались наночастицы и меньшего размера (5—10 нм).

Спектроскопические зависимости, измеренные на наночастицах платины, показали, что они покрыты слоем однородного оксида, характеризующегося участком с нулевой проводимостью шириной около 1.4 эВ. Это означает, что по крайней мере поверхность этой наночастицы покрыта кислородом. На рис. 4.19 представлены токовое изображение участка поверхности образца с исследуемой наночастицей и усредненные спектроскопические зависимости, измеренные на ВОПГ (области 1) и наночастице (область 2). Необходимо отметить, что проводимость окисленной наночастицы несколько ниже прово-

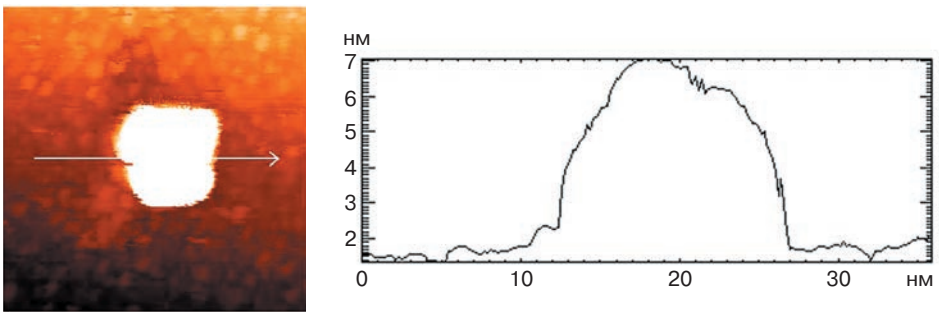
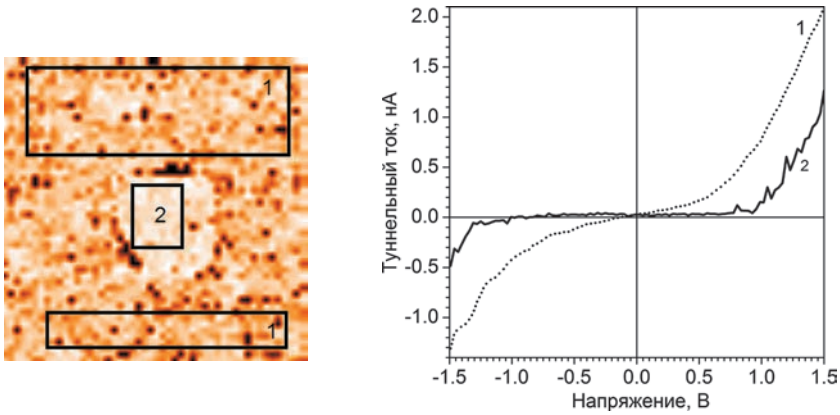


Рис. 4.18. ВОПГ с покрытием из наночастиц платины (ЛЭД). Слева — топографическое изображение наночастицы платины (36×36 нм). Справа — профиль участка поверхности образца, измеренный вдоль стрелки



а б

Рис. 4.19. Электронное строение наночастиц платины (ЛЭД): а — токовое изображение наночастицы платины (36×36 нм); б — ВАХ, измеренные на графите (кривая 1) и платине (кривая 2)

димости графита, поэтому наночастица платины выглядит на рис. 4.19 как светлое пятно (в данном случае меньшим значениям туннельного тока соответствуют более светлые пятна).

Кристаллические наночастицы платины на графите

Образец $Pt_{ПП}$/ВОПГ представляет собой проводящую подложку (ВОПГ) с нанесенными на нее методом ПП наночастицами платины. На рис. 4.20 демонстрируются топографическое изображение, профиль и вольт-амперные характеристики, измеренные в различных точках на данном участке поверхности исследуемого образца. Ясно, что в результате разложения прекурсора на поверхности ВОПГ образовались хаотично расположенные единичные наночастицы платины размером 4 нм. ВАХ, измеренные на графите, содержат участок нулевой проводимости. Его ширина $E_{зп}$ = 1.65 эВ. Это означает, что наночастицы окислились.

Результаты и выводы

Исследования образцов $Pt_{аморф}$/ВОПГ и $Pt_{ПП}$/ВОПГ позволили установить, что: 1) в результате применения различных методов синтеза (ЛЭД, ПП) на подложках образуются наночастицы, форма которых близка к сферической, а размер составляет 5—20 нм; 2) возможно образование как единичных наночастиц, так и их кластеров; 3) ВАХ полученных наночастиц демонстрируют уча-

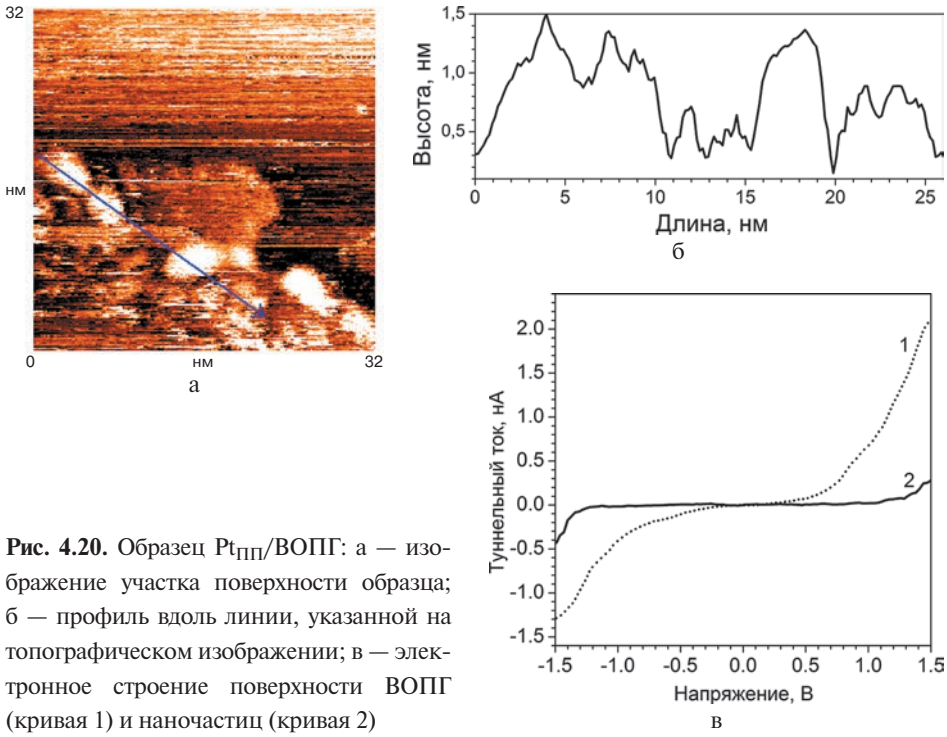


Рис. 4.20. Образец $Pt_{ПП}$/ВОПГ: а — изображение участка поверхности образца; б — профиль вдоль линии, указанной на топографическом изображении; в — электронное строение поверхности ВОПГ (кривая 1) и наночастиц (кривая 2)

сток нулевой проводимости, что означает, что они окислены; 4) электронное строение и диаметр наночастиц не зависят от того, является ли наночастица изолированной или входит в многочастичный кластер.

4.5. Адсорбционные характеристики аморфных и кристаллических наночастиц, нанесенных на подложки различной природы

В тестовых реакциях с молекулярным водородом, молекулярным кислородом и водой определялись адсорбционные и каталитические характеристики единичных наночастиц металлов и их оксидов, нанесенных различными методами и, следовательно, обладающих различными физико-химическими свойствами. Для определения параметров элементарных стадий адсорбционных и каталитических процессов, таких как коэффициенты прилипания, энергии связи и/или эффективных энергий активации, а также формы адсорбции и продуктов химического взаимодействия, были использованы методы, базирующиеся на представлениях и практике сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Эти методы позволяют проводить исследования процессов адсорбции

с предельным в настоящий момент пространственным разрешением и, таким образом, идентифицировать результаты и формы адсорбции единичных молекул и частиц. Было также показано [71—73, 90—92], что изменение элементного состава изучаемых объектов вызывает изменение их электронного строения. Таким образом, данные, полученные при помощи измерения вольт-амперных характеристик туннельных наноконтактов СТМ, которые включают и наночастицы, адекватно описывают изменение химического состава.

4.6. Взаимодействие наночастиц золота с газообразными реагентами

Адсорбционные и каталитические свойства наночастиц золота определялись по отношению к молекулярным водороду и кислороду, а также парам воды при комнатной температуре. Измерения в СТМ позволили изучить взаимодействие тестовых газов с отдельными наночастицами и определить некоторые параметры и продукты такого взаимодействия. Продемонстрирована возможность установления локализации единичных молекул, адсорбированных на наночастицах, с помощью СТМ.

Аморфные наночастицы золота на графите

Изучено взаимодействие водорода с наночастицами золота при комнатной температуре. Для этого образец выдерживался при комнатной температуре в молекулярном водороде при $P = 1 \times 10^{-6}$ Торр до достижения экспозиции 1000 Л. Затем газ удалялся из камеры СТМ, и проводились измерения спектроскопических зависимостей. На рис. 4.21 представлены зависимости проводимости наноконтакта от приложенного напряжения, $dI/dV = f(V)$, измеренные на золоте (кривая 1) и графите (кривая 2). Видно, что проводимости графита и золота стали почти равными во всем диапазоне напряжений. Это означает, что даже при $T = 300$ K при взаимодействии золота с водородом на поверхностях наночастиц формируется слой хемосорбированного водо-

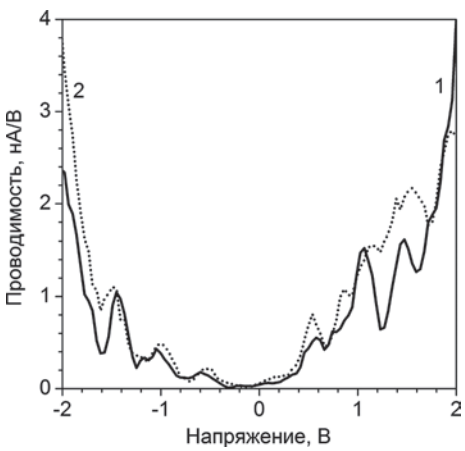


Рис. 4.21. Адсорбция водорода на $Au_{аморф}$/ВОПГ — спектроскопические зависимости, измеренные после экспозиции образца в H_2 для различных наночастиц (кривая 1) и графита (кривая 2)

рода, что не наблюдается на массивном золоте в данном диапазоне давлений и температур. В дальнейшем образец прогревался в вакууме до температуры $T = 600$ K в течение 4 часов для удаления адсорбированного водорода. Измеренные после этой процедуры спектроскопические зависимости (ВАХ) не претерпели каких-либо изменений. Это означает, что в этих условиях водород не десорбируется. Для оценки энергии связи можно воспользоваться соотношением Френкеля:

$$t = t_0 \times \exp(E_A/RT),$$

где t — время пребывания адатома на поверхности при температуре T; t_0 — предэкспоненциальный множитель порядка 10^{-13}—10^{-12} сек, E_A — энергия активации. Подставляя наши данные ($t = 14\,400$ сек, $T = 600$ K) получаем $E_A = 1.8$ эВ. Таким образом, простейшая оценка показывает, что энергия связи между атомами золота и водорода составляет не менее 1,8 эВ. Полученный нами результат трудно обосновать теоретически, однако описанный выше эффект воспроизводился неоднократно.

На следующем этапе эксперимента изучалось взаимодействие наночастиц с изотопом водорода — дейтерием. Во время напуска газа в сверхвысоковакуумную камеру в различных точках на поверхности наночастицы проводились измерения вольт-амперных характеристик (рис. 4.22). Видно, что происходит изменение формы кривой по сравнению с исходной: возникает участок нулевой проводимости (запрещенная зона), ширина которого составила 1.5—2 эВ.

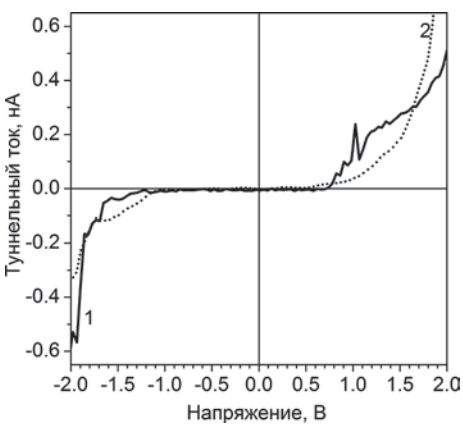


Рис. 4.22. Взаимодействие образца $Au_{аморф}$/ВОПГ с дейтерием. Вольт-амперные характеристики, измеренные: 1 — непосредственно во время напуска дейтерия; 2 — спустя 16 ч после напуска дейтерия

Переход от *S*-образной ВАХ, измеренной на этих же наночастицах перед экспериментом, к зависимости, представленной на рис. 4.22, означает, что водород адсорбируется на наночастицах даже при комнатной температуре, в отличие от массивного золота. Адсорбция различных изотопов водорода на наночастицах золота протекает с одинаковым результатом. Наблюдаемые скачки туннельного тока не случайны и вызваны изменением состояния поверхности за счет адсорбции и миграции водорода по поверх-

ности наночастицы. Экспозиция наночастиц золота в дейтерии составила 2000 Л. Спустя 16 часов выдержки образца в сверхвысоком вакууме было обнаружено, что на вольт-амперных характеристиках исчезли скачки тока (см. рис. 4.22, кривая 2), но участок запрещенной зоны сохранился. Для того чтобы оценить энергию связи между атомами золота и дейтерия, образец был прогрет в сверхвысоком вакууме до $T = 500$ K в течение 45 мин. На измеренных после прогрева вольт-амперных характеристиках не было отмечено существенных изменений. Эти результаты позволяют оценить энергию связи между дейтерием и золотом по формуле Френкеля. Ее величина составляет не менее 1.6 эВ. Полученное значение близко к значению, полученному ранее для энергии связи водорода и золота.

Появление запрещенной зоны на вольт-амперных характеристиках, измеренных на наночастицах золота после адсорбции водорода, наблюдалось впервые, но возможность перехода от металлического типа проводимости наночастиц к полупроводниковому при адсорбции водорода на металле уже была рассмотрена теоретически [93]. Приводятся результаты квантово-механических расчетов для монокристалла плутония, покрытого водородом, выполненных методом присоединенных плоских волн (*FLAPW*) с учетом локальной спиновой плотности и методом обобщенного градиентного приближения с учетом Хаббардовского параметра *V* (*LSDA* + *V* и *GGA* + *V*). Использованный метод позволяет учесть кулоновское взаимодействие между 5*f* электронами атомов металла. При количественном соотношении между атомами плутония и водорода 1:3 в спектре электронных состояний системы возникала запрещенная зона шириной 0.26 эВ [93].

Выше описаны эксперименты по адсорбции дейтерия на наночастицах золота, нанесенных на поверхность ВОПГ. Взаимодействие наночастиц с водородом приводит к аналогичным результатам. Из этого можно заключить, что водород адсорбируется на наночастицах золота диссоциативно, а величина энергии связи между атомами золота и водорода составляет не менее 1.6 эВ. Среди причин столь высокого значения энергии связи между водородом и золотом могут быть: проникновение водорода под поверхность наночастиц, взаимодействие с низкокоординированными атомами золота, заряжение наночастиц золота, адсорбированных на поверхности ВОПГ. Последнее утверждение подкрепляется квантово-механическими расчетами значения энергии связи адатомов кислорода с атомами золота в малоатомных кластерах, которые показывают, что при заряжении кластера энергия связи возрастает [94].

Установлено, что молекулярный кислород непосредственно на наночастице золота не адсорбируется. Однако обнаружено, что кислород взаимодействует с золотой наночастицей, предварительно покрытой дейтерием или во-

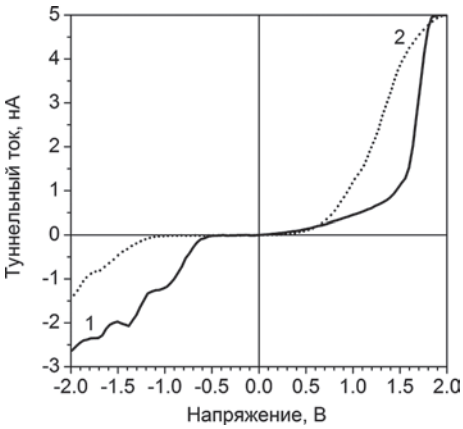


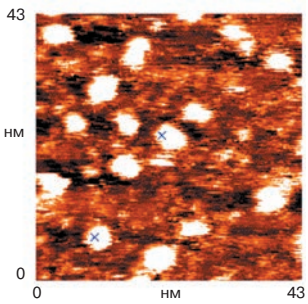
Рис. 4.23. Взаимодействие образца $D+Au_{аморф}$/ВОПГ с кислородом. Вольт-амперные характеристики, измеренные: 1 — сразу после экспозиции в кислороде; 2 — спустя 24 часа и прогрева до $T = 500$ K

дородом. Таким образом, адсорбированный водород подготавливает «посадочное место» для дальнейшего взаимодействия с молекулами из газовой фазы. На рис. 4.23 представлены вольт-амперные характеристики, измеренные сразу после экспозиции в кислороде 2000 Л (кривая 1) и спустя 24 ч с последующим прогревом в вакууме (кривая 2). Видно, что вольт-амперные характеристики вновь изменили свою форму. На них появились хаотично расположенные локальные максимумы, а величина запрещенной зоны уменьшилась до 0.5—1 эВ. После выдержки образца в сверхвысоком вакууме в течение 24 часов и нагреве до $T = 500$ K левая и правая ветви кривых стали асимметричны, напоминая вольт-амперные характеристики, характерные для диода (на рис. 4.23, кривая 2).

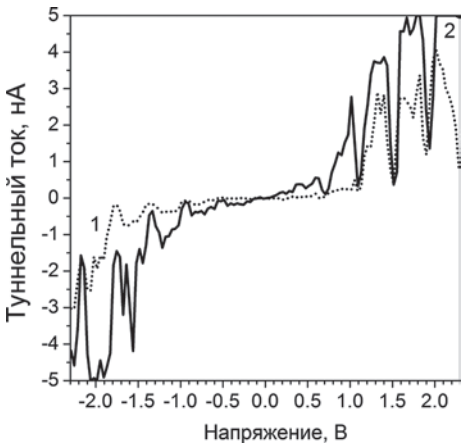
Адсорбция водорода на наночастице золота, предварительно покрытой дейтерием (водородом) и кислородом, вновь приводит к изменению формы вольт-амперной характеристики туннельного контакта СТМ. На них возникают серии особенностей — локальных максимумов, расстояния по оси напряжения между соседними и «через один» максимумами составляли 0.2 и 0.41 В, а на различных наночастицах измеряются чрезвычайно близкие по форме и интенсивности кривые (рис. 4.24, кривые 1 и 2). На рис. 4.24в показан способ измерения расстояния между локальными максимумами.

Аналогичные ВАХ были получены в контрольных экспериментах при адсорбции на наночастицах золота последовательно дейтерия, кислорода и вновь дейтерия. Однако в этом случае расстояния между максимумами изменились и составили 0.13 и 0.27 В. На рис. 4.25 представлены гистограммы распределения таких расстояний для первой (рис. 4.25а) и второй (контрольной) (рис. 4.25б) серии экспериментов. На этих гистограммах по оси абсцисс отложены измеренные расстояния между локальными максимумами, по оси ординат — число измерений (отсчетов). Максимумы распределений с точностью до размерного коэффициента соответствуют значениям квантов электронно-колебательного возбуждения молекулы воды (деформационного и валентного).

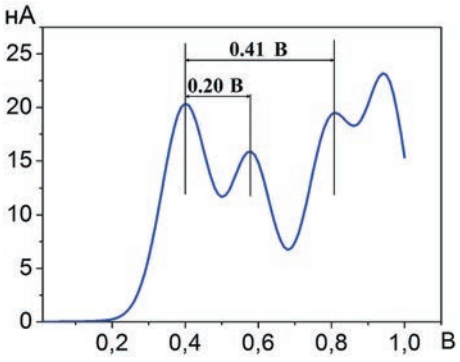
Рис. 4.24. Взаимодействие образца O+D+$Au_{аморф}$/ВОПГ с водородом: а — топографическое изображение; б — ВАХ, измеренные после повторной адсорбции водорода на наночастицах золота (отмеченных символом «×»); в — метод измерения расстояний между особенностями



а

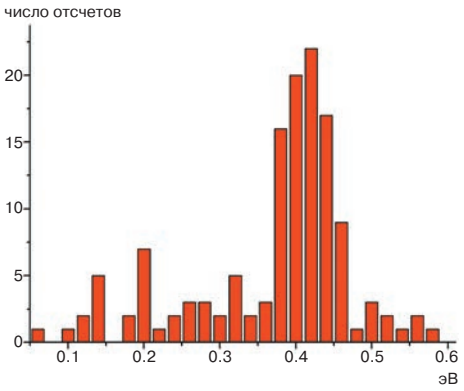


б

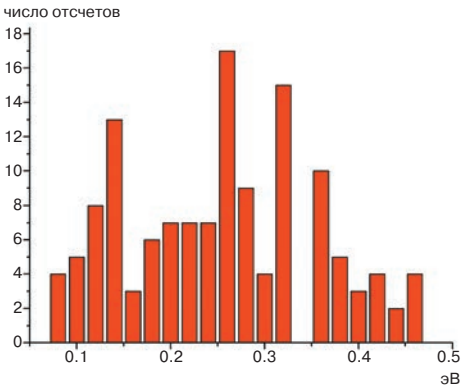


в

Таким образом, в результате последовательной адсорбции водорода, кислорода и еще раз водорода и их дальнейшего взаимодействия на поверхности единичных наночастиц золота образуются молекулы воды. Отметим, что в ряде теоретических работ [95, 96] моделировалось взаимодействие кластеров зо-



а



б

Рис. 4.25. Гистограммы распределения максимумов ВАХ для образца $Au_{аморф}$/ВОПГ после адсорбции для первой (а) и контрольной второй (б) серии экспериментов

лота с кислородом и водородом. Расчеты геометрического и электронного строения адсорбционных комплексов проводились методом теории функционала электронной плотности (*DFT*). Оказалось, что при совместной адсорбции водорода и кислорода энергетически выгодным процессом является образование молекул воды.

Для ответа на вопрос о природе экспериментально наблюдаемых локальных максимумов на вольт-амперных характеристиках при адсорбции необходимо рассмотреть модель двухцентрового резонансного туннелирования электронов [97]. Если область классически запрещенного движения электрона содержит два центра рассеяния (захвата), то резонансная составляющая туннельного тока определяется выражением [97]:

$$I = \mathrm{const} W_{12} \frac{\Gamma_{in} + \Gamma_{out}}{(E_1(V) - E_2(V))^2 + (\Gamma_{in} + \Gamma_{out})^2},$$

где $E_{1,2}(V)$ — энергетические уровни центров; $\Gamma_{in,out}$ — вероятности переходов; W_{12} — вероятность межцентрового перехода. При учете колебательных степеней свободы $E_{1,2}(V) = E_0(V, R) + \hbar\omega(n + 1/2)$, где $E_0(V)$ — энергия основного состояния уровня; ω — характеристическая колебательная частота; n — натуральные числа.

Резонансные переходы осуществляются в результате трех последовательных актов:

— переход электрона из контакта с отрицательным потенциалом на ближайший центр с вероятностью Γ_{in};

— межцентровый переход на ближайший к контакту с положительным потенциалом центр с вероятностью W_{12};

— заключительный переход на контакт с положительным потенциалом с вероятностью Γ_{out}.

При некоторых напряженностях поля $E(z, R_1, R_2)$, зависящих от вакуумного зазора z и координат центров R_1 и R_2, выполняется условие $E_1(V, R_1) = E_2(V, R_2)$, что открывает канал двухцентрового резонансного туннелирования и формирует на вольт-амперной характеристике туннельного контакта СТМ локальный максимум. При выполнении условия $\omega\tau > 1$, где τ — время пребывания электрона на центре, резонансное туннелирование сопровождается многоквантовыми колебательными переходами, формирующими на вольт-амперных характеристиках набор эквидистантно расположенных локальных максимумов, расстояние между которыми $\Delta V \sim \hbar\omega$. Для появления симметричных локальных максимумов необходимы два одинаковых по своим электронно-колебательным характеристикам центра, например две молекулы воды, в наноконтакте СТМ. Одномерная схема двухцентрового резонансного туннелирования представлена на рис. 4.26.

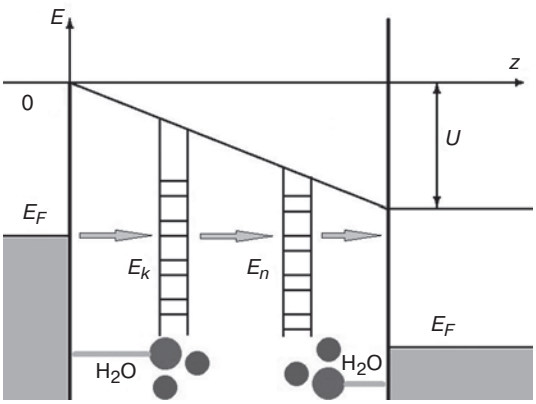
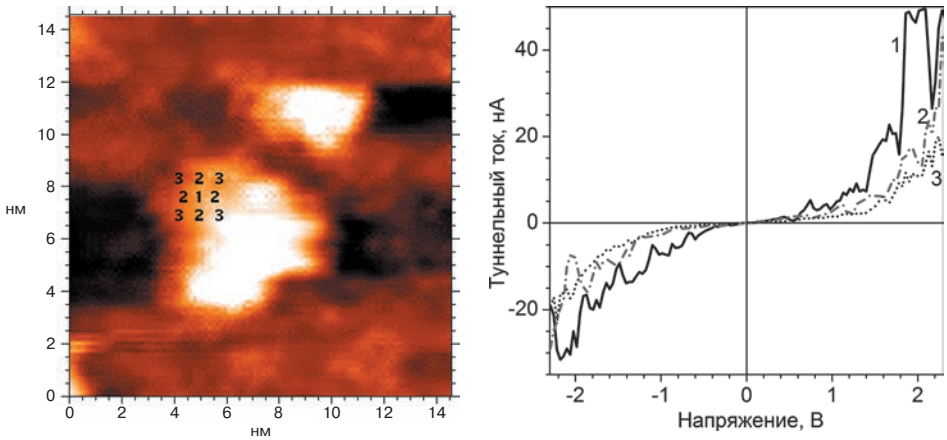


Рис. 4.26. Одномерная схема туннелирования электронов в наноконтакте СТМ. Обозначения на схеме: E — энергия; E_F — энергия Ферми; E_k, E_n — произвольные энергетические уровни молекул воды; U — приложенное напряжение, z — пространственная координата. Стрелки указывают направление туннелирования электронов

Необходимо подчеркнуть, что в образовании воды участвует водород или дейтерий, нанесенные исключительно на третьей стадии эксперимента. Водород, адсорбирующийся на наночастице первым, не участвует в образовании молекул воды. Прогрев наночастиц до $T = 550$ K в течение 3 часов не привел к изменению формы и расположения максимумов на вольт-амперных характеристиках, что позволяет снизу оценить значение энергии связи между атомом золота и молекулой воды — не менее 1.8 эВ. В работе [61], в которой методом адсорбционной калориметрии исследовалось взаимодействие водорода и кислорода с золотыми наночастицами, оценивалось значение энергии связи для Au-OH, составившее 251 кДж/моль (приблизительно 2.6 эВ).

Аналогичная последовательность экспериментов по адсорбции изотопов водорода и кислорода, выполненная на золотой фольге, не привела к каким-либо существенным изменениям вольт-амперных характеристик. Это означает, что адсорбции не произошло, массивное золото, как и следовало ожидать, инертно.

Методами СТМ возможно осуществление локализации положения молекул воды на поверхности наночастиц. Измерения ВАХ, выполненные в достаточном большом числе точек на поверхности, позволили указать места адсорбции молекул воды (активные центры) на поверхности единичных наночастиц золота, нанесенных на поверхность пиролитического графита. При измерении спектроскопических зависимостей непосредственно над местами адсорбции молекул воды величина туннельного тока и интенсивность особенностей вольт-амперных характеристик — локальных максимумов были максимальными (рис. 4.27, кривая 1). Смещение острия СТМ на 0.5 нм и 1 нм от этой точки приводило к значительному уменьшению туннельного тока и интенсивности локальных максимумов. Примеры вольт-амперных характеристик в этих точках представлены на рис. 4.27, кривая 2 и кривая 3 соответ-



а б

Рис. 4.27. Локализация адсорбированной на поверхности золотой наночастицы единичной молекулы H_2O: а — топографическое изображение наночастицы золота, цифрами обозначены точки измерения вольт-амперных характеристик; б — усредненные ВАХ, измеренные в точках 1, 2 и 3 (номер кривой соответствует цифровой метке на топографическом изображении)

ственно. Таким образом, были локализованы места адсорбции молекул воды и, следовательно, положения активных центров на поверхности единичных наночастиц золота.

Представленные выше экспериментальные результаты выявили существование неизвестных ранее форм адсорбции водорода, кислорода и воды на наночастицах золота, отличающихся от известных для массивного золота значениями энергий связи. По нашему мнению, эти эффекты обусловлены заряжением наночастиц золота, находящихся на поверхности ВОПГ. Известно [81], что характерное значение уровня Ферми графита составляет приблизительно 4.7 эВ, в то время как значение уровня Ферми золота находится в пределах 5.1—5.47 эВ в зависимости от структуры грани.

При контакте двух материалов, различающихся положением уровней Ферми, происходит выравнивание последних. Это выравнивание сопровождается перетеканием электронов от материала с меньшим значением уровня Ферми к материалу с большим значением уровня Ферми. Наночастицы золота, нанесенные на поверхность ВОПГ, заряжаются отрицательно. В то же время в экспериментах по адсорбции водорода и кислорода на поверхности золотого острия СТМ, которое моделирует золотую наночастицу, находящуюся на массивном золоте и не заряжающуюся вследствие равенства уровней Ферми, эффекты, подобные приведенном выше, не обнаружены.

Кристаллические наночастицы золота на графите

Исследования в СТМ показали, что адсорбция водорода не сопровождается изменением формы и/или размеров наночастиц $Au_{ПП}$, осажденных на ВОПГ. ВАХ туннельного тока, измеренные на наночастицах $Au_{ПП}$ после их экспозиции в водороде (рис. 4.28а, кривая 2), существенно отличаются от зависимостей, полученных на чистых наночастицах $Au_{ПП}$ (рис. 4.28а, кривая 1): на ВАХ для наночастиц Au с адсорбированным водородом присутствует участок с нулевой проводимостью шириной ~0.8 В.

Аналогичный результат был получен нами ранее после экспозиции наночастиц $Au_{аморф}$ в водороде. Измеренная методом термодесорбции нижняя граница энергии связи между водородом и золотом составила 1.7 эВ, что согласуется со значением энергии связи между аморфными наночастицами золота и атомом водорода (E = 1.6 эВ). В работе [44] изучена диссоциативная адсорб-

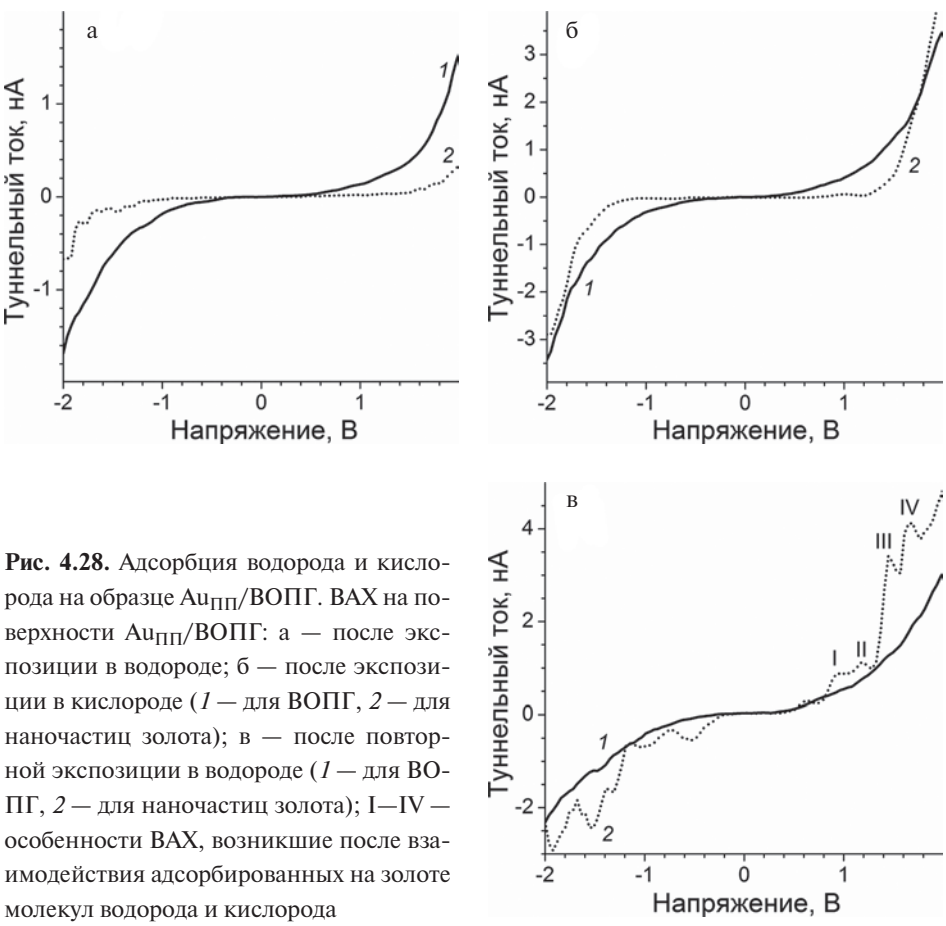


Рис. 4.28. Адсорбция водорода и кислорода на образце $Au_{ПП}$/ВОПГ. ВАХ на поверхности $Au_{ПП}$/ВОПГ: а — после экспозиции в водороде; б — после экспозиции в кислороде (*1* — для ВОПГ, *2* — для наночастиц золота); в — после повторной экспозиции в водороде (*1* — для ВОПГ, *2* — для наночастиц золота); I—IV — особенности ВАХ, возникшие после взаимодействия адсорбированных на золоте молекул водорода и кислорода

ция водорода на поверхности кластеров Au_7. Диссоциация водорода на поверхности кластеров золота сопровождалась разрывом связи H–H и образованием гидрида с энергией связи Au–H, равной 1.6 эВ [44].

Кислород на чистых наночастицах $Au_{ПП}$, осажденных на ВОПГ, не адсорбируется. Этот процесс становится возможным только после предварительной экспозиции $Au_{ПП}$/ВОПГ в водороде и не приводит к изменению формы и/или размеров наночастиц. ВАХ, измеренные на наночастицах $Au_{ПП}$ с последовательно адсорбированными водородом и кислородом (рис. 4.28б), качественно не отличаются от зависимостей, полученных на наночастицах $Au_{ПП}$, покрытых только водородом (рис. 4.28а). По-видимому, кислород адсорбируется на наночастицах $Au_{ПП}$, предварительно покрытых водородом, без разрыва связи O–O.

Как было показано выше, синтез воды на наночастицах аморфного Au, нанесенного на ВОПГ, протекает после экспозиции образца $O_2 + H_2 + Au_{аморф}$/ВОПГ в водороде [52]. Для оценки реакционной способности наночастиц $Au_{ПП}$ образец $Au_{ПП}$/ВОПГ, покрытый сначала водородом, а затем кислородом, экспонировали в водороде. ВАХ, измеренные после удаления газа и камеры СТМ, представлены на рис. 4.28в. На части кривых, измеренных в случае, когда острие СТМ находилось над наночастицей $Au_{ПП}$, наблюдаются локальные максимумы I—IV (рис. 4.28в, кривая 2). Расстояния по оси абсцисс между максимумами I—II и III—IV равны ~0.2 В, а расстояние между максимумами I—III и II—IV составляет ~0.43 В. Появление особенностей I—IV на ВАХ объясняется резонансным туннелированием электронов через уровни электронно-колебательного возбуждения адсорбированных молекул [73, 72]. Анализ ВАХ позволил обнаружить образование молекул воды, имеющих характерные значения квантов валентного ($E_{OH} = 0.45$ эВ) и деформационного ($E_{деф} = 0.2$ эВ) колебаний, на единичных наночастицах Au.

Таким образом, качественные закономерности адсорбции и дальнейших превращений водорода и кислорода на поверхности $Au_{ПП}$/ВОПГ не отличаются от таковых для $Au_{аморф}$/ВОПГ. Как $Au_{ПП}$/ВОПГ, так и $Au_{аморф}$/ВОПГ способны вести каталитическую реакцию образования воды из водорода и кислорода. Стоит отметить, что число адсорбированных на наночастицах $Au_{ПП}$ молекул воды в 2—3 раза меньше по сравнению с числом молекул воды, образующихся в экспериментах с $Au_{аморф}$, т. е. фиксировали примерно одну молекулу воды на пять наночастиц. Такое отличие обусловлено тем, что, по-видимому, молекулы воды образуются и в дальнейшем адсорбируются на атомах с низким координационным числом, концентрация которых значительно больше на поверхности аморфных наночастиц.

Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного кремния

ВАХ, измеренные после экспозиции образца $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ в водороде, представлены на рис. 4.29а: на поверхности подложки (кривая *1*) и на наночастицах $Au_{ПП}$ (кривая 2). Анализ данных ВАХ позволяет сделать вывод о том, что адсорбция водорода на $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ описывается теми же закономерностями, что и адсорбция водорода на $Au_{ПП}$/ВОПГ: водород на золотых наночастицах адсорбируется диссоциативно, а энергия связи Au—H составляет ~1.7 эВ.

Для образца $Au_{ПП}/SiO_2/Si$, экспонированного сначала в водороде, а затем в кислороде, ВАХ приведен на рис. 4.29б. Видно, что на ВАХ появляются локальные максимумы I—III. Расстояния по оси напряжения между локальными максимумами I—II и II—III равны ~0.53 В. Для идентификации адсорбированных молекул, электронно-колебательное возбуждение которых порождает эти особенности, необходимо учесть толщину слоя SiO_2 в пластинке SiO_2/Si.

Очевидно, что часть падения напряжения между острием СТМ и кристаллическим кремнием приходится на вакуумный зазор, а другая часть — на диэлектрический слой толщиной *s*. Это приводит к увеличению интервала между локальными максимумами на ВАХ. Принимая во внимание значения диэлектрической проницаемости для диоксида кремния $\varepsilon = 4$ [81] и считая, что величины вакуумного зазора и диэлектрического слоя ≈1 нм [98], можно вычислить истинные расстояния между максимумами I, II и III кривой на

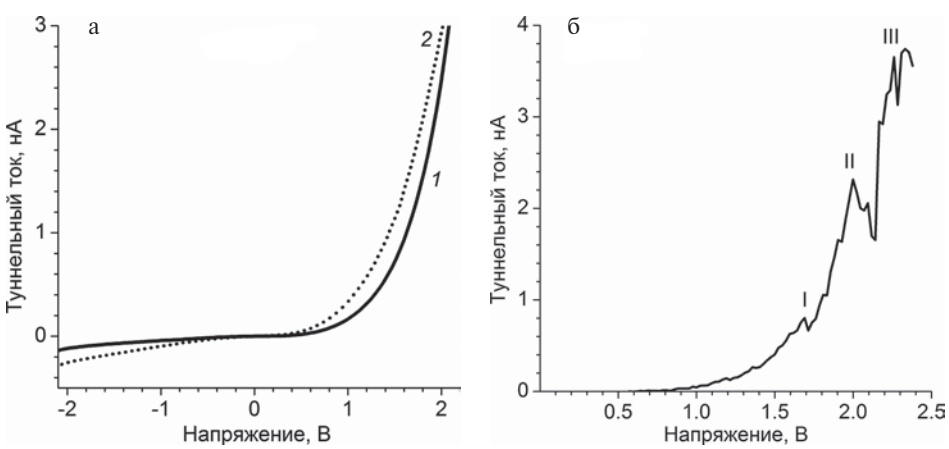


Рис. 4.29. ВАХ после взаимодействия образца $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ с водородом и кислородом: а — после экспозиции в водороде, б — после экспозиции в кислороде (*1* — для SiO_2/Si, *2* — для наночастиц золота)

рис. 4.29б. Они равны 0.45 В, что соответствует кванту электронно-колебательного возбуждения связи O—H. Таким образом, можно заключить, что, в отличие от $Au_{аморф}$/ВОПГ, экспонирование образца $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ в водороде, а затем, в кислороде приводит к образованию OH-групп.

Причины наблюдаемого различия в реакционной способности $Au_{аморф}$/ВОПГ и $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ могут быть связаны с химическими свойствами поверхности подложки. Известно [48], что гидроксильные группы оксидных подложек (CeO_2, ZrO_2, TiO_2 и др.) принимают активное участие в активации наночастиц золота и благоприятствуют превращениям адсорбированных на наночастицах золота субстратов реакции.

Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного алюминия

Адсорбционные свойства изученного нами ранее образца $Au_{ПП}/Al_2O_3/Al$ определялись по отношению к водороду, поскольку именно адсорбция водорода активирует золото и позволяет адсорбироваться на нем другим реагентам из газовой фазы. На рис. 4.30 представлены ВАХ, измеренные перед экспозицией (сплошные кривые) в водороде и после нее (кривые из точек) для подложки и наночастиц (экспозиция 2000 Л).

Анализ спектроскопических кривых позволил установить, что взаимодействие тестируемого образца с водородом привело к следующим результатам.

1. Произошло частичное восстановление подложки, что привело к уменьшению ширины ее запрещенной зоны с 2.8 до 1.8 эВ. Возможно, в результате экспозиции в водороде подложка потеряла значительное количество слабосвязанных атомов кислорода — адсорбированных и находящихся в низкокоординированных состояниях.

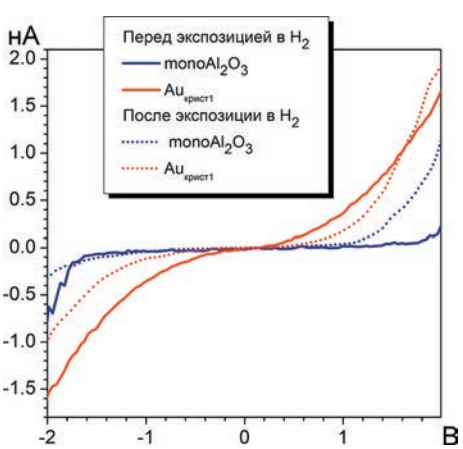


Рис. 4.30. Взаимодействие образца $Au_{ПП}/Al_2O_3/Al$ с водородом

2. Как и в случае с образцами $Au_{аморф}$/ВОПГ и $Au_{ПП}$/ВОПГ, адсорбция водорода на золоте привела к заметному снижению проводимости наночастиц, хотя, в отличие от упомянутых выше образцов, ВАХ не имеют запрещенной зоны.

По-видимому, это различие обусловлено тем фактом, что в образце $Au_{ПП}/Al_2O_3/Al$ имеется достаточное количество кислорода (в оксиде) и значительная доля водорода была

израсходована на его устранение. Оставшегося водорода не хватило для того, чтобы существенно изменить электронное строение наночастиц золота и преобразовать их тип проводимости от металлического к полупроводниковому.

Результаты адсорбции водорода на поверхности наночастиц золота оказались близки к выводам работы [99], в которой экспериментально исследовалось разложение аммиака борорганическими наночастицами (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$, помещенными на подложки различной природы — ВОПГ, оксиды кремния и алюминия. Оказалось, что каталитические свойства БОН, помещенных на ВОПГ и оксиде алюминия, близки и резко отличаются от каталитических свойств БОН, помещенных на оксид кремния. Ранее также было установлено, что БОН проявляют металлический тип проводимости [100] и их физические свойства близки к свойствам наночастиц золота, помещенных на ВОПГ.

Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного титана

Методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии были исследованы адсорбционные свойства образца $Au_{ПП}/TiO_2/Ti$ по отношению к водороду и воде. Адсорбционные свойства данного образца близки к свойствам образца $Au_{ПП}/Al_2O_3/Al$: изначально ВАХ наночастиц не содержит участка с нулевой проводимостью (рис. 4.8). После экспозиции в водороде (2000 Л) на ВАХ, соответствующим наночастицам, помещенным на подложку из оксида титана, запрещенная зона также отсутствует, (рис. 4.31), однако проводимость наночастиц существенно упала. На рис. 4.31 приведены ВАХ, измеренные на участке подложки, свободной от наночастиц, и ВАХ, измеренные на наночастицах до и после выдержки в водороде.

В отличие от оксида алюминия, состояние оксида титана не изменилось. Выдержка образца в парах воды ($P_{H_2O} = 1 \times 10^{-6}$ торр, экспозиция 2000 Л) привела к заметному изменению состояния наночастиц. Результаты этого теста приведены на рис. 4.32. Здесь присутствуют четыре кривые: ВАХ для подложки и три ВАХ для наночастиц, измеренные перед экспозицией в водороде, после выдержки в водороде и, наконец, после выдержки образца в парах воды. Кривые, измеренные на наночастицах золота перед экспозицией в водороде и после экспозиции в парах воды, практически совпадают. Кроме того, на кривых нет характерных особенностей (локальных максимумов), которые связываются с электронно-колебательным возбуждением адсорбированных частиц — молекул воды и/или гидроксильных групп.

Результат воздействия водорода на подложку и наночастицы описан выше. Взаимодействие образца с водой следует рассматривать как (1) взаимо-

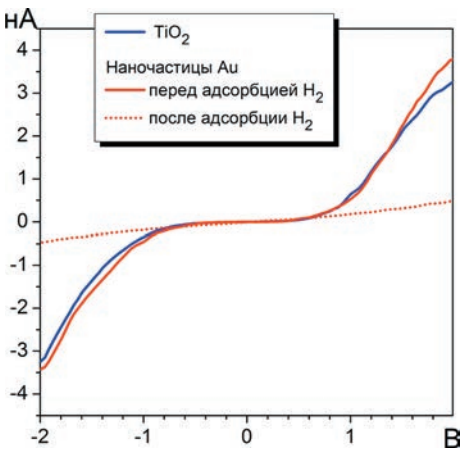


Рис. 4.31. Результат взаимодействия образца $Au_{ПП}/TiO_2/Ti$ с водородом

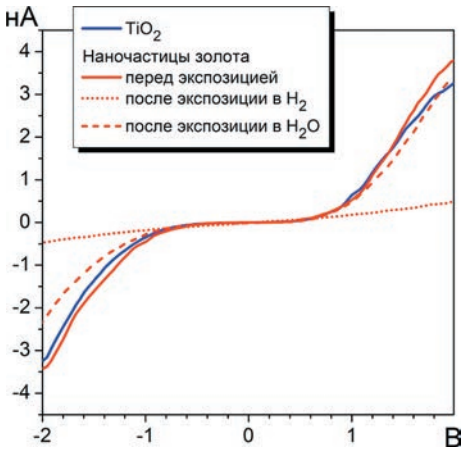


Рис. 4.32. ВАХ, измеренные после экспозиции образца $Au_{ПП}/TiO_2/Ti$ в парах H_2O

действие подложки с водой и (2) наночастиц с продуктами взаимодействия воды с оксидом титана. Известно [101, 102], что вода адсорбируется на оксиде титана диссоциативно с образование ОН-групп. Это свойство позволяет использовать оксид титана при изготовлении сверхчистных стекол, в частности для солнечных батарей. Химическое взаимодействие воды с подложкой можно представить следующим брутто-уравнением:

$$2H_2O + TiO_2 \rightarrow H_2\uparrow + 2OH \cdot TiO_2$$

образовавшиеся гидроксильные группы вступают во взаимодействие с водородом, адсорбированным на золоте, и образуют воду, которая затем покидает поверхность образца:

$$OH + H_{адс} \rightarrow H_2O\uparrow.$$

Именно этот процесс отвечает за высвобождение связанного с золотом водорода и восстановление электронных свойств наночастиц. Это объясняет отсутствие признаков адсорбции воды и/или ОН-групп на наночастицах золота и подложке, на которую они нанесены, — оксиде титана.

Результаты и выводы

Итак, в результате исследования адсорбционных свойств образцов $Au_{аморф}$/ВОПГ, $Au_{ПП}$/ВОПГ, $Au_{ПП}/Al_2O_3/Al$, $Au_{ПП}/SiO_2/Si$, $Au_{ПП}/TiO_2/Ti$ по отношению к водороду, кислороду и воде установлено, что: 1) адсорбция водорода осуществляется уже при $T = 300$ K и существенно влияет на электронное строение наночастиц; 2) водород адсорбируется на наночастицах

диссоциативно; 3) подложка влияет на адсорбционные свойства наночастиц; 4) адсорбция водорода активирует наночастицы золота и позволяет адсорбироваться на них другим реагентам из газовой фазы; 5) наночастицы золота, нанесенные на ВОПГ и оксид кремния, катализируют процесс синтеза воды. При этом на образцах $Au_{аморф}$/ВОПГ и $Au_{ПП}$/ВОПГ синтез воды осуществляется в результате последовательной адсорбции водорода, кислорода и еще раз водорода (трехступенчатый процесс), а на образце $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ синтез воды возможен после адсорбции водорода и кислорода (двухступенчатый процесс); 6) при адсорбции воды на подложкой в образце $Au_{ПП}/TiO_2/Ti$ происходит ее диссоциация. Образовавшиеся ОН-группы реагируют с ранее адсорбированным на золоте водородом и восстанавливают электронное строение наночастиц.

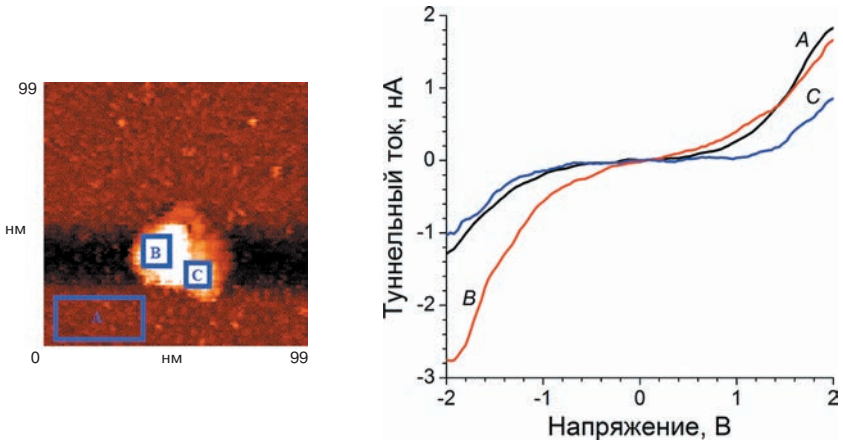
4.7. Взаимодействие наночастиц на основе никеля с водородом, кислородом и парами воды

Изучено взаимодействие наночастиц никеля, нанесенных на подложки различной природы и отличающихся степенью кристалличности, с газообразными реагентами — молекулярными водородом, кислородом и парами воды. Определены некоторые характеристики химического взаимодействия, выявлено влияние кристалличности наночастиц и элементного состава подложки.

Наночастицы никеля на графите

Аморфные и кристаллические наночастицы никеля, нанесенные на поверхность ВОПГ и включающие никель в окисленном состоянии, экспонировали в молекулярном водороде при $T = 300$ и 750 K. Для изучения взаимодействия наночастиц с водородом в камере в течение 30 минут поддерживали постоянное давление H_2 $P = 1 \times 10^{-6}$ торр, после чего водород откачивали из установки и проводили спектроскопические измерения. Изменение химического состава поверхности наночастиц определяли по ВАХ.

На рис. 4.33 представлен участок поверхности образца $Ni_{аморф}$/ВОПГ с той же наночастицей, что и на рис. 4.11, однако измерения выполнены после экспозиции в водороде 1267 Л при $T = 300$ K с последующей выдержкой в сверхвысоком вакууме. Как следует из этого рисунка, на ВАХ, измеренных на поверхности наночастицы (кривые B и C), нет участков нулевой проводимости, которые, как было отмечено ранее, отражают присутствие оксида. Следовательно, взаимодействие с водородом привело к восстановлению оксида никеля. Кроме того, ВАХ, измеренные на наночастице в тех же точках B и C, что и на рис. 4.11, значительно отличаются друг от друга по интенсив-



а б

Рис. 4.33. Образец $Ni_{аморф}$/ВОПГ после экспозиции в водороде 1267 Л при T = 300 K: а — топографическое изображение; б — ВАХ, измеренные в различных точках поверхности образца, обозначенных на рис. «а»

ности туннельного тока. Это означает, что электронное строение точек B и C на поверхности наночастицы существенно различается. Таким образом, установлено, что различие в электронном строении окисленных наночастиц, обнаруженное нами ранее, связано с особенностями строения их поверхности.

Нагрев наночастиц во время экспозиции в водороде не изменял результаты взаимодействия, однако скорость восстановления наночастиц $Ni_{аморф}$ заметно росла при повышении температуры. Было установлено, что время восстановления аморфных наночастиц при T = 300 K порядка 900 мин, а при T = 750 K — 30 мин.

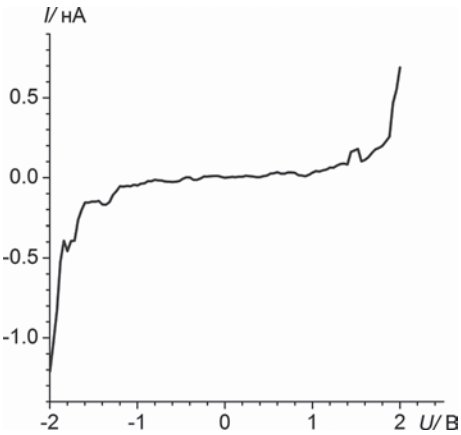


Рис. 4.34. ВАХ, измеренная после экспозиции в водороде 2000 Л при T = 300 K образца $Ni_{КД}$/ВОПГ

Экспозиция кристаллических наночастиц никеля ($Ni_{КД}$) в водороде 2000 Л при T = 300 K и дальнейшее выдерживание в сверхвысоком вакууме не приводило к изменению ВАХ и, соответственно, к восстановлению оксида никеля за времена порядка 1000 мин. Результаты спектроскопических измерений, проведенных после выдержки образца $Ni_{КД}$/ВОПГ в

водороде, демонстрируются на рис. 4.34. На ВАХ, усредненной по большому числу точек на поверхности наночастиц, сохранился участок нулевой проводимости. Дальнейшие исследования показали, что восстановление водородом наночастицы $Ni_{КД}$ оказывается возможным только после длительного прогрева ~600 минут при $T = 750$ K. Это согласуется с данными работы [103], где методами просвечивающей электронной микроскопии наблюдали восстановление монокристаллического NiO водородом уже при $T = 600$ K и давлении $P = 1$ торр.

Аналогичные результаты были получены на образце $Ni_{ПП}$/ВОПГ — проводящей подложке ВОПГ с наноструктурированным покрытием из единичных

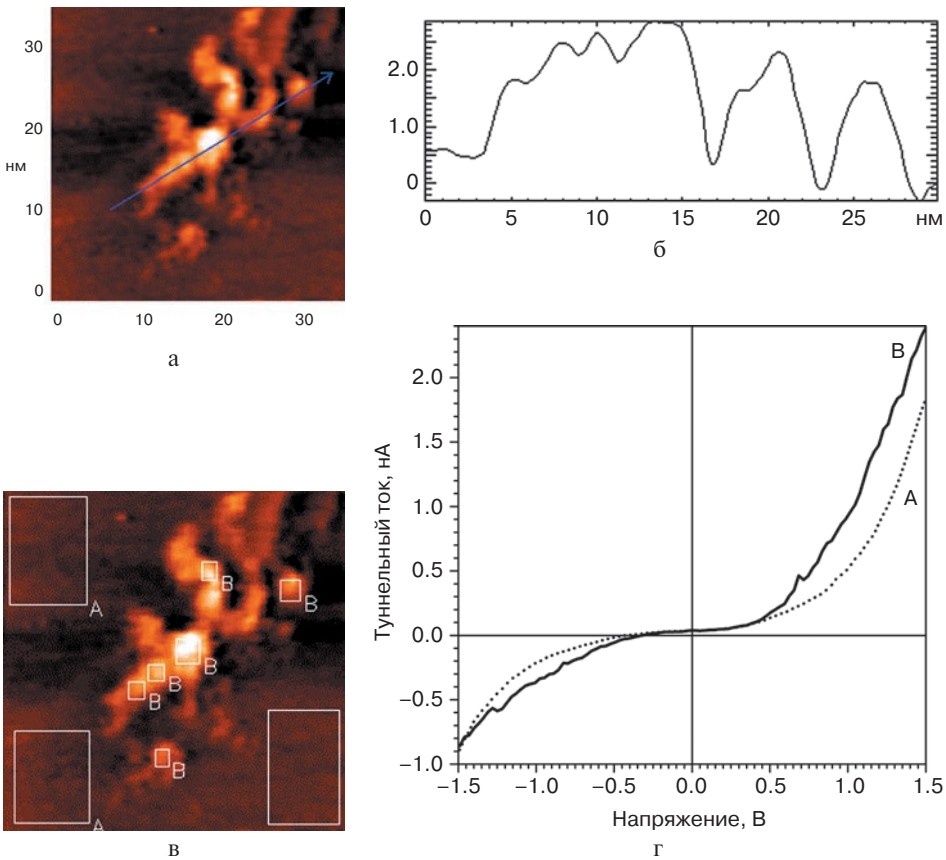


Рис. 4.35. Морфология и электронное строение образца $Ni_{ПП}$/ВОПГ: а — топография поверхности образца; б — профиль образца вдоль линии, указанной на рис. «а»; в — области, в которых измерялись ВАХ; г — ВАХ, измеренные на ВОПГ (А) и наночастицах (В). Обозначение участков поверхности образца на рис. «в» и кривых на рис. «г» совпадают.

наночастиц никеля, сформированным методом ПП. В результате прогрева образца в водороде при $P = 1 \times 10^{-6}$ торр и $T = 500$ K (экспозиция — 4000 Л) произошло частичное восстановление наночастиц. Как и в случае кристаллических наночастиц золота (образец $Au_{ПП}$/ВОПГ), наночастицы никеля образуют кластеры размером приблизительно 20 × 30 нм, состоящие из отдельных наночастиц размером 2—6 нм. ВАХ, измеренные на ВОПГ, соответствуют ВАХ туннельного контакта, образованного двумя металлами, не содержащими окисла. В то же время ВАХ, измеренные на различных участках поверхности наночастицы никеля, демонстрируют разнообразие типов проводимости туннельного наноконтакта: «металлические» и «полупроводниковые» зависимости туннельного тока от напряжения. Отметим, что восстановление водородом не изменило размер наночастиц.

Экспозиция образца $Ni_{ПП}$/ВОПГ в кислороде при $T = 300$ K и давлении $P = 1 \times 10^{-6}$ торр в течение 30 минут привел к полному окислению наночастиц, что отражено на спектроскопических кривых, представленных на рис. 4.36. Здесь кривая 1 измерена на поверхности ВОПГ, свободной от наночастиц, а кривая 2 отражает ВАХ, измеренную на наночастицах (кривые усреднены по многим точкам). На всех кривых, измеренных на наночастицах, присутствует участок с нулевой проводимостью (запрещенная зона) шириной около 1 эВ. Для определения результатов взаимодействия окисленных на предыдущем этапе наночастиц $Ni_{ПП}$ с водородом образец $Ni_{ПП}$/ВОПГ выдерживался в H_2 при $T = 300$ K и $P = 1 \times 10^{-6}$ торр в течение 30 минут. Как и следовало ожидать, повторная экспозиция данного образца в водороде при комнатной температуре не вызвала восстановление никеля. Однако на многих ВАХ, измеренных на наночастицах, наблюдаются локальные максимумы. Расстояния между наибольшими из них равны приблизительно 0.53 В (рис. 4.37г, кривые B и C). Эта величина отличается от табличного значения кванта элек-

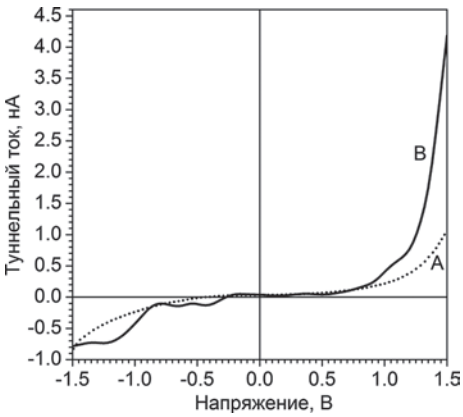


Рис. 4.36. ВАХ, измеренные после экспозиции наночастиц никеля $Ni_{ПП}$ в кислороде: 1 — ВОПГ; 2 — наночастицы никеля

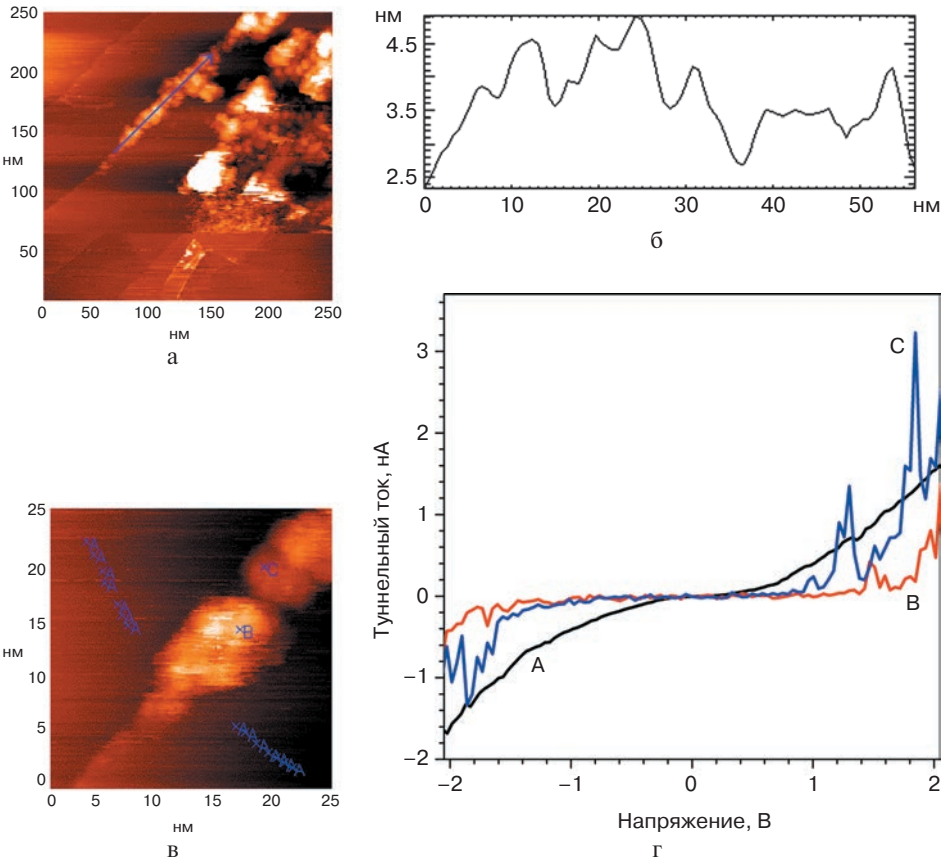


Рис. 4.37. Результат экспозиции образца $Ni_{ПП}$/ВОПГ: а — типичное топографическое изображение поверхности образца; б — профиль поверхности вдоль линии, указанной на рис. «а»; в — точки, в которых измерялись ВАХ; г — ВАХ ВОПГ (кривая А) и наночастиц (кривые В и С)

тронно-колебательного возбуждения ОН-связи в молекуле воды (0.45 эВ). Однако следует учесть, что частицы адсорбировались на оксиде никеля, который обладает величиной диэлектрической проницаемости (ε_{NiO}) значительно больше 1 [109]. Это означает, что туннельный промежуток, на котором происходит падение напряжения, состоит из двух частей: вакуума ($\varepsilon = 1$) и диэлектрика ($\varepsilon_{NiO} > 1$). Таким образом, по аналогии с ВАХ при адсорбции на окисленном кремнии ОН-групп расстояние между максимумами на ВАХ при адсорбции на окисленном никеле также возрастет. Кроме того, на ВАХ для образца $Ni_{ПП}$/ВОПГ наблюдаются дополнительный набор максимумов меньшего масштаба. Расстояния между ними по напряжению увеличены в той же пропорции, что и для описанных выше «больших» максимумов. Совокуп-

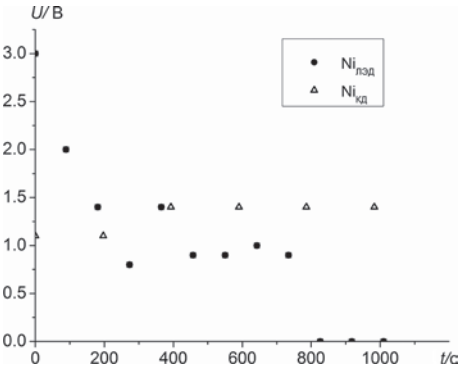


Рис. 4.38. Кинетика изменения ширины участка $dI/dV = 0$ на ВАХ, отражающая восстановление аморфных и кристаллических наночастиц никеля в H_2 при 300 K после выдержки в H_2 2×10^3 Л

ность полученных данных позволяет утверждать, что на наночастицах $Ni_{ПП}$ наблюдается адсорбция молекул H_2O. Полученные на данном образце результаты близки к представленным ранее результатам для аморфных и кристаллических наночастиц золота (образцы $Au_{аморф}$/ВОПГ и $Au_{ПП}$/ВОПГ).

Различие в динамике восстановления аморфных и кристаллических наночастиц никеля отражено на рис. 4.38, где приведены зависимости ширин участков ВАХ нулевой проводимости, измеренных при $T = 300$ K для наночастиц $Ni_{аморф}$ и $Ni_{КД}$, от времени, прошедшего после экспозиции. За время порядка 800 минут наночастицы $Ni_{аморф}$ практически полностью восстановились, в то время как состояние $Ni_{КД}$ не изменилось. В то же время следует отметить, что ширина участка нулевой проводимости на ВАХ меняется со временем немонотонно. Эта зависимость имеет три характерные области: 1) от 0 до 300 минут — монотонное уменьшение с 3 до 1 В; 2) от 300 до 750 минут — стабилизация на уровне 1 В; 3) от 750 до 850 минут — резкое падение от 1 до 0 В. Такое поведение ширины участка ВАХ с нулевой проводимостью отражает взаимодействие водорода со слабо связанным, например адсорбированным, кислородом, миграцию водорода внутрь наночастиц, взаимодействие с находящимся там кислородом в составе NiO ($NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$) [104] и восстановление поверхности наночастиц. Столь большие времена восстановления могут быть связаны либо с большим значением энергии активации, либо с диффузионными процессами.

Наши результаты согласуются с механизмом восстановления наночастиц никеля размером от 12 до 96 нм [105]. Предположительно, вначале водород через поры в оксиде приникает внутрь наночастицы и взаимодействует с кислородом, в результате чего формируется металлическое ядро, затем происходит восстановление расположенных ближе к поверхности участков наночастицы. Поскольку СТМ чувствителен к электронному строению поверхности образца, то величина участка $dI/dV = 0$ на ВАХ, измеряемой на наночастице, сохраняется до тех пор, пока не будет удален кислород с поверхности. Именно такая зависимость ширины участка нулевой проводимости от экспозиции

в водороде и наблюдалась при восстановлении окисленных наночастиц. Наши результаты противоречат выводам работы [106], в которой предложен другой механизм восстановления NiO водородом. Предполагалось, что восстановление нанооксида начинается с поверхности. При этом ход ВАХ, измеряемый СТМ, должен быть иным: быстрое сокращение ширины участка нулевой проводимости на ВАХ до 0 В и стабилизация на этом значении, что противоречит нашим наблюдениям.

Вопрос о том, почему наночастицы $Ni_{аморф}$ восстанавливаются быстрее наночастиц $Ni_{КД}$ (с разной степенью кристалличности) и в более мягких условиях, остается дискуссионным. Вероятно, это связано с тем, что в наночастицах $Ni_{аморф}$ кислород проникает на меньшую глубину по сравнению с наночастицами $Ni_{КД}$. Многочисленные дефекты структуры поверхности аморфных наночастиц никеля, которые легко связывают атомы кислорода, могут служить препятствием для проникновения кислорода внутрь аморфных наночастиц, что приводит к образованию только поверхностного оксида при сохранении внутреннего металлического ядра наночастицы. Это согласуется с результатами анализа методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии структуры таких же наночастиц, осажденных на оксид алюминия [82]. Способность аморфных наночастиц к восстановлению при относительно низких температурах может быть одной из причин их лучшей каталитической способности в гидродехлорировании по сравнению с кристаллическими частицами.

Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного алюминия

Проведено тестирование адсорбционных свойств образца $Ni_{КД}/Al_2O_3/Al$, который представляет собой покрытие, состоящее из единичных наночастиц, приготовленных методом КД и нанесенных на поверхность оксида алюминия. Адсорбционные свойства определялись по отношению к водороду и воде.

На рис. 4.39 показаны вольт-амперные характеристики, измеренные на наночастицах до и после экспозиции образца в водороде. На обеих кривых четко видна запрещенная зона шириной около 2.7 эВ. Водород при комнатной температуре не оказывает воздействия на состояние наночастиц и при 300 K наночастицы не восстанавливаются или восстанавливаются очень медленно.

Для определения адсорбционных свойств $Ni_{КД}/Al_2O_3/Al$ по отношению к воде образец выдерживался в парах воды при $T = 300$ K и давлении

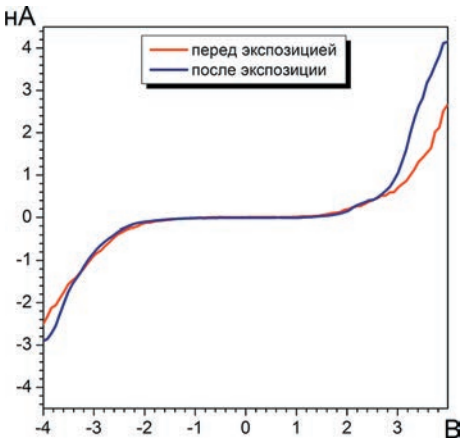


Рис. 4.39. Образец $Ni_{КД}/Al_2O_3/Al$: ВАХ, измеренные до и после взаимодействия с водородом

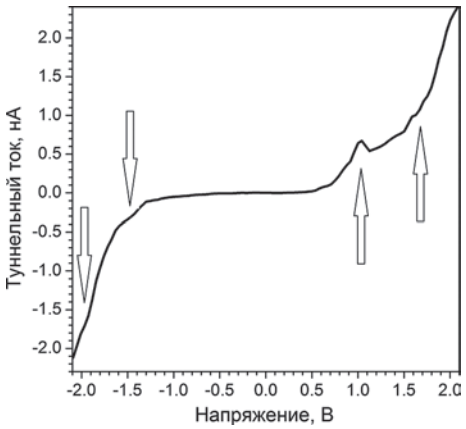


Рис. 4.40. Образец $Ni_{КД}/Al_2O_3/Al$: ВАХ, измеренная после адсорбции воды на наночастицах

$P = 1 \times 10^{-6}$ торр (экспозиция 2000 Л). После удаления паров воды из сверхвысоковакуумной камеры проводились измерения ВАХ туннельного наноконтакта СТМ, включающего наночастицы. Пример ВАХ представлен на рис. 4.40. На этой кривой видны четыре особенности (отмеченные стрелками) при $V_1 = -1.95$ В, $V_2 = -1.4$ В, $V_3 = 1$ В и $V_4 = 1.6$ В. Таким образом, расстояния между особенностями не соответствуют ожидаемым значениям $\Delta V = E_{OH}/e = 0.45$ В, где E_{OH} — энергия электронно-колебательного возбуждения OH-связи, $e = 1$ — элементарный заряд. Однако учет толщины слоя оксида, аналогично тому, как это было сделано для образца $Au_{ПП}/SiO_2/Si$, позволяет заключить, что наблюдаемые особенности возникли благодаря резонансному туннелированию электронов через электронные уровни, связанные с колебательным возбуждением связи O—H. Отсутствие различимых на ВАХ особенностей, связанных с деформационным колебанием молекулы H_2O, по-видимому, означает, что при адсорбции воды произошла диссоциация, сопровождающаяся образованием OH-групп.

Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного кремния

Образец $Ni_{КД}/SiO_2/Si$, в котором покрытие образовано единичными наночастицами, синтезированными методом КД и нанесенными на поверхность окисленного кремния, экспонировался в водороде и парах воды (при $P = 1 \times 10^{-6}$ торр и $T = 300$ K, суммарная экспозиция 2000 Л) для определения его адсорбционных свойств.

Измеренная после выдержки образца в H_2 ВАХ наночастиц продемонстрировала существенное уменьшение запрещенной зоны. Результаты этих измерений, а также ВАХ для подложки и наночастиц перед взаимодействием с водородом показаны на рис. 4.41. Видно, что для наночастиц ширина запрещенной зоны на ВАХ, полученных после адсорбции водорода, сократилась почти на 2 эВ (с 4.5 до 2.8 эВ). Это означает, что водород после адсорбции на поверхности наночастиц диссоциирует и образовавшийся атомарный водород взаимодействует с поверхностным оксидом наночастиц. При этом подложка — окисленный кремний оказывает существенное воздействие на динамику процесса, поскольку такие же наночастицы, нанесенные на поверхность ВОПГ, не меняют своего состояния под воздействием водорода. Тем не менее восстановление окисленного никеля в образце $Ni_{КД}/SiO_2/Si$ оказывается не полным, поскольку запрещенная зона на ВАХ сохраняется.

Выдержка образца в парах воды не повлияла на ширину запрещенной на ВАХ, соответствующей наночастицам, однако на ветвях кривых появились локальные максимумы, расположенные приблизительно на одинаковом расстоянии. Пример такой ВАХ представлен на рис. 4.42. Локальные максимумы обозначены на этой кривой стрелками. При этом расстояние между особенностями, обозначенными символом ОН, составляет $\Delta V \approx 0.6$ В. Кроме того, имеется особенность при $V \approx -6.5$ В; расстояние от этой особенности до бли-

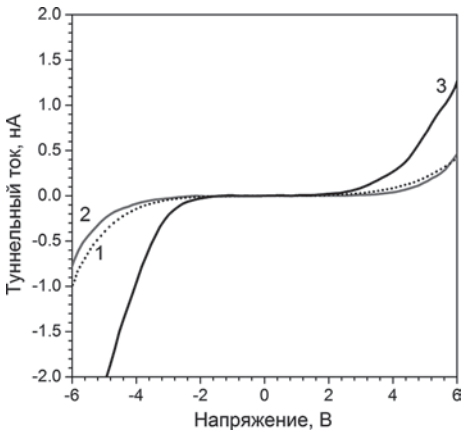


Рис. 4.41. Адсорбция H_2 на наночастицах $Ni_{КД}$, нанесенных на окисленный кремний: 1 — ВАХ для SiO_2/Si; 2 — ВАХ для $Ni_{КД}$ перед экспозицией в H_2; 3 — ВАХ для $Ni_{КД}$ после экспозиции в H_2

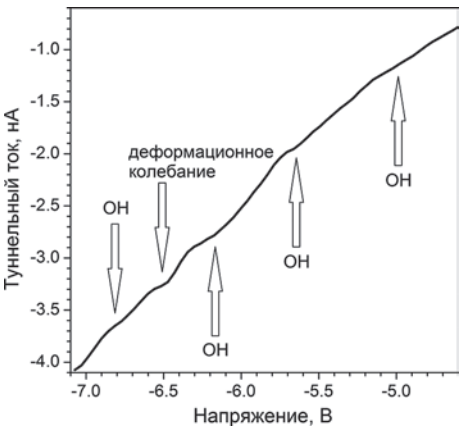


Рис. 4.42. Адсорбция H_2O на наночастицах, образующих покрытие на образце $Ni_{КД}/SiO_2/Si$

жайших особенностей «ОН» по оси ординат составляют 0.3 В. Эта особенность ВАХ обозначена как «деформационное колебание».

Как и в случае с образцом $Au_{ПП}/SiO_2/Si$, необходимо учесть условия проведения измерений в СТМ. Так, при измерении ВАХ между острием и проводящей или полупроводниковой подложкой прикладывается заданное напряжение, а при контакте двух металлов падение напряжения полностью приходится на вакуумный промежуток между ними. Для окисленного кремния часть падения напряжения между острием и полупроводником действительно приходится на вакуумный промежуток, а другая часть — на оксидный слой. Поскольку толщина оксида на кремнии составляет около 1 нм, а наночастицы расположены на нем, можно пересчитать расстояние между положениями особенностей на шкале напряжений. Оно оказывается равным $\Delta V_{ИСТ} \approx 0.44$ В. Это означает, что наблюдаемые особенности связаны с электронно-колебательным возбуждения связи О—Н. Наличие признаков деформационных колебаний (особенность ВАХ, отмеченная как «деформационное колебание») указывает на то, что адсорбатом являются молекулы H_2O.

Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного титана

Ниже проведены результаты экспериментов по определению адсорбционных свойств образца $Ni_{КД}/TiO_2/Ti$, который представляет собой полупроводниковую подложку окисленного титана с нанесенными на нее наночастицами, приготовленными методом КД.

Для определения адсорбционных свойств по отношению к водороду тестируемый образец выдерживался в H_2 при $P = 10^{-6}$ торр и $T = 300$ К до достижения экспозиции 2000 Л. На рис. 4.43 демонстрируются вольт-амперные характеристики, измеренные на наночастицах до и после экспозиции в водороде. Ширина запрещенной зоны на ВАХ наночастиц после выдержки в водороде несколько уменьшилась — с 2.7 до 2.4 эВ. Очевидно, в результате адсорбции водорода произошло слабое восстановление окисленных наночастиц.

Экспозиция образца в парах воды ($P = 10^{-6}$ торр, $T = 300$ К, суммарная выдержка 2000 Л) не оказала существенного воздействия на состояние наночастиц. ВАХ, измеренные до и после адсорбции воды, показаны на рис. 4.44. Необходимо отметить, что запрещенная зона еще более сократилась — с 2.4 до 1.5 эВ. По-видимому, к этому приводит следующая последовательность химических превращений:

— адсорбция воды, в том числе на подложке;

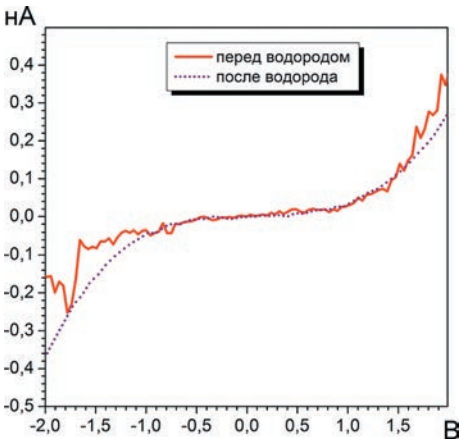


Рис. 4.43. Образец $Ni_{КД}/TiO_2/Ti$: ВАХ наночастиц, измеренные до и после экспозиция в H_2

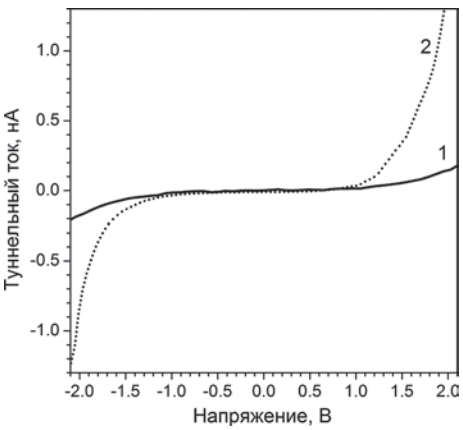


Рис. 4.44. ВАХ, измеренные до (кривая 1) и после (кривая 2) адсорбции H_2O на наночастицах в образце $Ni_{КД}/TiO_2/Ti$

— диссоциация адсорбированной воды и образование водорода и ОН-групп;

— миграция продуктов диссоциации, в том числе к наночастицам;

— восстановление оксида на поверхности наночастиц, которое приводит к сокращению участка с нулевой проводимостью на ВАХ, измеренных на наночастицах.

Анализ результатов взаимодействия с водородом и парами воды наночастиц $Ni_{КД}$, нанесенных на подложки различной природы, показал, что их химические свойства во многом определяются материалом подложки. Одним из важнейших параметров подложки является величина уровня Ферми. В табл. 4.2 приведены значения этого параметра для различных материалов, использованных в описанных выше экспериментах.

Таблица 4.2. Заряжение наночастиц никеля на подложках различного типа [81]

Материал подложки	Положение уровня Ферми, эВ	Разность положений уровней Ферми, эВ	Знак заряда наночастиц $Ni_{КД}$
титан	3.95	0.4	–
алюминий	4.25	0.1	–
никель	4.35	0	нет заряда
углерод (ВОПГ)	4.7	–0.25	+
кремний	4.85	–0.5	+

Из этой таблицы следует, что на окисленных титане и алюминии наночастицы никеля приобретают отрицательный заряд при переходе на них электронов из подложки. В то же время на графите и окисленном кремнии наблюдается противоположный процесс: электроны покидают никель, который заряжается положительно. По-видимому, именно эти процессы ответственны за изменение адсорбционных свойств наночастиц.

В ходе эксперимента по адсорбции водорода было выявлено, что процесс восстановления наночастиц никеля при $T = 300$ K проходит лишь в случаях, когда значение разности уровней Ферми для никеля и подложки составляет по модулю 0.3 эВ и более (подложки из титана и кремния). При этом знак заряда, возникающего на наночастицах из-за разности работ выхода, роли не играет. В остальных случаях (подложки из ВОПГ и алюминия) процессы адсорбции и восстановления не наблюдаются.

В то же время эксперименты по адсорбции воды показали, что вода может адсорбироваться на наночастицах никеля как диссоциативно, так и без диссоциации, а форма адсорбции зависит лишь от знака заряда, возникающего на наночастицах благодаря взаимодействию с подложкой. При возникновении положительного заряда (подложки из ВОПГ и кремния) молекулы воды адсорбируются без диссоциации. Если же на наночастицах возникает отрицательный заряд (подложки из алюминия и титана), адсорбция проходит с диссоциацией. При этом разность по модулю значений уровней Ферми для никеля и подложки роли не играет.

Результаты и выводы

Подводя итог исследований адсорбционных свойств образцов по отношению к водороду, кислороду и воде, можно сделать следующие выводы: 1) аморфные и кристаллические наночастицы никеля окисляются при взаимодействии с кислородом; 2) восстановление окисленной поверхности наночастиц протекает таким образом, что водород проникает через дефекты в оксиде внутрь наночастицы и реагирует с кислородом оксида, что приводит к уменьшению толщины окисленного слоя; 3) восстановление аморфных наночастиц, нанесенных на проводящие подложки, протекает при $T = 300$ K, кристаллических наночастиц — при $T = 750$ K. Характерное время восстановления составляет 1000 минут; 4) взаимодействие адсорбированных водорода и кислорода на поверхности наночастиц, нанесенных на ВОПГ, приводит к образованию H_2O; 5) адсорбция воды на образцах с металлической подложкой и кристаллическими наночастицами никеля протекает диссоциативно с образованием на их поверхности OH-групп; 6) адсорбция воды на кристаллических наночастицах $Ni_{КД}$, нанесенных на SiO_2/Si и ВОПГ, прохо-

дит без диссоциации; 7) восстановление кристаллических наночастиц $Ni_{КД}$ водородом при комнатной температуре наблюдается в том случае, когда разность значений уровней Ферми наночастицы и подложки превышает по абсолютному значению 0.3 эВ.

4.8. Взаимодействие аморфных и кристаллических наночастиц платины с газообразными реагентами

Проведено изучение адсорбционных и каталитических по отношению к водороду и кислороду свойств аморфных и кристаллических наночастиц платины, нанесенных на поверхность пиролитического графита. Изучена возможность определения параметров химического взаимодействия методами СТМ *in-situ*.

Аморфные наночастицы платины

Адсорбционные свойства наночастиц платины в образце $Pt_{аморф}$/ВОПГ исследовались по отношению к водороду. На рис. 4.45 приведены ВАХ, измеренные на подложке (ВОПГ) и наночастицах платины до и после экспозиции 2000 Л в водороде. ВАХ наночастиц, измеренные до напуска в камеру водорода, содержат участок с нулевой проводимостью (запрещенную зону), ширина которого превышает 1.4 эВ. Экспозиция в водороде приводит к полному исчезновению запрещенной зоны после взаимодействия образца с водородом (рис. 4.45). Это означает, что водород восстановил окисленную поверхность наночастиц.

Оказалось возможным прямое измерение кинетики восстановления единичной окисленной наночастицы платины непосредственно в СТМ. Для этого во время напуска в камеру СТМ молекулярного водорода при давлении $P_{H_2} = 10^{-6}$ торр на наночастице измерялись ВАХ в различные моменты времени, т. е. при различных экспозициях образца. Суммарная экспозиция образца в водороде составила около 1500 Л. По мере увеличения экспозиции образца в водороде участок с нулевой про-

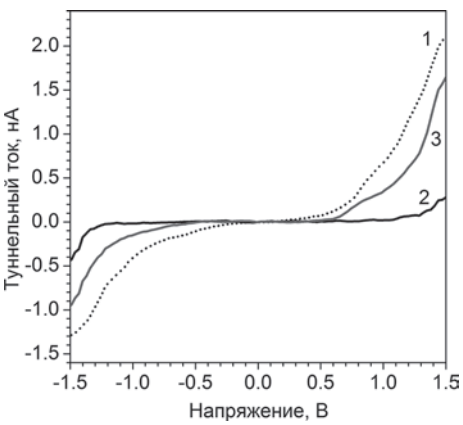


Рис. 4.45. Взаимодействие наночастиц платины (образец $Pt_{аморф}$/ВОПГ) с водородом: 1 — ВАХ графита; 2 — ВАХ наночастиц перед экспозицией в H_2; 3 — ВАХ наночастиц после экспозиции в H_2

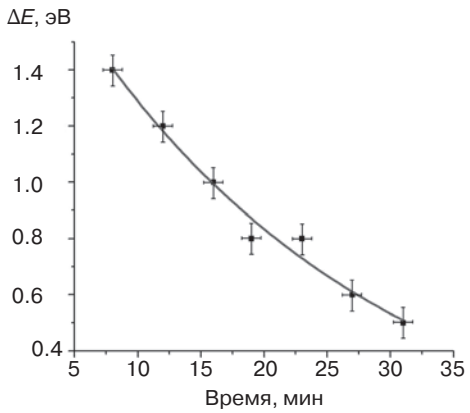


Рис. 4.46. Зависимость ширины запрещенной зоны от экспозиции образца в молекулярном водороде: точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация

водимостью, ($dI/dV = 0$), наблюдавшийся на спектрах, соответствующих наночастицам платины, неуклонно сокращался. В начале эксперимента его ширина составляла 1.4 эВ, в конце — около 0.5 эВ.

На рис. 4.46 представлена зависимость ширины участка с нулевой проводимости ВАХ от времени (экспозиции в водороде): точки — экспериментальные значения, сплошная линия — аппроксимация.

Эта зависимость хорошо описывается экспоненциальной функцией. Подгонка этой зависимости позволяет восстановить энергию активации и средний коэффициент прилипания водорода к оксиду платины. Оценка значений энергии активации и коэффициента прилипания делается в предположении о линейной зависимости между шириной участка с $dI/dV = 0$ и концентрацией кислорода на поверхности наночастицы Pt, а также в предположении о первом порядке реакции по кислороду. Предполагались линейная зависимость между шириной участка с нулевой проводимостью (E) и концентрацией кислорода на поверхности наночастицы, а также первый порядок реакции по кислороду, т. е. $\Delta E \sim n$, где n — концентрация атомов кислорода. Изменение концентрации атомов кислорода со временем описывается выражением $dn/dt = -k_1 n$. В рамках сделанных предположений $d\Delta E/dt = -k_1 \Delta E$, где $k_1 = A\exp(-E_a/kT)$, где E_a — эффективная энергия активации; A — предэкспоненциальный множитель, по порядку величины равный 10^{13} $с^{-1}$. Подстановка экспериментально определенных значений в эту формулу позволяет оценить энергию активации $E_A = 1$ эВ.

Средний коэффициент прилипания соответствует отношению числа молекул водорода, испытавших столкновение с наночастицей, к числу удаленных за время измерений атомов кислорода. Число атомов кислорода на поверхности наночастиц оценивается из условия максимального заполнения поверхности монокристалла платины — 0.6 монослоя [107]. Количество поверхностных атомов платины определялось отношением площадей поверхности наночастицы (полусферы диаметром 13 нм), $S_{НЧ}$, и занимаемой отдельным атомом (0.06 $нм^2$), $S_{АТОМ}$: $N_{ОХ} = 0.6 \times S_{НЧ}/S_{АТОМ}$. Средний коэффициент прилипания равен отношению числа атомов водорода, испытавших столкно-

вение с платиной N_H, к числу удаленных за время измерений атомов кислорода: $k = N_{OX}/N_{НЧ}$. Итак, по экспериментально полученным данным были определены значения энергии активации (1 эВ) и средний коэффициент прилипания водорода к поверхности наночастицы ($k = 5.4 \times 10^{-4}$).

Кристаллические наночастицы платины на графите

Исследованы адсорбционные характеристики образца $Pt_{ПП}$/ВОПГ, представляющего собой наноструктурированное покрытие, состоящее из единичных наночастиц платины, приготовленных методом ПП на поверхности проводника — ВОПГ.

Установлено, что адсорбционные характеристики кристаллических наночастиц платины по отношению к водороду аналогичны свойствам аморфных наночастиц. Также после экспозиции в водороде они восстанавливались при комнатной температуре за время порядка 20—30 минут. Этому процессу соответствует исчезновение участка с нулевой проводимостью на ВАХ наночастиц, измеренных после выдержки в водороде.

Определены адсорбционные свойства кристаллических наночастиц платины по отношению к воде. Экспериментальные ВАХ представлены на рис. 4.47.

На этом рисунке приведены две кривые: ВАХ подложки — ВОПГ и ВАХ, измеренная на наночастицах платины. На последней зависимости отчетливо видна серия локальных максимумов, расположенных при $V_1 = -1.85$ В, $V_2 = -1.66$ В, $V_3 = -1.40$ В, $V_4 = -1.21$ В. Расстояния между парами максимумов V_1 и V_3, V_2 и V_4 равны $\Delta V_{13} = \Delta V_{24} = 0.45$ В, а между парами V_1 и V_2, V_3 и V_4 равны $\Delta V_{12} = \Delta V_{34} = 0.19$ В. Значения $\Delta V_{13} = \Delta V_{24}$ равны с точностью до размерного множителя e — элементарного заряда энергии кванта электронно-колебательного возбуждения связи O—H в молекуле воды, а значения $e\Delta V_{12} = e\Delta V_{34}$ близки к энергии кванта деформационного колебания в молекуле воды. Таким образом, можно заключить, что после экспозиции в парах воды молекулы последней адсорбировались на наночастицах платины без диссоциации. На ВАХ графита нет особенностей — вода на графите не адсорбировалась.

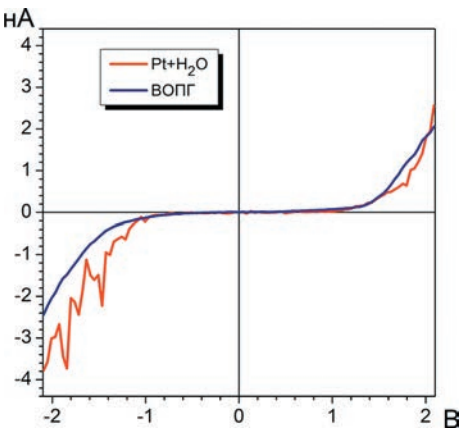


Рис. 4.47. Образец $Pt_{ПП}$/ВОПГ: ВАХ графита и наночастиц

Результаты и выводы

Исследование адсорбционных свойств наночастиц платины в образцах $Pt_{аморф}$/ВОПГ и $Pt_{крист1}$/ВОПГ по отношению к молекулярному водороду, молекулярному кислороду и воде позволило установить, что: 1) на поверхности наночастиц происходит адсорбция кислорода, в результате чего они окисляются; 2) экспозиция окисленных наночастиц в водороде приводит к восстановлению оксида. Измерены характерные параметры этого процесса: энергия активации (24 ккал/моль) и коэффициент прилипания (5.4×10^{-4}); 3) при экспозиции окисленных наночастиц в парах воды наблюдается адсорбция H_2O без диссоциации.

Заключение

Выше представлены результаты изучения физико-химических свойств аморфных и кристаллических наночастиц, нанесенных на проводящие и полупроводниковые подложки, ряда переходных металлов — золота, никеля и платины. Отметим их некоторые общие свойства.

Были синтезированы сферические наночастицы размером 2 нм и выше. Как показывают наши эксперименты и расчеты и исследования [108], электронный спектр исследованных объектов близок к электронному спектру твердого тела и характеризуется, например, таким параметром, как уровень Ферми. Переход электронного строения «диэлектрик → металл» для наночастиц, исследованных нами, экспериментально не наблюдался. Для наночастиц диаметром выше 5 нм изучалась зависимость электронного строения от размера наночастиц. Оказалось, что физические свойства наночастиц золота и платины не зависят от их формы и размера: наночастицы диаметром 5 и 15 нм обладают одинаковым электронным спектром и статистически близким структурным строением, что устанавливается, например, по числу центров адсорбции молекул воды.

Адсорбционные свойства наночастиц, имеющих одинаковый диаметр и входящих в состав кластера и изолированных, одинаковы (рис. 4.48).

Например, для образца $Au_{аморф}$/ВОПГ обнаружены как изолированные наночастицы, так и их кластеры (рис. 4.5). Сравнение адсорбционных характеристик таких наночастиц не выявило существенного различия в их адсорбционных свойствах. На рис. 4.48 представлены ВАХ, измеренные после адсорбции водорода на изолированной и входящей в состав кластера наночастицах золота. Как видно, кривые почти совпадают по интенсивности, ширина запрещенной зоны на них одинакова — 1.4 эВ. Таким образом, ответ на вопрос,

оказывают ли влияние размер и среднее расстояние между наночастицами на кинетику изученных нами химических процессов, протекающих на их поверхностях, оказался отрицательным. Причинами того, что предположение о связи между средним расстоянием между наночастицами и их химическими свойствами не оправдалось, вероятно являются следующие:

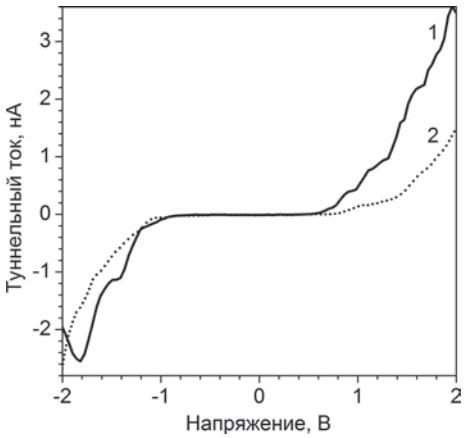


Рис. 4.48. ВАХ, измеренные после адсорбции водорода на изолированных (кривая 1) и «кластерных» наночастицах (кривая 2)

1) кластер, состоящий из единичных наночастиц, по своим структуре и электронному строению не тождественен частице равного с ним размера;

2) как правило, фактор среднего расстояния учитывается для покрытия, состоящего из наночастиц различного элементного состава, что противоречит условиям наших экспериментов.

Однако электронное строение наночастиц никеля зависит от размера. Малые (диаметром 4 нм) и крупные (около 10 нм) наночастицы никеля могут существенно различаться по спектру электронных энергий. Наночастицы большего размера имеют мозаичную структуру, которая отражается на ВАХ, измеренных в различных точках поверхности (см. рис. 4.11). Тем не менее в реакции восстановления окисленной поверхности наночастицы никеля водородом они проявляют одинаковые адсорбционные и реакционные свойства, при том, что мозаичность сохраняется. Более того, в тестовых реакциях с водородом и кислородом зависимости от размеров и формы наночастиц не выявлено. Можно заключить, что для наночастиц, размер которых превышает 2 нм и больше, в экспериментах с изучением процессов адсорбции водорода, кислорода и воды существенного различия в физических и химических, в том числе адсорбционных и реакционных, свойствах, предсказанных теоретически, не обнаружено.

Оказалось, что адсорбционными свойствами наночастиц можно управлять за счет модификации их элементного состава. Так, предварительная адсорбция водорода активирует наночастицы золота и позволяет адсорбироваться другим газообразным реагентам.

По данным литературных источников физико-химические свойства наночастиц зависят от характеристик подложки и температуры. Зависимость

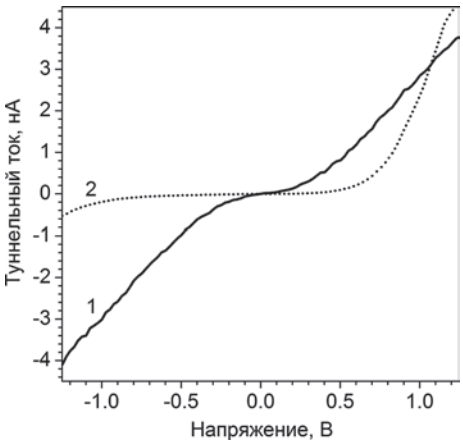


Рис. 4.49. ВАХ наночастиц золота, нанесенных на ВОПГ (1) и окисленный кремний (2)

свойств наночастиц от подложки наиболее ярко демонстрируется на примере наночастиц золота, нанесенных на ВОПГ, и окисленного кремния.

На рис. 4.49 представлены ВАХ, измеренные на кристаллических наночастицах золота, приготовленных методом ПП и расположенных на графите (образец $Au_{ПП}$/ВОПГ) и окисленном кремнии (образец $Au_{ПП}/SiO_2/Si$). Кривые существенно различаются: золотые наночастицы, нанесенные на ВОПГ, характеризуются ВАХ, соответствующей наноконтакту СТМ, образованного чистыми металлами, а нанесенные на окисленный кремний — наноконтакту СТМ, образованного металлом и полупроводником и близким к ВАХ структуры металл-полупроводник-металл. Это означает, что даже при нанесении на окисленный кремний наночастицы остаются в металлическом состоянии. Однако образцы проявляют различные химические (адсорбционные и реакционные) свойства. На обоих образцах наблюдается синтез молекул воды или ОН-групп в результате реакции водорода и кислорода, но на образце $Au_{ПП}$/ВОПГ синтез происходит в результате трехэтапной адсорбции: водород, затем кислород и снова водород. Причем водород, адсорбирующийся на первом этапе, только модифицирует поверхность наночастицы, делая возможным последующую адсорбцию кислорода. В то же время на образце $Au_{ПП}/SiO_2/Si$ ОН-группы синтезируется сразу после адсорбции водорода и кислорода (двухэтапный процесс). Столь разительное различие в химических свойствах образцов связано с подложкой, на которую нанесены наноструктурированные покрытия, состоящие из частиц золота.

Влияние температуры на физико-химические, в том числе адсорбционные и реакционные, свойства наиболее наглядно продемонстрировано на примере окисленных наночастиц никеля. Сравнение электронного строения окисленных наночастиц, восстановленного по данным измерений в СТМ, при различной температуре образцов $T_1 = 300$ K и $T_2 = 750$ K не выявило существенных изменений. В обоих случаях поверхность наночастиц окислена, а температура оказывает существенное влияние на скорость восстановления наночастиц водородом. На рис. 4.50 представлены зависимости изменения

ширины запрещенной зоны от времени при экспозиции образцов в водороде при различных температурах.

Из рис. 4.50 следует, что скорость восстановления окисленного никеля существенно возрастает с увеличением температуры. При $T_1 = 300$ K время восстановления наночастицы составляет около 800 минут, а при $T_2 = 750$ K эта же величина сокращается до 30 минут.

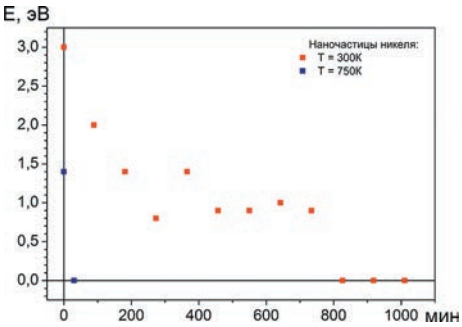


Рис. 4.50. Температурная зависимость ширины участка нулевой проводимости на ВАХ от времени при восстановлении NiO водородом

Важнейшим условием зарядки наночастиц является разность значений уровней Ферми подложки и нанесенных на нее наночастицами. В исследованных образцах наиболее вероятен перенос заряда между подложкой и наночастицами, вызванный разностью значений уровней Ферми, что эквивалентно появлению контактной разности потенциалов. Наиболее ярко эффект зарядки наночастиц проявился на наночастицах золота. За счет разности потенциалов между золотом ($\varphi = 5.1$—5.6 эВ) и графитом ($\varphi = 4.8$ эВ) [81] наночастицы золота получают избыточное число электронов, которые формируют на них отрицательный заряд (рис. 4.51). На рис. 4.51 представлена энергетическая диаграмма, иллюстрирующая этот процесс. В результате возрастает энергия связи между золотом и водородом и золотом и молекулами воды, синтезированными в результате химического взаимодействия адсорбированных водорода и кислорода.

Аналогичные результаты были получены и для наночастиц никеля по отношению к адсорбции воды. Положение уровня Ферми никеля $\varphi_{Ni} = 4.5$ эВ (см. табл. 4.2). Следовательно, на ВОПГ и SiO_2/Si наночастицы заряжаются положительно, а на Al_2O_3/Al и TiO_2/Ti отрицательно. Установлено, что: 1) адсорбция воды на наночастицах никеля, нанесенных на ВОПГ и SiO_2/Si, проходит без диссоциации; 2) адсорбция воды на наночастицах никеля, нанесенных на Al_2O_3/Al и TiO_2/Ti, протекает диссоциативно.

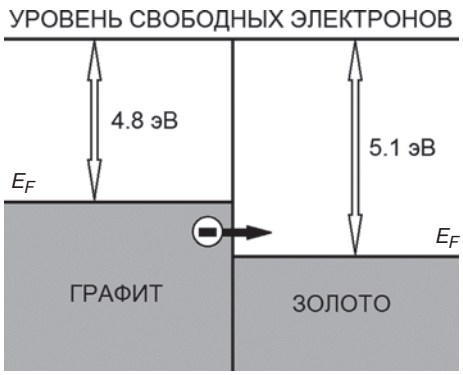


Рис. 4.51. Схема, демонстрирующая возможность зарядки наночастиц золота, нанесенных на поверхность ВОПГ

Авторы

Гатин Андрей Константинович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физико-химические свойства наночастиц, адсорбция, гетерогенный катализ.

Гришин Максим Вячеславович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физика наночастиц и наноструктур, химическое взаимодействие на поверхности, туннельная микроскопия и спектроскопия.

Сарвадий Сергей Юрьевич, инженер-исследователь ИХФ РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, наночастицы, сканирующая туннельная микроскопия.

Шуб Борис Рувимович, д.х.н., профессор, зав. лаб. ИХФ РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, физико-химические свойства наночастиц и наноструктурированных покрытий.

Литература

1. *Roldan C.B.* Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects. — Thin Solid Films, 2010, **518**, 3127.
2. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. — М.: Физматлит, 2000. — 224 с.
3. *Морохов И.Д., Петинов В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф.* Структура и свойства малых металлических частиц. — УФН, 1981, **133**, 653.
4. Metal/Polymer Nanocomposites / Ed. by G. Carotenuto & L. Nicolais. — New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 300 p.
5. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces / Ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin and O.J. Ilegbusi. — Amsterdam: Elsevier Inc., 2007. — 785 p.
6. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. — Acta Materialia, 2000, **48(1)**, 1.
7. *Mirkin C. A., Letsinger R. L., Mucic R. C., Storhoff J. J.* A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. — Nature, 1996, **382**, 607.
8. *Баника Ф.-Г.* Химические и биологические сенсоры: основы применения / Редактор-консультант проф. А. Дж. Фогг. — М.: Техносфера, 2014. — 880 с.
9. *Storhoff J. J., Elghanian R., Mucic R. C., Mirkin C. A., Letsinger R. L.* ne-Pot colorimetric differentiation of polynucleotides with single base imperfections using gold nanoparticle probe. — J. Am. Chem. Soc., 1998, **120**, 1959.
10. *Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И.* Газочувствительные и каталитические

свойства ансамбля взаимодействующих наночастиц палладия. — Ж. физ. химии, 1998, **72**, 1912.

11. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigor'ev E.I., Zavyalov S.A., Zagorskaya O.V., Zufman V. Yu., Smirnov V.V.* Nanoheterogeneous metal-polymer composites as a new type of effective and selective catalysts. 941—946. — in: Studies in Surface Science and Catalysis, Adv., **130** 12th ICC, Part B / ed. by B. Delmon and J.T. Yates. — Amsterdam: Elsevier, 2000. — 380 p.
12. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Загорская О.В., Зуфман В.Ю., Смирнов В.В.* Влияние межкластерного взаимодействия на каталитический разрыв связи C-Cl в галогенуглеводородах. — Ж. физ. химии, 2000, **74**, 846.
13. *Hamilton J.F. and Baetzold R.C.* Catalysis by small metal clusters. — Science, 1979, **205**, 1213.
14. *Schmid G.* Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state. — Chem. Rev., 1992, **92**, 1709.
15. *Ono L.K., Sudfeld D., Roldan Cuenya B.* In-situ gas-phase catalytic properties of TiC-supported size-selected gold nanoparticles synthesized by diblock copolymer encapsulation. — Surf. Sci., 2006, **600**, 5041.
16. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 675 с.
17. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* Металлические наносистемы в катализе. — Успехи химии, 2001, **70 (**2), 179.
18. *Mostafa S., Behafarid F., Croy J. R., Ono L. K., Li L., Yang J. C., Frenkel A. I., Roldan Cuenya B.* Shape-dependent catalytic properties of Pt nanoparticles. — J. Am. Chem. Soc., 2010, **132**, 15714.
19. *Narayanan R. and El-Sayed M.A.* Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. — Nano Lett., 2004, **4(7)**, 1343.
20. *Miyazaki A., Balint I. and Nakano Y.* Morphology control of platinum nanoparticles and their catalytic properties. — Journal of Nanoparticle Research, 2003, **5**, 69.
21. *Naitabdi A., Roldan C.B.* Formation, Thermal stability and surface composition of size-selected aufe nanoparticles. — Appl. Phys. Lett., 2007, **91**, 113110.
22. *Naitabdi A., Ono L.K., Behafarid F., Roldan C.B.* Thermal stability and segregation processes in self-assembled size-selected Au_xFe_{1-x}. — J. Phys. Chem. C, 2009, **113**, 1433.
23. *Борман В.Д., Борисюк П.В., Васильев О.С., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И., Скородумова Н.В., Йоханссон Б.* Наблюдение локализации электронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита. — Письма в ЖЭТФ, 2007, **86(5—6)**, 452.

24. *Deng W., Frenkel A.I., Flytzani-Stephanopoulos M., Si R.* Reaction-relevant gold structures in the low temperature water-gas shift reaction on Au-CeO_2. — J. Phys. Chem. C, 2008, **112**, 12834.
25. *Rodriguez J.A., S. Ma, Liu P., Hrbek J., Evans J.,Perez M.* Activity of CeOx and TiOx nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction. — Chem. Int. Ed., 2007, **46**, 1329.
26. *Aguilar-Guerrero V., Gates B.C.* Kinetics of CO oxidation catalyzed by supported gold: a tabular summary of the literature. — Catal. Lett., 2009, **130**, 108.
27. *Haruta M.* When gold is not noble: catalysis by nanoparticles. — The Chemical Record, 2003, **3**, 75.
28. *Haruta M.* Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. — Catal. Surveys Jpn., 1997, **1**, 61.
29. *Ono L.K., Roldan C.B.* Effect of interparticle interaction on the low temperature oxidation of CO over size-selected Au nanocatalysts supported on ultrathin TiC films. — Catal. Lett., 2007, **113**, 86.
30. *Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов. — Российские нанотехнологии, 2007, **2(1–2)**, 47.
31. *Bone W.A., Wheeler R.V.* The combination of hydrogen and oxygen in contact with hot surfaces. — Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, 1906, **206**, 1.
32. *Yolles R.S., Wood B.J., Wise H.* Hydrogénation of alkenes on gold. — Journal of Catalysis, 1971, **21**, 66.
33. *Bond G.C., Sermon P.A.* Gold catalysts for olefin hydrogenation. — Gold Bull., 1973, **6**, 102.
34. *Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N.* Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. — Chem. Lett. 1987, **V**, 405.
35. *Николаев С.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Подшибихин В.Л.* Синергизм каталитического действия наноразмерных золото-никелевых катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. — Кинетика и катализ, 2010, **51(3)**, 396.
36. *Николаев С.А., Пермяков Н.А., Смирнов В.В., Васильков А.Ю., Ланин С.Н.* Селективное гидрирование фенилацетилена в стирол на наноразмерных частицах золота. — Кинетика и катализ, 2010, **51(2)**, 305.
37. *Simakova I.L., Solkina Yu.S., Moroz B.L., Simakova O.A., Reshetnikov S.I., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N., Murzin D. Yu.* Selective vapour-phase α-pinene isomerization to camphene over gold-on alumina catalyst. — Appl. Catal. A, 2010, **385**, 136.

38. *Смирнов В.В., Николаев С.А., Муравьева Г.П., Тюрина Л.А., Васильков А.Ю.* Аллильная изомеризация аллилбензола на наноразмерных частицах золота. — Кинетика и катализ, 2007, **48(2)**, 281.
39. *Gómez-Quero S., Cárdenas-Lizana F., Keane M.A.* Unique selectivity in the hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over hematite-supported Au. — J. Catal., 2013, **303**, 41.
40. *Cárdenas-Lizana F., Lamey D., Perret N., Gómez-Quero S., Kiwi-Minsker L., Keane M.A.* Au/Mo_2N as a new catalyst formulation for the hydrogenation of p-chloronitrobenzene in both liquid and gas phases. — Catal. Commun., 2012, **21**, 46.
41. *Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М.* Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов. — Успехи химии, 2014, **83(8)**, 718.
42. *Lakshmanan P., Upare P.P., Le N.-T., Hwang Y.K., Hwang D.W., Lee U-H., Kim H.R., Chang J.-S.* Facile synthesis of CeO2-supported gold nanoparticle catalysts for selective oxidation of glycerol into lactic acid. — Appl. Catal. A, 2013, **468**, 260.
43. *Nikolaev S.A., Chistyakov A.V., Chudakova M.V., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Tsodikov M.V.* Novel gold catalysts for the direct conversion of ethanol into C_{3+}. — J. Catal., 2013, **297**, 296.
44. *Stromsnes H., Jusuf S., Schimmelpfenning B., Wahlgren U., Gropen O.* A theoretical study of the chemisorption of molecular hydrogen on a seven atom gold cluster. — Journal of Molecular Structure, 2001, **567—568**, 137.
45. *Okada M., Nakamura M., Moritani K., Kasai T.* Dissociative adsorption of hydrogen on thin Au films grown on Ir(111). — Surface Science, 2003, **523**, 218.
46. *Vannice M., Lin S.* Gold dispersed on TiO_2 and SiO_2: adsorption properties and catalytic behavior in hydrogenation reactions. — Catal. Letters, 1991, **10**, 47.
47. *Metin O., Mazumder V., Ozkar S., Sun S.* Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. — J. Am. Chem. Soc., 2010, **132**, 1468.
48. *Takei T., Akita T., Nakamura I., Fujitani T., Okumura M., Okazaki K., Huang J., Ishida T., Haruta M.* Hydrogen interaction with gold nanoparticles and clusters supported on different oxides: A FTIR study. — Catalysis Today, 2012, **181**, 62.
49. *Фролов Ю.В., Пивкина А.Н., Иванов Д.А., Мудрецова С.Н., Мееров Д.Б., Моногаров К.А.* Структура частиц и параметры горения составов с наноалюминием. — Химическая физика, 2008, **27(6)**, 52.
50. *Nikolaev S.A., Smirnov V.V.* Synergistic and size effects in selective hydrogenation of alkynes on gold nanocomposites. — Catalysis Today, 2009, **147**, S336.

51. *Гатин А.К., Гришин М.В., Кирсанкин А.А., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р.* Адсорбция кислорода и водорода на поверхности наноструктурированной SnO_2 пленки. — Российские нанотехнологии, 2012, **7(1—2)**, 20
52. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кулак А.И., Николаев С.А., Шуб Б.Р.* Адсорбция и взаимодействие водорода и кислорода на поверхности единичных кристаллических наночастиц золота. — Кинетика и катализ, 2015, **56(4)**, 539.
53. *Гатин А.К., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* Борорганические наночастицы: синтез, структуры и некоторые физико-химические свойства. — Изв. АН. Сер. хим., 2014, **8**, 1815.
54. *Takei T., Akita T., Nakamura I., Fujitani T., Okumura M., Okazaki K., Huang J., Ishida T., Haruta M.* Heterogeneous catalysis by gold. — Adv. Catal., 2012, **55**, 1.
55. *Chen M., Goodman D.W.* Catalytically active gold on ordered titania supports. — Chem. Soc. Rev., 2008, **37**, 1860.
56. *Jiang H.-L., Xu Q.* Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles. — J. Mater. Chem., 2011, **21**, 13705.
57. *Singh A.K., Xu Q.* Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles. — Chem. Cat. Chem., 2013, **5**, 652.
58. *Бухтияров В.И.* Современные тенденции развития науки о поверхности в приложении к катализу. Установление взаимосвязи структура–активность для гетерогенных катализаторов. — Успехи химии, 2007, **76(6)**, 596.
59. *Miller J.T., Kropf A.J., Zha Y., Regalbuto J.R., Delannoy L., Louis C., Bus E., van Bokhoven J.A.* The effect of gold particle size on Au-Au bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. — J. Catal., 2006, **240**, 222.
60. *Janssens T.V.W., Clausen B.S., Hvolbæk B., Falsig H., Christensen C.H., Bligaard T., Nørskov J.K.* Insights into the reactivity of supported Au nanoparticles: combining theory and experiments. — Top. Catal., 2007, **44(1–2)**, 15.
61. *Campbell C.T., Sharp J.C., Yao Y.X., Karp E.M., Silbaugh T.L.* Insights into Catalysis by Gold Nanoparticles and Their Support Effects through Surface Science Studies of Model Catalysts. — Faraday Discuss., 2011, **152**, 227.
62. *Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И.* Идентификация азотсодержащих форм при адсорбции оксида азота на поверхности модельных золотых катализаторов. — Кинетика и катализ, 2011, **52(5)**, 772.
63. *Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И., Бухтияров В.И.* Исследование размерного эффекта в адсорбции NO на наночастицах золота методами РФЭС и СТМ. — Известия Академии наук. Серия химическая, 2011, **10**, 1943.
64. *Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I.* Model Ag/HOPG catalysts: preparation and STM/XPS study. — Catal. Sci. Technol., 2011, **1**, 1432.

65. *Baumer M., Freund H.-J.* Metal deposits on thin well-ordered oxide films. — Prog. Surf. Sci., 1999, **61**, 127.
66. *Choudhary T.V., Goodman D.W.* Catalytically active gold: The role of cluster morphology. — Appl. Cat. A. General., 2005, **291**, 32.
67. *Kozhevin V.M.*, *Yavsin D.A*, *Kouznetsov V.M.*, *Busov V.M.*, *Mikushkin V.M.*, *S. Yu. Nikonov, Gurevich S.A., Kolobov A.* Granulated metal nanostructure deposited by laser ablation accompanied by cascade drop fission. — J. Vac. Sci. Techn. B. 2000, **18**, 1402.
68. *Y. Hou, S. Gao, J.* Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties. — Mater. Chem., 2003, **13**, 1510.
69. *Petkov V., Peng Y., Williams G., Huang B., Tomalia D., Ren Y.* Three-dimensional structure of gold nanoparticles in water by x-ray diffraction and computer simulations. — Phys. Rev. B. 2005, **72**, 195402.
70. Scanning Tunnelling Microscopy I. General Principles and Applications to Clean and Absorbate-Covered Surfaces / Ed. by H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger. — Berlin: Springer-Verlag, 1994. — 280 p.
71. *Гатин А. К., Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н.* Резонансная туннельная спектроскопия единичных поверхностных комплексов, образующихся при адсорбции воды на оксиде вольфрама. — Химическая физика, 2006, **25(7)**, 17.
72. *Kovalevskii S., Dalidchik F., Grishin M., Kolchenko N., Shub B.* Scanning tunneling spectroscopy of vibrational transitions. — Applied Physics A, 1998, **66**, S125.
73. *Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Шуб Б.Р.* Туннельная колебательная спектроскопия гидратных поверхностных комплексов несовершенных нанооксидов вольфрама и титана. — Химическая физика, 2007, **26(8)**, 33.
74. *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие. — Н. Новгород: Изд-во РАН, Ин-т физики микроструктур, 2004. — 114 с.
75. *Binnig G., Rohrer H., Berber C., Weibel E.* Tunneling through a controllable vacuum gap. — Appl. Phys. Lett., 1981, **40(2)**, 178.
76. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning probe microscopy. — Berlin: Springer, 2004. — 325 p.
77. *Hamers R.J., Wang Y.J.* Atomically-resolved studies of the chemistry and bonding at silicon surfaces. — Chemical Reviews, 1996, **96(4)**, 1261.
78. *Hamers R.J., Tromp R.M., Demuth J.E.* Surface electronic structure of Si (111)-(7 × 7) Resolved in Real Space. — Phys. Rev. Let., 1986, **56(18)**, 1972.

79. *Родерик Э.Х.* Контакты металл-полупроводник. — М.: Радио и связь, 1982. — 208 с.
80. Автоматизация и проектирование матричных КМОП БИС / под ред. А.В. Фомина. — М.: Радио и связь, 1991. — 256 с.
81. Физические величины. Справ. / под ред. Н.С. Григорова, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
82. *Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Маслаков К.И.* Гидродехлорирование хлорбензола в присутствии Ni/Al2O3, полученного методом лазерного электродиспергирования и из коллоидной дисперсии. — Кинетика и катализ, 2013, **54(5)**, 631.
83. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Nevskaya S.M., Nikolaev S.A., Lokteva E.S.* Nanostructured metal films: fabrication and catalytic properties. — Catalysis Today, 2005, **105**, 344.
84. *Song W. J., Yoshitake M.* A work function study of ultra-thin alumina formation on NiAl(110) surface. — Appl. Phys. Lett., 2005, **251**, 14.
85. *Chapman R.A.* Thermionic work function of thin-oxide-coated aluminum electrodes in vacuum and in cesium vapor. — Journal of Applied Physics, 1964, **35**, 2832.
86. *Heinke L., Lichtenstein L., Simon G. H., Kçnig T., Heyde M., Freund H.-J.* Local work function differences at line defects in aluminium oxide on NiAl(110). — Chem. Phys. Chem., 2010, **11**, 2085.
87. *Irwin M.D., Buchholz D. B., Hains A.W., Chang R. P. H., Marks T. J.* P-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. — PNAS, 2008, **105(8)**, 2783.
88. *Mo S.-D. , Ching W.Y.* Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite. — Phys. Rev. B, 1995, **51**, 13023.
89. *Tang H., Prasad K., Sanjines R., Schmid P.E., Levy F.* Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films. — J. Appl. Phys., 1994, **75**, 2042.
90. *Гатин А.К., Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р.* Туннельная спектроскопия нанооксидов платины и вольфрама. — Химическая физика, 2006, **25(12)**, 26.
91. *Балашов Е.М., Гатин А.К., Гришин М.В., Далидчик Ф.И., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р.* Влияние сильных электрических полей на рост нанооксидов платины и их взаимодействия с молекулярным водородом. — Химическая физика, 2010, **29(3)**, 1.
92. *Буданов Б. А., Гатин А. К., Гришин М. В., Шуб Б.Р.* Взаимодействие азота с единичными наноразмерными кластерами титана. — Российские нанотехнологии, 2011, **6(3—4)**, 16.

93. *Ai J., Liu T., Gao T., Ao B.* First-principles study of electronic structure and metal–insulator transition of plutonium dihydride and trihydride. — Computational Materials Science, 2012, **51**, 127.
94. *Franceschetti A., Pennycook S.J., Pantelides S.T.* Oxygen chemisorption on Au nanoparticles. — Chem. Phys. Lett., 2003, **374**, 471.
95. *Pichugina D.A., Beletskaya A.V., Kuz'menko N.E., Shestakov A.F.* Application of quantum-chemical methods for investigation of gold nanoclusters properties. — Rev. Adv. Mater. Sci., 2009, **20**, 48.
96. *Beletskaya A.V., Pichugina D.A., Shestakov A.F., Kuz'menko N.E.* Formation of H_2O_2 on Au20 and Au19Pd clusters: understanding the structure effect on the atomic level. — J. Phys. Chem. A., 2013, **117**, 6817.
97. *Далидчик Ф.И., Балашов Е.М., Буданов Б.А., Гатин А.К., Гришин М. В., Кирсанкин А.А., Ковалевский С.А., Колченко Н.Н., Слуцкий В.Г., Шуб Б.Р.* Резонансная туннельная спектроскопия гетерополисоединений. — ЖЭТФ, 2012, **142(6)**, 1218.
98. *Суворов А.Л. Т*ехнологии структур кремний на изоляторе. — М.: МИЭТ, 2004. — 407 с.
99. *Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р.* Взаимодействие аммиака с бороргани́ческими наночастицами. — Химическая физика, 2014, **33(6)**, 73.
100. *Гришин М. В., Гатин А. К., Слуцкий В. Г., Харитонов В. А., Шуб Б.Р.* Структура и электронное строение бороргани́ческих наночастиц — продуктов высокотемпературного пиролиза карборана $C_2B_{10}H_{12}$. — Химическая физика, 2013, **32(7)**, 15.
101. *Fahmi A., Minot C.* A theoretical investigation of water adsorption on titanium dioxide surfaces. — Surface Science, 1994, **304(3)**, 343.
102. *De Pauw E., Marien J.* Surface stoichiometry and water adsorption on titanium dioxide. A SIMS-Auger study. — J. Phys. Chem., 1981, **85(24)**, 3550.
103. *Faesa A., Jeangrosa Q., Wagnerc J.B., Hansenc T.W., Van Herleb J., Brissed A., Dunin-Borkowskic R., Hessler-Wyser A.* In situ reduction and oxidation of nickel from solid oxide fuel cells in a transmission electron microscope. — ECS Transactions, 2009, **25(2)**, 1985.
104. *Jankovic B.* Isothermal reduction kinetics of nickel oxide using hydrogen: conventional and weibull kinetic analysis. — Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, **68**, 2233.
105. *Medford J.A., Johnston-Peck A.C., Trac J.B.* Nanostructural transformations during the reduction of hollow and porous nickel oxide nanoparticles. — Nanoscale, 2013, **5**, 155.

106. *Jeangros Q., Hansen T.W., Wagner J.B., Damsgaard C.D., Dunin-Borkowski R.E., Hebert C., Van Herle J., Hessler-Wyser A.* Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM. — J. Mater. Sci., 2013, **48**, 2893.
107. *Parker D. H., Bartram M.E., Koel B.E.* Study of high coyerages of atomic oxygen on the pt(ll1) surface. — Surface Science, 1989, **217**, 489.
108. *Schintke S., Messerli S., Pivetta M., Patthey F., Libioulle L., Stengel M., De Vita A., Schneider W.-D.* Insulator at the ultrathin limit: MgO on Ag(001). — Phys. Rev. Let., 2001, **87(27)**, 276801.
109. *Gokul B., Matheswaran P., Abhirami K.M., Sathyamoorthy R.* Structural and dielectric properties of NiO nanoparticles. — Journal of Non-Crystalline Solids., 2013, **363**, 161.

ГЛАВА 5

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА

Стрельцов Д.Р.[1,2], *Григорьев Е.И.*[2], *Чвалун С.Н.*[2,1]
[1] Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
[2] НИЦ «Курчатовский институт»

Разработка методов получения и исследование структуры и свойств гибридных нанокомпозитов, особенно тонкопленочных наноматериалов, привлекает значительное внимание в связи с фундаментальными научными проблемами и потенциальными технологическими приложениями. Электрические, оптические и магнитные свойства таких материалов определяются как индивидуальными свойствами наночастиц (их размером, формой), так и их взаимодействием друг с другом и с матрицей. Когда размер наночастиц и расстояние между ними находятся в нанометровом диапазоне, становится возможным регулировать ширину запрещенной зоны в полупроводниковых материалах [1], в УФ-спектрах благородных металлов появляется пик плазмонного резонанса [2, 3] и связанные с ним эффекты гигантского комбинационного рассеяния и ИК поглощения [4—6], в магнитных материалах проявляется эффект суперпарамагнетизма и др.

В случае высоких степеней наполнения, когда концентрация неорганического наполнителя находится вблизи порога перколяции, проявляются новые интересные эффекты, обусловленные взаимодействием между наночастицами [7—9]. При этом электрические и оптические свойства таких систем могут существенно меняться при незначительном изменении расстояния между частицами или при изменении характеристик их поверхности (например, при адсорбции на поверхности наночастиц воды или газов). Другим привлекательным свойством таких систем является их оптическая прозрачность при условии равномерного распределения в диэлектрической матрице частиц на-

полнителя с размерами много меньшими, чем длина волны падающего света [3].

Однако, чтобы сохранить уникальные свойства неорганических наночастиц в нанокомпозите, необходимо обеспечить контролируемое распределение наночастиц в полимерной матрице, что является нетривиальной задачей вследствие сильной тенденции неорганических наночастиц к агрегации, особенно если формирование нанокомпозитов происходит в жидкой фазе. В жидкофазных методах применяют коллоидные растворы металлических или полупроводниковых наночастиц, образующихся путем химических реакций различных прекурсоров в присутствии стабилизаторов, которые адсорбируются на поверхности частиц и препятствуют их агрегации. Следует учитывать, что стабилизаторы могут оказывать существенное влияние на структуру поверхности формирующихся частиц и, соответственно, на их электронные и физико-химические характеристики.

Одним из перспективных методов формирования тонкопленочных гибридных нанокомпозитов с высокой степенью наполнения является процесс полимеризации на поверхности из газовой фазы [10, 11]. Данный метод основан на совместном осаждении паров металла (или полупроводника) и высокореакционного мономера п-ксилилена (ПК) на подложку, охлажденную до 77 K, в условиях высокого вакуума, с последующей полимеризацией мономера при медленном нагреве до комнатной температуры, или под действием УФ-излучения. Это «сухой» одностадийный процесс без использования растворителей и стабилизаторов, позволяющий получать покрытия строго контролируемой толщины в диапазоне от 10 нм до десятков микрометров, с размером наночастиц от 2 нм и их узким распределением по размерам [12].

Форма, размер, концентрация наночастиц и их распределение в полимерной матрице существенно влияют на электрические и оптические свойства композиционного материала. Полимерная матрица не только стабилизирует неорганические наночастицы, но ее структура во многом определяет пространственное распределение наночастиц, а значит и электрические и оптические свойства нанокомпозитов. При этом присутствие неорганических наночастиц может оказывать влияние на механизмы полимеризации мономера [13—15] и кристаллизации полимерной матрицы [16, 17], тем самым во многом определяя ее структуру. Таким образом, информация о механизме полимеризации и влиянии условий формирования на структуру полимерной матрицы является крайне важной для решения задачи формирования нанокомпозитов с регулируемыми электрическими и оптическими свойствами.

5.1. Низкотемпературная газофазная полимеризация п-ксилилена

В этом разделе приведено краткое описание процесса газофазной полимеризации на поверхности и результатов исследования кинетики полимеризации ПК в растворе и в конденсированном состоянии. Обсуждаются различные модели роста поли-п-ксилиленовых (ППК) покрытий, а также эффект ингибирования роста ППК покрытий переходными металлами.

Газофазная полимеризация ПК — вакуумный процесс, позволяющий получать полимерные покрытия со строго контролируемой толщиной, высокой сплошностью и равномерностью нанесения на подложках различной природы и регулируемым рельефом поверхности в отсутствие растворителей и катализаторов. Кроме того, сами ППК обладают комплексом ценных физико-химических свойств: высокими барьерными свойствами, термостойкостью, низкой диэлектрической проницаемостью и заметными значениями напряжения пробоя и химической стойкостью [18, 19]. ППК применяется в качестве защитных покрытий для изделий радиотехники и микроэлектроники (печатные платы, интегральные микросхемы, СВЧ-устройства и др.), архивного хранения, покрытий медицинских имплантов и оптических устройств, в микроэлектромеханических системах, а также в органических полупроводниковых устройствах [18, 19].

Впервые способ формирования ППК покрытий на твердых подложках, используя в качестве прекурсора пары п-ксилола, был описан в работе Шварца в 1947 г. [20]. Сегодня для синтеза ППК покрытий традиционно используется метод Горхэма [21], в котором применяется циклический димер ПК [2.2] п-циклофан (рис. 5.1). При 600—650 °С в вакууме происходит распад напряженной молекулы [2.2]п-циклофана с образованием двух молекул высоко реакционноспособного интермедиата — ПК. Адсорбция ПК на подложке сопровождается полимеризацией в широком температурном диапазоне с образованием линейного высокомолекулярного полимера ППК.

Несмотря на широкое применение ППК в различных областях науки и техники, механизм полимеризации п-ксилиленов до сих пор изучен не до конца.

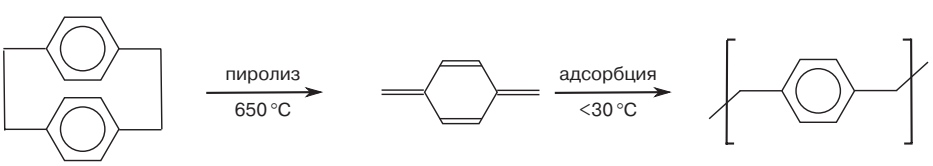


Рис. 5.1. Синтез поли-п-ксилилена по методу Горхэма

Высокая реакционноя способность ПК делает прямые измерения кинетики полимеризации сложной задачей, в то время как нерастворимость ППК затрудняет исследование синтезированного полимера традиционными растворными методами. Этим частично и объясняется сравнительно небольшое количество публикаций, посвященных изучению механизма формирования ППК покрытий. ПК стабилен только в газовой фазе при низких давлениях или в конденсированной фазе при очень низких температурах (ниже ~150 K).

Эрреде описал способ получения относительно стабильного раствора ПК путем абсорбции его паров, поступающих из высокотемпературной пиролизной зоны, постоянно перемешиваемым растворителем (гексан, толуол), охлажденным до температуры 195 K [22]. Растворитель, экранируя абсорбированные молекулы мономера, препятствует их активации другими «горячими» молекулами ПК, улавливаемыми растворителем из газовой фазы. Было установлено, что ПК самопроизвольно медленно полимеризуется в растворе даже при 195 K, что является следствием его крайне высокой реакционной способности. Исследование полимеризации ПК в охлажденном растворе позволило определить порядок реакции роста цепи по мономеру и кажущуюся константу скорости этой реакции. Авторы также определили энергию активации роста цепи в растворе (E_p = 8.7 ккал/моль) и предположили, что энергия активации реакции инициирования должна быть существенно выше, чем энергия активации роста цепи [23].

Пиролиз [2.2]п-циклофана, реакция инициирования и начальные стадии реакции роста цепи (до пентамера) были смоделированы различными квантовохимическими методами в работе Смалара и др. [24]. Согласно их расчетам, реакцией инициирования является образование из двух молекул мономера линейного бирадикального димера. Данная реакция является экзотермической с активационным барьером около 63 кДж/моль. Реакция роста цепи также экзотермическая с активационным барьером около 3 ккал/моль, что значительно меньше значения измеренного Эрреде для полимеризации в растворе [23].

При осаждении потока мономера — ПК на твердую подложку при температурах, близких к комнатной, адсорбция мономера является стадией лимитирующей скорость роста полимерного покрытия. Концентрация мономера вглубь растущей пленки при этом уменьшается практически экспоненциально с увеличением расстояния от ее поверхности. С уменьшением концентрации мономера уменьшаются также скорости реакций инициирования и роста цепи. Концы полимерных цепей, находящихся вглубине полимерной пленки, оказываются недоступными для мономера и рост полимерной цепи прекращается. Характерная глубина от интерфейса, в которой идет реакция, порядка

сотни нанометров, а максимальная концентрация мономера (т. е. концентрация на поверхности растущей пленки) порядка нескольких десятых весовых процентов [18, 19, 25]. При этом процесс полимеризации ПК при высоких температурах осаждения происходит в среде, которую можно представить как полимер, слегка набухший в мономере.

Для описания процесса роста ППК пленки необходимо учитывать, наряду с кинетикой полимеризации ПК, также процессы адсорбции мономера и диффузии мономера (поверхностной или объемной) к концам растущих полимерных цепей. Предложены несколько моделей формирования ППК покрытий из газовой фазы:

- модели, основанные на равновесных изотермах адсорбции и кинетике реакции полимеризации (модели Бича [25], Гайнора [26], Рогоевич [27]);
- модель Фортина и Лу [28], в которой был предложен альтернативный подход к моделированию процесса газофазной полимеризации. Рост полимерной пленки описывается как многостадийный процесс, включающий в себя физическую адсорбцию мономера на поверхности растущей пленки с последующей полимеризацией, которую рассматривают как химическую адсорбцию мономера.

Механизм формирования ППК существенно изменяется при уменьшении температуры осаждения ниже ~210 K. В этих условиях можно разделить стадию адсорбции мономера и его полимеризации.

Исследованию механизма полимеризации ПК в конденсированном состоянии посвящен ряд работ [29—32]. Если слой конденсата достаточно тонкий (толщиной порядка нескольких микрометров или тоньше), то он метастабилен. При температурах 80—130 K в отсутствие излучения в нем не наблюдали в течение нескольких часов каких-либо изменений химической структуры, которые фиксировали спектральными методами [32]. При больших толщинах пленок наблюдалась самопроизвольная полимеризация твердых слоев ПК, сопровождающаяся быстрым и интенсивным выделением тепла [29—31].

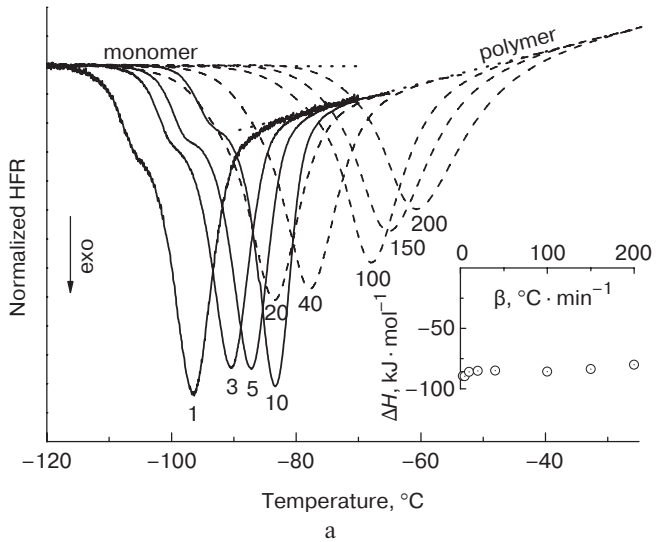
Исследованию механизма фотополимеризации твердого ПК в тонких слоях под действием слабо поглощаемого мономером излучения с длиной волны $\lambda = 360$ нм в практически изотермических условиях при различных температурах в интервале от 80 до 130 K посвящена работа [32]. На начальной стадии реакция протекала как реакция первого порядка, но при достижении некоторой критической конверсии скорость полимеризации резко уменьшалась, что авторы объяснили спецификой роста цепей в кристаллической решетке мономера. Прекращение облучения при частичной конверсии мономера приводило к полной остановке реакции. Определенная по зависимости начальной

скорости полимеризации от температуры энергия активации полимеризации уменьшалась с понижением температуры от 6.3 кДж/моль в интервале 130—100 K до 1.7 кДж/моль в интервале 100—80 K, что значительно ниже энергии активации роста цепи при полимеризации в растворе (8.7 ккал/моль [23]). В качестве возможного объяснения этого эффекта авторы предположили, что в процессе низкотемпературной полимеризации ПК существенную роль играют неаррениусовские процессы, возможно, термоактивированные туннельные переходы.

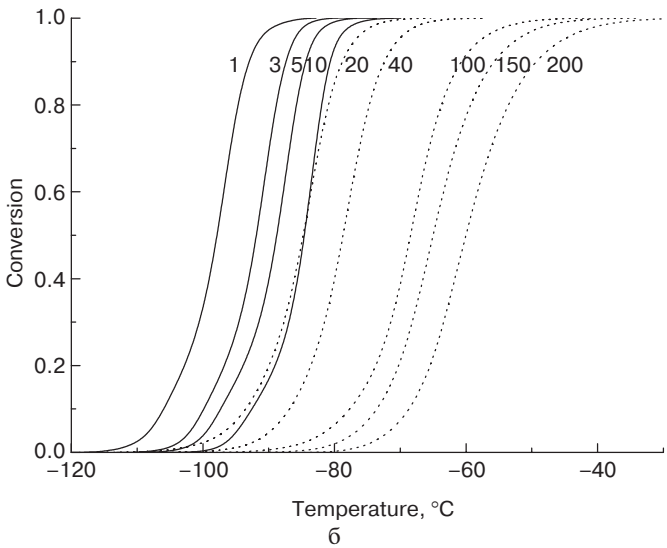
В работе [33] кинетика полимеризации ПК в конденсированном состоянии была исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Метастабильный конденсат ПК формировали на медных подложках, охлажденных до температуры 77 K, используя метод Горхэма [21]. Толщина пленки конденсата равнялась $d \approx 3$ мкм, что соответствует толщинам пленок, механизм фотополимеризации которых был исследован в работе [32]; было показано, что пленки данной толщины в отсутствие облучения стабильны в течение по крайней мере нескольких часов. После формирования конденсата реактор заполнялся газообразным азотом высокой чистоты, прошедшим через холодильник с жидким азотом, установка вскрывалась, а подложки с конденсатом быстро перемещали в дьюар с жидким азотом. Затем в дьюаре их переносили в ячейку дифференциального сканирующего калориметра PerkinElmer DSC 7, термостатированную при температуре 120 K, после чего снимали ДСК термограммы полимеризации ПК с различными скоростями нагрева от 1 до 200 K/мин. Тепловой эффект полимеризации практически не зависел от скорости нагрева и составлял $Q = 86 \pm 3$ кДж/моль (рис. 5.2). Температурный диапазон полимеризации изменялся от 158—193 K при скорости нагрева 1 K/мин до 188—243 K при скорости нагрева 200 K/мин.

На рис. 5.3а показаны зависимости $\ln(d\alpha/dt)$ от $1000/T$ при различных степенях конверсии и скоростях нагрева в интервале от 1 до 200 K/мин. Нетрудно видеть, что наклон кривых, соответствующих эффективной энергии активации при данной степени конверсии, различен для низких (1—10 K/мин) и высоких (20—200 K/мин) скоростей нагрева. Кроме того, на кривых, полученных при низких скоростях нагрева, на левой стороне каждого экзотермического пика присутствует плечо, которое не наблюдается при высоких скоростях нагрева (рис. 5.2). Эти особенности указывают на изменение механизма полимеризации при определенных скоростях нагрева.

Для оценки зависимости эффективной энергии активации E_α от степени конверсии α ДСК кривые, полученные при низких и высоких скоростях нагрева, анализировали раздельно. Использовали изоконверсионные методы: дифференциальный — Фридмана [34] (черные символы на рис. 5.3б) и инте-



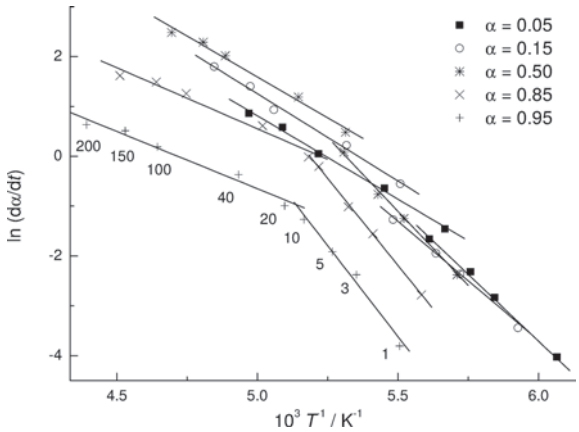
а



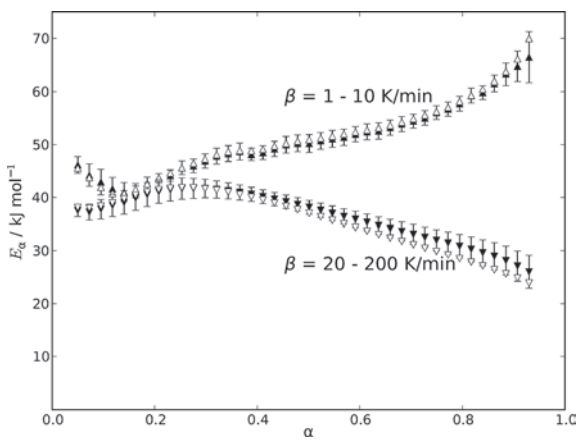
б

Рис. 5.2. а — ДСК термограммы полимеризации конденсата ПК. Скорости нагрева (в К/мин) указаны около каждой кривой. На вставке к рисунку приведена зависимость теплового эффекта полимеризации Q от скорости нагрева β; б — зависимость степени конверсии α от температуры T при различных скоростях нагрева

гральный — Вязовкина [35] (белые символы на рис. 5.3б). Как видно, в пределах ошибки измерения оба метода дают одинаковые значения E_α. При низких значениях степени конверсии ($\alpha < 0.2$) значения эффективной энергии активации, вычисленные для обоих диапазонов скоростей нагрева, близки. При



а



б

Рис. 5.3. а — зависимость $\ln(d\alpha/dt)$ от $1000/T$ для различных степеней конверсии от $\alpha = 0.05$ до $\alpha = 0.95$ и скоростей нагрева от 1 до 200 К/мин; б — Зависимость эффективной энергии активации E_α от степени конверсии α для полимеризации ПК. Значения, полученные для низких скоростей нагрева, обозначены направленными вверх треугольниками, а для высоких скоростей нагрева — направленными вниз треугольниками. Использовался дифференциальный метод Фридмана (белые символы) и интегральный метод Вязовкина (черные символы)

$\alpha \approx 0.2$ значения E_α для этих диапазонов совпадают и близки к значению энергии активации роста цепи, определенному Эрреде для полимеризации в растворе ($E_\alpha = 36.4$ кДж/моль) [23]. Отметим, что значение энергии активации при фотополимеризации ПК ($E_\alpha = 6.3$—1.7 кДж/моль) существенно ниже [32]. При степенях конверсии $\alpha > 0.2$ E_α монотонно возрастает от 40 до

~65 кДж/моль для низких скоростей нагрева и убывает от 40 до ~25 кДж/моль для высоких скоростей нагрева (рис. 5.3б).

Данные зависимости можно объяснить следующим образом. При осаждении ПК на подложку, охлажденную до 77 K, мономер формирует слой конденсата, метастабильного при таких температурах при условии, что толщина этого слоя достаточно мала [32]. При нагревании процесс полимеризации ПК начинается при температурах 153—158 K, когда молекулярная подвижность мономера существенно возрастает при размораживании конденсата (расстеклование или плавление мономера). При этом для небольших степеней конверсии, когда вязкость системы мала, зависимости эффективной энергии активации существенно не отличаются для обоих диапазонов скоростей нагрева. $E_{\alpha\to 0}$ несколько выше для низких скоростей нагрева, возможно, из-за большего вклада реакции инициирования в эффективную энергию активации полимеризации. Обе зависимости совпадают при $\alpha \approx 0.2$, когда E_α становится практически равной энергии активации роста цепи в растворе [23].

Существенное отличие зависимостей наблюдается при более высоких степенях конверсии при переходе от кинетического к диффузионному режиму, когда E_α увеличивается при росте степени конверсии для медленных скоростей нагрева и уменьшается для высоких. Отметим, что температура стеклования ППК $T_g = 286$ K [36] существенно выше температурного диапазона реакции полимеризации. Поэтому при низких скоростях нагрева реакционная смесь полимер-мономер отверждается, и рост эффективной энергии активации со степенью конверсии соответствует полимеризации в твердом состоянии. Можно предположить, что при высоких скоростях нагрева температура реакционной смеси полимер-мономер возрастает быстрее, чем увеличивается ее температура стеклования вследствие роста степени конверсии, так что полимеризация идет без отверждения системы. Таким образом, разницу в зависимостях эффективной энергии активации от степени конверсии можно объяснить различием в вязкости реакционной смеси.

На механизм полимеризации ПК может также оказывать влияние ряд металлов или их солей. Так, различные металлы, включая серебро, способны ингибировать осаждение ПК [13—15]. С увеличением активности металлов, ингибирующих полимеризацию ПК, морфология ППК покрытия, сформированного на подложке, покрытой этим металлом, становится все более крупно гранулярной [13]. Это, по мнению авторов, указывает на уменьшение концентрации центров роста полимерного покрытия. Кроме того, в ИК спектрах пленок ППК, осажденных на подложки, покрытые слоем железа, были обнаружены полосы, нехарактерные как для полимера, так и для соответствующего мономера [15]. Эти полосы исчезали при хранении образцов при комнат-

ной температуре в течение нескольких часов или при отжиге в вакууме за несколько минут. Предполагалось, что ингибирование роста ППК вызвано образованием слабо связанного комплекса между макрорадикалом и железом, «деактивирующим» рост полимерной цепи.

Бобровски, изучая методами квантовой химии ингибирование полимеризации ПК солями переходных металлов, предположил, что ингибирование происходит вследствие одноэлектронного восстановления солей металлов полимерной цепью с концевыми радикалами [37]. Присутствие металла в конденсате ПК может также изменять температурный диапазон полимеризации. Так, в присутствии свинца, магния, цинка, кадмия и серебра начало полимеризации ПК сдвигается в сторону низких температур [38]. Авторы предположили, что взаимодействие металла с ПК и образование слабосвязанных комплексов облегчает стадию инициирования полимеризации.

5.2. Структура, электропроводность, оптические свойства нанокомпозитов поли-п-ксилилен-серебро

Рассматриваются тонкопленочные нанокомпозиты ППК-Ag с содержанием металла от 0 до 12 об.%. Описаны методы формирования нанокомпозитов и результаты исследования их структуры, оптических свойств и электропроводности. Показана взаимосвязь между условиями формирования нанокомпозитов, их структурой и свойствами.

Исследовались кристаллическая структура, морфология поверхности, оптические свойства и электропроводность тонкопленочных нанокомпозитов ППК-Ag с содержанием серебра от 0 до 12 об.% [12, 39]. В качестве источника серебра использовалась эффузионная ячейка Кнудсена, позволяющая получить воспроизводимый, стабильный во времени поток металлических кластеров малого размера. Поток ПК и кластеров серебра совместно осаждали на различные подложки (кремний, кварц, специальные подложки для просвечивающей электронной микроскопии и др.) при температуре жидкого азота (−196 °С). Толщину слоя конденсата варьировали от 300 нм до 1 мкм. После осаждения сформированный слой медленно (~100 °С/час) разогревали до комнатной температуры. В процессе разогрева мономер полимеризовался, и сформированные наночастицы серебра оказывались стабилизированными в полимерной матрице.

Для измерения температурных зависимостей электрического сопротивления соконденсата ПК-Ag в процессе полимеризации и нанокомпозита ППК-Ag слой соконденсата осаждали на стеклянной подложке, на которой предва-

рительно методом литографии была сформирована система из двух взаимопроникающих электродов, имеющих форму гребенки (50 мкм шириной, 10 мм длиной и 200 нм толщиной). Расстояние между электродами составляло 100 мкм, напряжение смещения — 10 В. При первом нагреве от −196 °С до комнатной температуры мономер полимеризовался, затем образцы опять охлаждали до −196 °С и во время второго нагрева до +80 °С измеряли температурную зависимость сопротивления полимерного нанокомпозита.

Температурные зависимости сопротивления конденсата ПК и соконденсатов ПК-Ag с концентрацией серебра до 10 об.%, измеренные при первом нагревании, во время которого мономер полимеризуется, показаны на рис. 5.4а. Для ПК и для соконденсата с низким содержанием серебра (ниже 8 об.%) вид этих зависимостей примерно одинаков. Сопротивление образцов остается постоянным в определенном температурном диапазоне, а затем резко уменьшается на 1—2 порядка.

При дальнейшем повышении температуры значение сопротивления возвращается на первоначальный уровень. Температурная зависимость сопротивления образца с высоким содержанием серебра (10 об.%) существенно отличается. Сопротивление монотонно уменьшается в температурном интервале от −180 до примерно −60 °С, а затем с повышением температуры демонстрирует сложную немонотонную зависимость. Температурные зависимости сопротивления ППК и композитов ППК-Ag, измеренные при втором нагревании, также различаются для образцов с низким и высоким содержанием серебра. Сопротивление ППК и нанокомпозитов с низким содержанием серебра (2 и 4 об.%) остаются постоянными до примерно +13 °С, что соответствует температуре стеклования ППК [36] (рис. 5.4б), а затем экспоненциально уменьшается с ростом температуры.

Аналогичное поведение было обнаружено в образцах хлор-замещенного ППК [40, 41]. В этих работах на основе данных диэлектрической спектроскопии и электропроводности на постоянном токе был предложен прыжковый механизм проводимости. Рост электропроводности при переходе через температуру стеклования полимера объясняли увеличением молекулярной подвижности сегментов полимерных цепей и, следовательно, изменением потенциальных барьеров для транспорта носителей заряда.

Такой же механизм объясняет температурную зависимость электропроводности незамещенного ППК (см. рис. 5.4б). В полимерных нанокомпозитах с малой концентрацией серебра, когда наночастицы металла удалены друг от друга, электропроводность определяется в основном проводимостью полимерной матрицы. При высокой концентрации серебра температурная зависимость проводимости существенно отличается, сопротивление уменьшается с

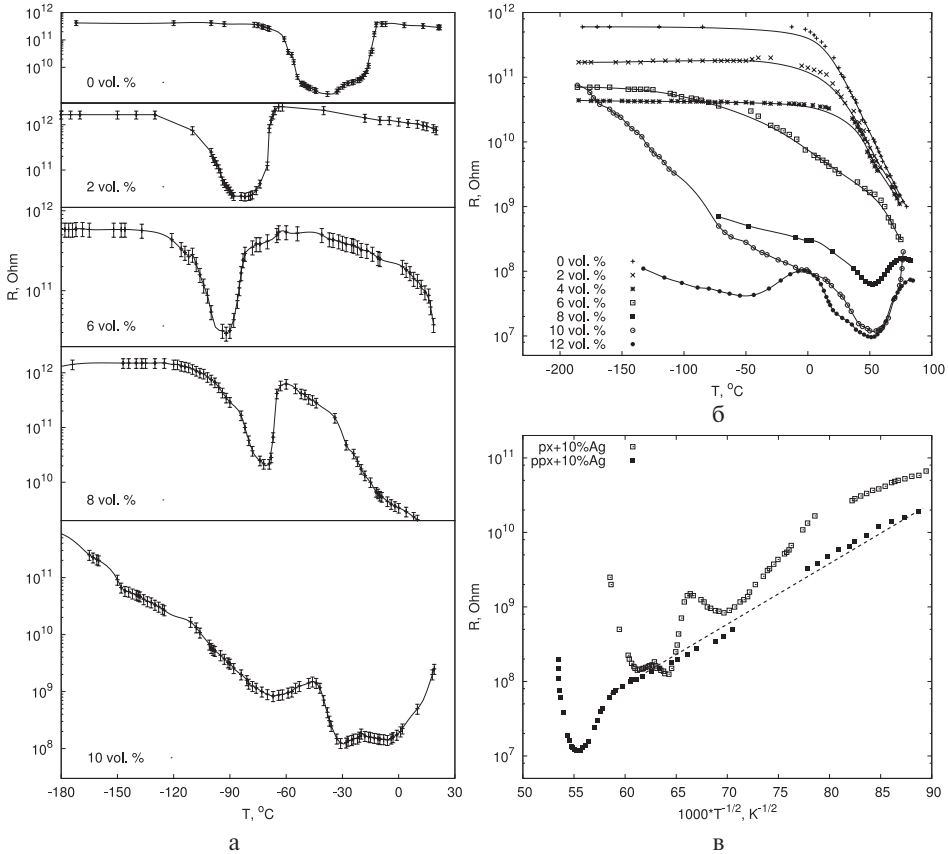


Рис. 5.4. а — температурные зависимости изменения электрического сопротивления соконденсата ПК-Ag с концентрацией серебра от 0 до 10 об.% при первом нагревании от −175 до +25 °C, в процессе которого ПК полимеризуется; б — температурная зависимость сопротивления нанокомпозитов ППК-Ag с концентрацией серебра от 0 до 12 об.%, измеренная при втором нагревании; в — электрическое сопротивление соконденсата ПК-Ag и нанокомпозита ППК-Ag с концентрацией серебра 10 об.% в течение первого и второго нагрева, как функция от 1000 $T^{-1/2}$; пунктирная линия показывает аппроксимацию $\ln R \sim T^{-1/2}$

ростом температуры, начиная от −180 °C до температуры стеклования ППК (+13 °C), по закону $\ln R \sim T^{-1/2}$ (рис. 5.4в), характерному для низкотемпературной электронной проводимости гранулярных металлов, находящихся в изолирующей матрице в диэлектрическом режиме [42].

Таким образом, механизм проводимости меняется с ростом концентрации металла. При низком содержании серебра электропроводность определяется свойствами диэлектрической полимерной матрицы. Присутствие металличе-

ских наночастиц только меняет концентрацию носителей заряда, но не влияет на механизм проводимости [43]. С повышением концентрации серебра становится возможным перенос заряда между соседними наночастицами металла, и проводимость меняется с *прыжковой* на *электронную*. Сложное немонотонное поведение сопротивления композитов с высокой концентрацией серебра при высоких температурах объясняется реорганизацией наночастиц металла при приближении к температуре стеклования полимерной матрицы и уменьшении ее вязкости.

Перераспределение наночастиц под действием внешнего электрического поля также может приводить к формированию новых проводящих путей и уменьшению электрического сопротивления. При этом агрегация наночастиц выше температуры стеклования полимера ведет к увеличению расстояния между частицами и уменьшению электропроводности. Похожее немонотонное поведение сопротивления при концентрациях вблизи порога перколяции также наблюдали для нанокомпозитов найлон-Au [44] и наночастиц серебра в эпоксидных системах [45].

Различие между температурными зависимостями сопротивления образцов конденсата ПК-Ag с низким (0—6 об.%) и высоким (10 об.%) содержанием серебра можно объяснить разным механизмом электропроводности, как и в случае температурных зависимостей сопротивления нанокомпозитов ППК-Ag, полученных при втором нагревании. Падение сопротивления конденсата ПК и соконденсата ПК-Ag с низким содержанием серебра (0—8 об.%) (см. рис. 5.4а), когда электропроводность определяется матрицей, происходит в температурном диапазоне, который коррелирует с температурным диапазоном полимеризации ПК (см. рис. 5.2). При втором нагревании после завершения полимеризации такого уменьшения сопротивления не происходит (см. рис. 5.4б).

Падение сопротивления соконденсата объясняется резким ростом молекулярной подвижности при размораживании матрицы мономера и увеличении прыжковой проводимости. Затем с ростом конверсии система полимер-мономер снова застекловывается, и электропроводность системы уменьшается, возвращаясь к исходному значению. Это соответствует данным изоконверсионного анализа ДСК кривых (см. рис. 5.3). При малых скоростях нагрева и конверсиях эффективная энергия активации уменьшается до значения энергии активации роста цепи в растворе, а при больших степенях конверсии при переходе к диффузионному режиму растет со степенью конверсии. Интересно, что присутствие серебра в конденсате сдвигает начало падения сопротивления в сторону более низких температур (см. рис. 5.4а). Подобный эффект наблюдался, когда присутствие в соконденсате металла понижало температуру начала полимеризации ПК [38].

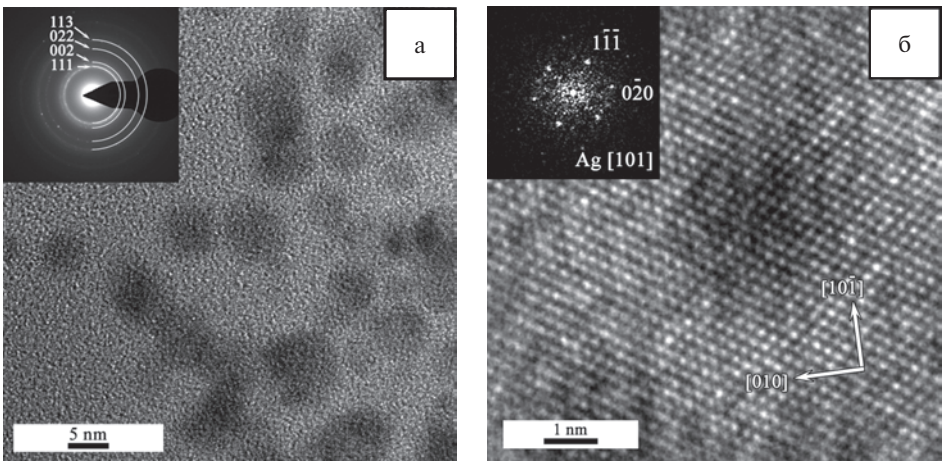


Рис. 5.5. а — ПЭМ изображение пленки нанокомпозита ППК-Ag толщиной 300 нм с содержанием серебра 2 об.%. На вставке приведена электронная дифрактограмма; б — ПЭМ изображение высокого разрешения отдельной наночастицы серебра и 2D преобразование Фурье от этого изображения

В работах [12, 39] приведены результаты исследования структуры тонкопленочных ($d \approx 300$ нм) нанокомпозитов ППК-Ag с концентрацией серебра до 12 об.% методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). По данным ПЭМ средний размер наночастиц в образце с концентрацией серебра 2 об.% составлял 4.7 нм, среднеквадратичное отклонение — 1.4 нм (рис. 5.5 и 5.6), а сами частицы были равномерно распределены в полимерной матрице [39]. Картина электронной дифракции (вставка на рис. 5.5а) и ПЭМ высокого разрешения (рис. 5.5б) на наночастицах соответствуют кубической решетке металлического серебра.

Исследования методом атомно-силовой микроскопии продемонстрировали гранулярную морфологию образцов нанокомпозитов ППК-Ag [12]. Два различных режима сканирования — резонансный полуконтактный режим (*Tapping mode*) и нерезонансный режим (*PeakForce Tapping*) — показали наличие на поверхности тонкой пленки нанокомпозита слоя, сформированного низкомолекулярной фракцией. Через этот слой зонд АСМ не проходит в мягком полуконтактном режиме, но легко про-

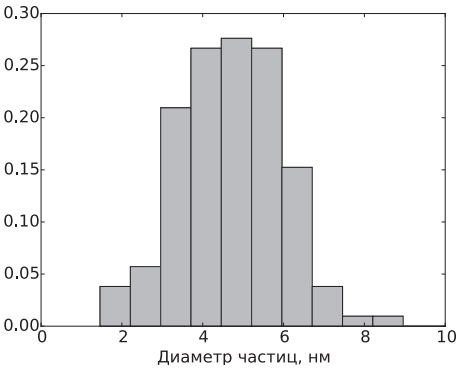


Рис. 5.6. Гистограмма распределения по размерам наночастиц серебра

никает в режиме *PeakForce Tapping* (рис. 5.7). Образование этого слоя было впоследствии подтверждено данными электронной микроскопии и рентгеновской дифракцией [39].

Присутствие серебра оказывает существенное влияние на морфологию поверхности тонкопленочного нанокомпозита ППК-Ag (рис. 5.8, верхний ряд). Увеличение концентрации металла с 2 до 6 об.% приводит к росту среднего размера полимерных гранул с 220 до 350 нм. Однако при больших концентрациях серебра тенденция меняется на противоположную, ее рост приводит к уменьшению среднего размера и увеличению концентрации полимерных гранул. Интересно, что размер полимерных гранул перестает увеличиваться при концентрации серебра, которая соответствует изменению механизма проводимости композита (см. рис. 5.4).

Влияние серебра на структуру матрицы, вероятно, связано с его ингибирующим эффектом на полимеризацию ПК [13—15]. Так, с увеличением актив-

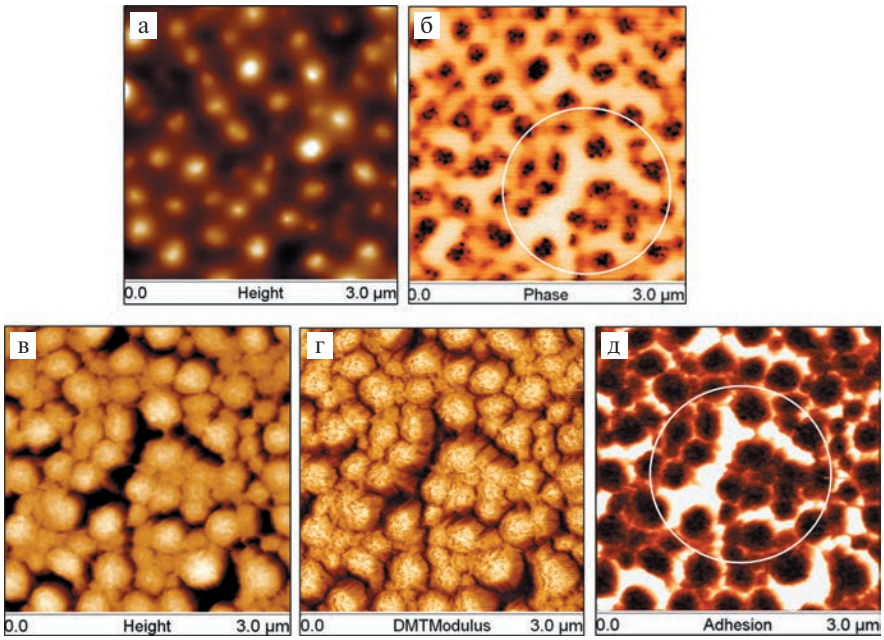


Рис. 5.7. АСМ изображения пленки ППК-Ag толщиной 300 нм с содержанием серебра 12 об.%, снятые в одном месте, используя полуконтактный режим сканирования и нерезонансный режим сканирования: а, б — топография и фазовое изображение, полученные в полуконтактном режиме сканирования; в—д — топография, карта модуля упругости и карта адгезии, полученные в нерезонансном режиме сканирования. Размер всех изображений — 3×3 мкм. Белой окружностью обведена одна и та же характерная область изображения

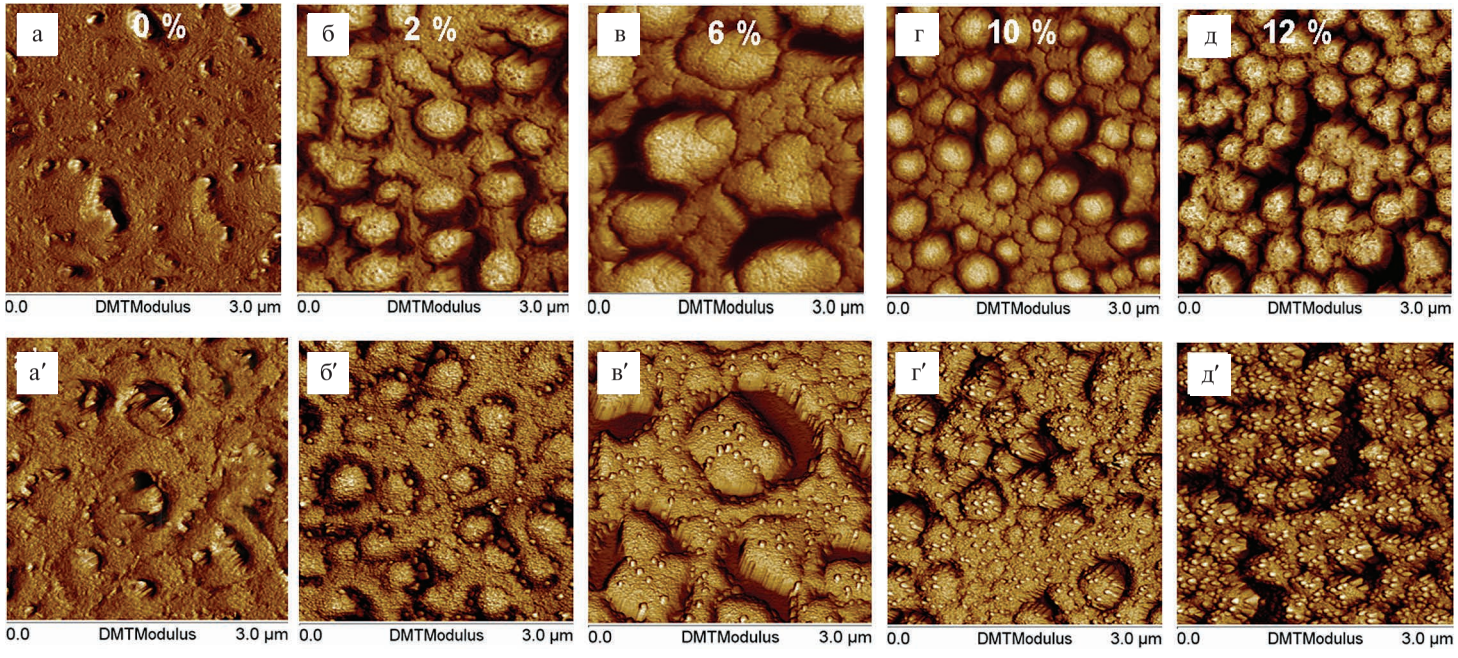


Рис. 5.8. Карта модуля упругости нанокомпозитов непосредственно после синтеза (верхний ряд) и после отжига в течение 1 часа при 250 °C (нижний ряд): а, а′ — ППК; б, б′ — ППК + 2 об.% Ag; в, в′ — ППК + 6 об.% Ag; г, г′ — ППК + 10 об.% Ag; д, д′ — ППК + 12 об.% Ag. Размер всех изображений — 3×3 мкм

ности металлов, ингибирующих полимеризацию ПК, морфология ППК покрытия, сформированного на этом металле, становится все более крупно гранулярной, что, по мнению авторов, указывает на уменьшение концентрации центров роста полимерного покрытия [13]. В случае нанокомпозитов ингибирующий полимеризацию металл не находится на подложке, а равномерно распределен в пленке соконденсата, т. е. присутствие серебра оказывает существенно влияние на процесс полимеризации мономера и, соответственно, на морфологию полимерной матрицы, которая, в свою очередь, во многом определяет пространственное распределение наночастиц в композите.

Одним из способов регулирования структуры нанокомпозитов является температурный отжиг. На рис. 5.9 показаны топография и карты механических свойств тонкопленочного нанокомпозита ППК-Ag с концентрацией серебра 12 об.%, измеренные до отжига (верхний ряд) и после отжига при 523 K (нижний ряд). Частицы серебра хорошо разрешаются на картах модуля упругости (частицы с самым ярким контрастом) и адгезии (частицы с самым темным контрастом) относительно полимерной матрицы. Видно, что отжиг при-

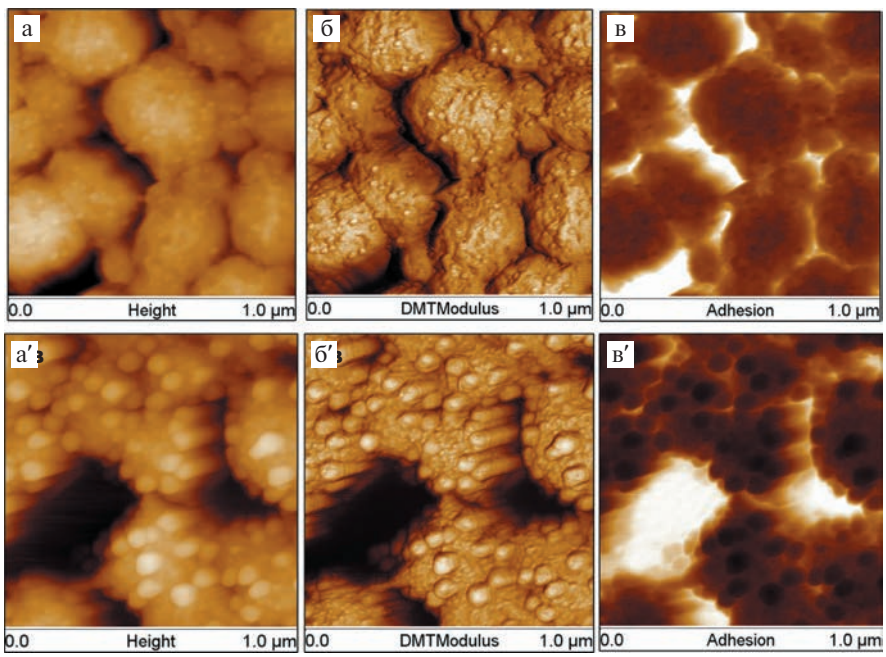


Рис. 5.9. АСМ изображения, полученные в нерезонансном режиме сканирования нанокомпозита ППК-Ag с концентрацией серебра 12 об.% до отжига (верхний ряд) и после отжига при 523 K: а, а′ — топография; б, б′ — карты модуля упругости; в, в′ — карты адгезии

водит к росту размера частиц и увеличению доли поверхности, покрытой частицами металла.

Вероятно, часть наночастиц, «погруженных» в полимерную матрицу, выталкивается при отжиге на поверхность пленки, где они агрегируют в среде с меньшей вязкостью, формируя более крупные частицы. Из рис. 5.8 (нижний ряд) следует, что при отжиге структура полимерной матрицы оказывает существенное влияние на пространственное распределение наночастиц, которые локализуются преимущественно на границах полимерных гранул. Влиянием полимерной матрицы на пространственное распределение наночастиц можно объяснить низкую концентрацию (6—8 об.%) наполнителя, при которой меняется механизм электропроводности нанокомпозитов ППК-Ag.

Известны две кристаллические модификации ППК (α- и β-форма) [29, 46]. Кристаллическая решетка α-фазы — моноклинная с параметрами решетки $a = 0.592$ нм, $b = 1.064$ нм, $c = 0.655$ нм и $\beta = 134.7°$. Кристаллическая решетка β-фазы — тригональная с параметрами решетки $a = b = 2.052$ нм, $c = 0.655$ нм. Теоретическая плотность α- и β-фазы ППК равняется 1.177 г/см^3 и 1.153 г/см^3 соответственно. Преобладающая кристаллическая модификация определяется условиями формирования ППК покрытия. Влияние температуры осаждения на кристаллическую структуру ППК было исследовано Кубо и Вундерлихом [46]. Они показали, что в интервале температур осаждения от 256 до 300 K формируется только α-фаза. Образцы, полученные при температуре осаждения 195 K, содержат обе модификации. И наконец, при 77 K формируется β-фаза.

Кубо и Вундерлих предложили два различных механизма кристаллизации при формировании α- и β-фазы ППК. При формировании α-модификации кристаллизуется растущая полимерная цепь. В этом случае наблюдается предпочтительная ориентация полимерных цепей параллельно поверхности подложки. Для формирования β-фазы был предложен механизм кристаллизации в процессе полимеризации, при этом не наблюдали предпочтительной ориентации полимерных цепей относительно подложки [29, 46]. Позднее эта модель была подтверждена в работе [31]. Однако стоит отметить, что в этих работах исследовали структуру достаточно толстых пленок (толщиной до 0.5 мм), которые при низких температурах осаждения мономера (ПК) самопроизвольно полимеризовались с быстрым и интенсивным выделением тепла. Фотополимеризация метастабильного слоя конденсата толщиной 3 мкм дает высококристаллический полимер с кристаллической решеткой, близкой к кристаллической решетке β-фазы ППК [32].

В работе [12] приведены результаты исследования влияния концентрации металла и отжига на структуру нанокомпозитов ППК-Ag толщиной несколь-

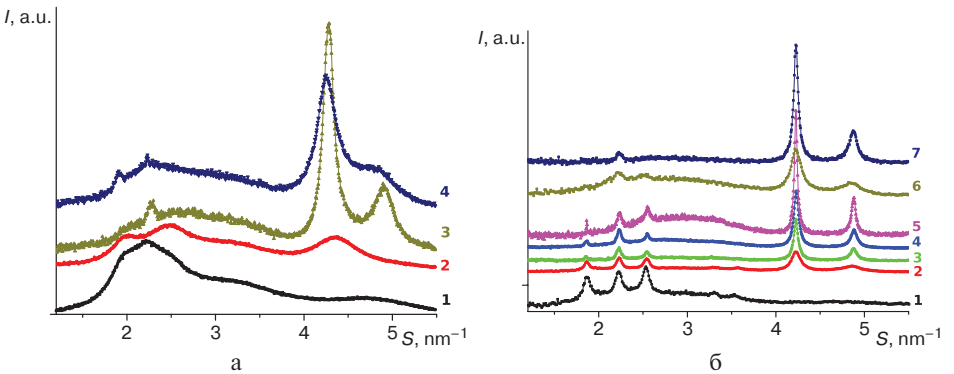


Рис. 5.10. Дифрактограммы нанокомпозитов ППК-Ag с различным содержанием серебра: а — до отжига (1 — 0 об.% Ag; 2 — 2 об.% Ag; 3 — 12 об.% Ag; 4 — 10 об.% Ag; б — после отжига при 150 °C в вакууме в течение $t = 30$ мин (1 — 0 об.%; 2 — 2 об.%; 3 — 4 об.%; 4 — 6 об.%; 5 — 8 об.%; 6 — 10 об.%; 7 — 12 об.%

ко микрометров методом рентгеновской дифракции в больших углах. На рис. 5.10 показаны дифрактограммы образцов с содержанием серебра от 0 до 12 об.% до и после отжига при 150 °C в течение 30 мин. Широкий максимум на дифрактограммах при $S = 2\sin\theta/\lambda \approx 2.2$ нм$^{-1}$ соответствует двум перекрывающимся рефлексам 020 и 110 α-кристаллической фазы ППК и рефлексу 400 β-кристаллической фазы ППК [47, 48]. Нетрудно видеть, что концентрация серебра существенно влияет на соотношение между α- и β-кристаллическими модификациями в исходных образцах (см. рис. 5.10). Широкий пик при $S \approx 4.3$ нм$^{-1}$ соответствует рефлексу 111 решетки серебра (см. рис. 5.10а). С увеличением концентрации серебра до 10—12 об.% этот пик сужается и появляется дополнительный рефлекс при $S \approx 4.9$ нм$^{-1}$, соответствующий рефлексу 200 кубической решетки серебра. Средний размер кристаллита, оцененный из полуширины рефлекса 111, увеличивается с 2 нм для нанокомпозита, содержащего 2 об.% серебра, до 5 нм для образца с 12 об.% серебра.

Рост размера наночастиц с увеличением концентрации серебра можно объяснить следующим образом. На стадии осаждения формируется твердый раствор кластеров серебра в «замороженной» мономерной матрице. Нагревание соконденсата приводит к «размораживанию» матрицы, становится возможным агрегация малых кластеров металла с формированием наночастиц. При высоких концентрациях серебра зародышеобразование идет быстрее, концентрация малых мобильных кластеров быстро достигает максимума, а затем падает в результате коалесценции, еще до того, как полимеризация матрицы существенно замедлит этот процесс. При малых концентрациях нукле-

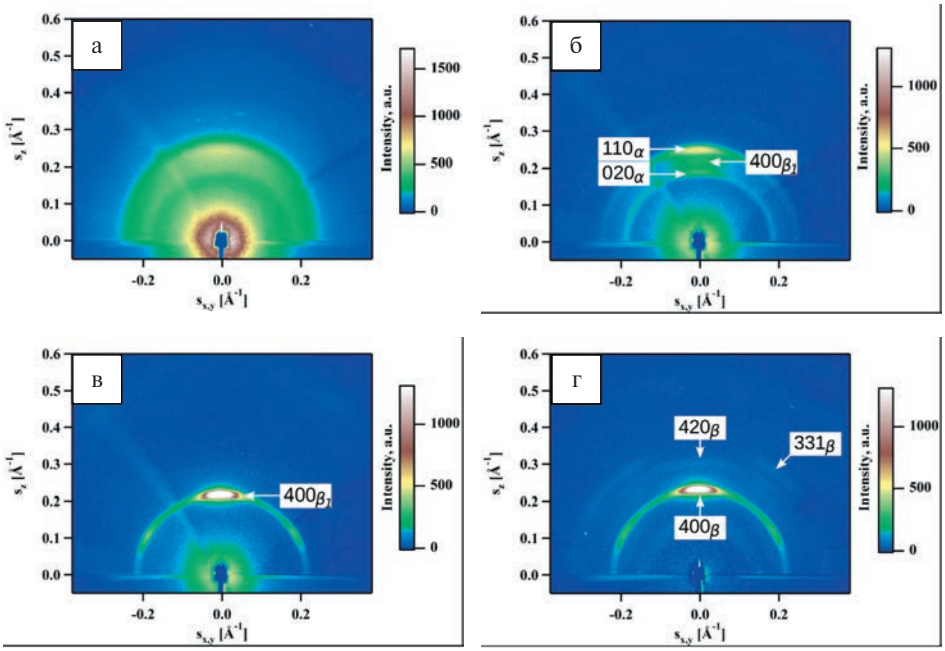


Рис. 5.11. 2D GIXD дифрактограммы пленки ППК толщиной 300 нм: при а — комнатной температуре; б — 473 K; в — 523 K; г — комнатной температуре после охлаждения от 523 K

ация и рост наночастиц идут медленнее, а коалесценция происходит уже в среде с высокой вязкостью при высоких степенях конверсии мономера.

Отжиг при 423 K в течение 30 минут приводил к совершенствованию кристаллической структуры как серебра, так и полимерной матрицы (рис. 5.10б). После отжига рефлексы, соответствующие α- и β-фазам ППК, разделяются, так же как и рефлексы 111 и 200 серебра. Средний размер кристаллитов, оцененный из 111 рефлекса, становится равным 5.5 нм для 2 об.% Ag и достигает максимума 15.5 нм для 8 об.%.

Кристаллическая структура тонких пленок ($d \approx 300$ нм) нанокомпозитов ППК-Ag и ее изменение с температурой были исследованы в работе [39] методом рентгеновской дифракции в скользящем угле (*grazing incidence X-ray diffraction, GIXD*). На рис. 5.11 и 5.12 показаны картины рассеяния на тонких пленках ППК и композита ППК-Ag, содержащего 12 об.% серебра.

Широкий рефлекс на меридиане при $S = 1.8—2.7$ нм$^{-1}$ (рис. 5.11а) для пленки ППК при нагреве до 413 K разделялся на два рефлекса с $S = 1.9$ нм$^{-1}$ и $S = 2.5$ нм$^{-1}$ [39], соответствующие 020 и 110 рефлексам α-фазы ППК. При этом пленки ППК обладали плоскостной текстурой, аналогично плоскостной текстуре α-фазы ППК, полученного при комнатной температуре осаждения

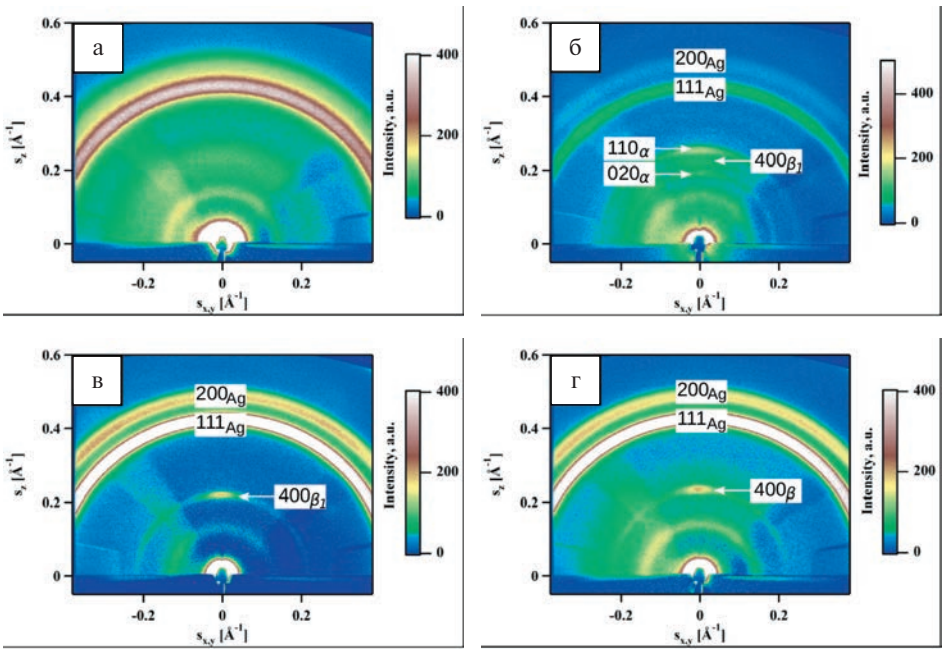


Рис. 5.12. 2D GIXD дифрактограммы тонкопленочного нанокомпозита PPX-Ag толщиной 300 нм с содержанием серебра 12 об.%, измеренные при а — комнатной температуре; б — 473 K; в — 523 K; г — при комнатной температуре после охлаждения от 523 K

[49, 51]. Стоит отметить, что плоскостная текстура нетипична для пленок ППК, сформированных при низких температурах осаждения (77 K).

На дифрактограмме тонкопленочного нанокомпозита с 12 об.% серебра (рис. 5.12а) виден более широкий меридиональный пик, соответствующий двум перекрывающимся рефлексам (020 и 110) α-фазы ППК, которые также разделяются при нагревании [39]. Широкая дуга при $S \approx 4$—5 нм$^{-1}$ соответствует двум перекрывающимся рефлексам 111 ($S \approx 4.2$ нм$^{-1}$) и 200 ($S \approx 4.9$ нм$^{-1}$) кубической решетки металлического серебра, которые также разделяются при нагреве (рис. 5.12б,в). Также в нанокомпозитах ППК-Ag присутствовал дополнительное изотропное рассеяние при $S \approx 1.4$ нм$^{-1}$. Этот пик был ранее описан в работе [31], где его отнесли к рефлексам от низкомолекулярной фракции, которая присутствует в пленках ППК при некоторых специфичных условиях низкотемпературного осаждения. В случае нанокомпозитов ППК-Ag присутствие низкомолекулярной фракции, вероятно, связано с ингибированием серебром растущей олигомерной цепи.

Как и в случае более толстых пленок, нагревание тонких пленок ППК и нанокомпозитов ППК-Ag приводило к совершенствованию кристаллической

структуры как полимерной матрицы, так и наночастиц серебра (см. рис. 5.11, 5.12). Азимутальная ширина рефлексов 020 и 110 α-фазы ППК также уменьшалась с температурой, что соответствует улучшению плоскостной текстуры. Такой же эффект совершенствования плоскостной текстуры α-ППК с температурой был описан в работах [50, 51]. При 473 K на дифрактограммах как ППК, так и нанокомпозитов ППК-Ag появляется новый меридиональный пик при $S = 2.2$ нм$^{-1}$, который соответствует 400 рефлексу β_1-*кондис* фазы ППК (см. рис. 5.11б, 5.12б). Таким образом, переход фаз $\alpha \rightarrow \beta_1$ начинается в тонких пленках при температурах чуть ниже, чем в толстых пленках (493—513 K) [52, 53].

Плоскостная текстура при переходе фаз $\alpha \rightarrow \beta_1$ сохраняется. При 523 K рефлексы 020 и 110 α-фазы ППК исчезают и наблюдается только рефлекс 400 β_1-*кондис* фазы, азимутальная ширина которого сужается с ростом температуры (см. рис. 5.11в, 5.12в). После охлаждения образцов до комнатной температуры на дифрактограммах присутствуют только 400, 420 и 331 рефлексы тригональной β-фазы, что указывает на необратимый характер перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в данных условиях (рис. 5.11г, 5.12г). Рефлексы, обусловленные рассеянием на наночастицах серебра, довольно широкие, что можно объяснить инструментальным эффектом (см. рис. 5.12). Этот эффект не позволяет количественно оценить размер кристаллитов серебра из ширины рефлекса. С ростом температуры эти рефлексы сужаются вследствие совершенствования кристаллической структуры серебра.

Интерес к оптическим свойствам нанокомпозитных материалов, содержащих серебро, во многом обусловлен явлением поверхностного плазмонного резонанса [2, 3] и связанными с ним эффектами поверхностно усиленного рамановского рассеяния и ИК поглощения [4—6]. В случае высоких степеней наполнения, когда концентрация серебра находится вблизи порога перколяции, проявляются новые эффекты, обусловленные взаимодействием между наночастицами. При этом оптические свойства таких систем могут существенно меняться при незначительном изменении расстояния между частицами или при изменении их поверхностных характеристик. Как показано выше, метод низкотемпературной газофазной полимеризации на поверхности позволяет получить композиты с наноразмерными частицами металла и различными степенями наполнения, включая высокие. Интересно проследить, как условия формирования, концентрация серебра и структура нанокомпозита ППК-Ag влияют на оптические свойства.

Методом УФ-спектроскопии исследовалось влияние содержания серебра на положение пика плазмонного резонанса в пленках ППК-Ag толщиной 1 мкм и 300 нм. Нанокомпозиты были получены при совместном осаждении

паров ПК и серебра на кварцевые подложки при температуре 77 K и последующей полимеризации при медленном нагревании соконденсата до комнатной температуры [12, 39]. В пленках толщиной 1 мкм увеличение процентного содержания серебра с 1.5 до 8.5 об.% приводило к существенному сдвигу полосы плазмонного резонанса с 438 до 501 нм (табл. 5.1) [12].

Таблица 5.1. Положение максимума плазмонного резонанса (λ_{max}) в пленках нанокомпозитов ППК-Ag в зависимости от концентрации серебра (об.%), времени хранения при комнатной температуре (1 месяц или 17 месяцев) и толщины пленки d (300 нм или 1 мкм)

Ag, об.%	**λ_{max}, нм**	**Ag, об.%**	**λ_{max}, нм**	**λ_{max}, нм**
***d* ≈ 1 мкм**		***d* ≈ 300 нм**	***t* = 1 месяц**	***t* = 17 месяцев**
1.5	438	2	434	442
2	458	4	438	454
4	482	6	438	446
5.3	487	8	444	456
6	500	10	438	452
8	498	12	438	458
8.5	501			

Однако для тонких пленок ППК-Ag толщиной $d \approx 300$ нм максимум плазмонного резонанса находился в узком диапазоне от 434 до 444 нм, при этом его положение немонотонно зависело от концентрации серебра (см. табл. 5.1) [39]. Более того, продолжительное хранение этих тонких пленок при комнатной температуре привело к устойчивому сдвигу в красную область и уширению пика плазмонного резонанса (см. табл. 5.1, рис. 5.13). Чтобы объяснить эту разницу, надо принять во внимание возможную агрегацию наночастиц серебра в процессе длительного хранения. Из-за относительно низкой температуры стеклования ППК ($T_g = 286$ K) изменения размера наночастиц и

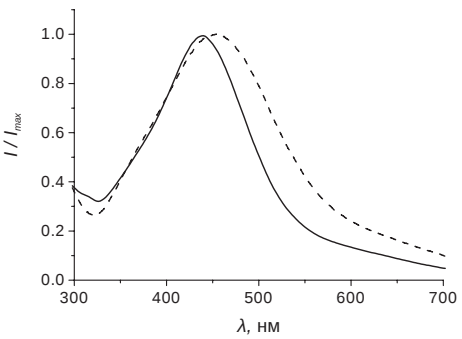


Рис. 5.13. УФ-спектры тонкопленочного нанокомпозита ППК-Ag толщиной $d \approx 300$ нм с содержанием серебра 4 об.% после хранения в течение 1 месяца (сплошная кривая) и 17 месяцев (пунктирная кривая) при комнатной температуре. Спектры нормированы на максимальную оптическую плотность (I_{max}) полосы плазмонного резонанса

расстояния между ними, которые наблюдались при отжиге, можно также ожидать и при комнатной температуре, хотя и на существенно более продолжительных временных интервалах. Это изменение структуры нанокомпозита может влиять на его оптические характеристики, в частности на положение плазмонного резонанса.

Предполагалось, что причиной сдвига пика плазмонного резонанса в красную область с ростом концентрации серебра может быть или увеличение размера частиц, или уменьшение расстояния между ними, или оба эти фактора [12]. Данные рентгеновского рассеяния в больших углах (см. рис. 5.10) подтверждают увеличение размера кристаллитов серебра с ростом концентрации, а изменение механизма электропроводности с увеличением концентрации серебра (см. рис. 5.4) указывает на уменьшение среднего расстояния между наночастицами. Когда металлические наночастицы находятся близко друг к другу на расстояниях порядка размера наночастиц, существенно проявляются эффекты взаимодействия двух индивидуальных плазмонов.

Экспериментальные данные и результаты моделирования указывают, что резонансная длина волны двух взаимодействующих плазмонов монотонно сдвигается в красную область с уменьшением расстояния между частицами [5, 8, 9]. Узкий интервал положения максимума плазмонного резонанса в пленках ППК-Ag толщиной 300 нм (см. табл. 5.1) можно объяснить более быстрой агрегацией наночастиц в тонких пленках, что, в свою очередь, приводит к уменьшению расстояния между частицами. Таким образом, эффект взаимодействия плазмонов соседних частиц уменьшается, а частота плазмонного резонанса стремится к резонансной частоте плазмонного резонанса индивидуальных частиц. Сдвиг в красную область плазмонного резонанса при длительном хранении тонкопленочных нанокомпозитов может быть вызван увеличением размеров наночастиц вследствие их агрегации. Измерения методом просвечивающей электронной микроскопии пленок ППК-Ag толщиной 300 нм с концентрацией серебра 2 об.% показали, что хранение при комнатной температуре в течение двух лет привело к увеличению среднего диаметра наночастиц с 4.7 ± 1.4 до 7.8 ± 2.7 нм [39].

Оптические свойства нанокомпозитов на основе серебра, ППК и его хлорзамещенного производного, полученных совместным осаждением мономера и серебра при 77 K с последующей фотополимеризацией мономера, были исследованы в работах [10, 11]. Толщины пленок нанокомпозитов, исследованных в этих работах, лежали в интервале от 1 до 3 мкм, а концентрация серебра составляла около 2 об.%. Было показано, что при таких толщинах совместное

осаждение ПК и хлорзамещенного ПК с серебром не приводит к полимеризации мономера или к формированию комплексов ПК с серебром. В ИК-спектрах соконденсатов присутствовали полосы, характерные для соответствующего мономера, при этом полосы, типичные для полимера, отсутствовали. В УФ-спектрах соконденсатов ПК-Ag и хлор-ПК-Ag появлялась новая относительно слабая полоса при $\lambda_{max} = 430$ нм, связанная с плазмонным резонансом на наночастицах серебра.

Фотополимеризация мономера в обоих случаях не приводила к заметному изменению в положении пика плазмонного резонанса, его полуширине и оптической плотности, что позволило авторам сделать вывод: фотополимеризация не влияет на размер и концентрацию наночастиц серебра. В случае нанокомпозита хлор-ППК-Ag отжиг при 293 K, а затем при 373 K приводил к заметному росту оптической плотности, указывая на то, что наночастицы серебра формируются в процессе отжига из кластеров серебра малого размера, полоса поглощения которых находится при $\lambda < 300$ нм и перекрывается с полосой поглощения полимера, причем в процессе осаждения и фотополимеризации в таких кластерах находится примерно 70 % серебра [10]. Полуширина пика плазмонного резонанса при этом практически не изменялась, а пик плазмонного резонанса смещался к красную область (428 нм при 80 K, 445 нм при 293 K, 448 нм при 373 K).

В отличие от нанокомпозитов хлор-ППК-Ag, отжиг нанокомпозитов ППК-Ag при 298 K не приводил к значительному изменению интенсивности плазмонного резонанса [11], рост которой наблюдался только при 315—320 K. После продолжительного отжига системы при этих температурах дальнейший отжиг при 373 K не давал существенного изменения интенсивности плазмонного резонанса. Пик плазмонного резонанса для нанокомпозита ППК-Ag, как и для хлор-ППК-Ag, смещался в красную область с увеличением температуры отжига (430 нм при 77 K, 435 нм при 298 K, 443 нм при 320 K) [11]. То есть наночастицы серебра формируются в процессе отжига из кластеров малого размера; оценка на основе изменения оптической плотности показывает, что до температур порядка 315 K около 80 % серебра находится в малых кластерах. Агрегация наночастиц серебра в хлор-замещенном ППК при более низких температурах, чем в незамещенном ППК, объясняется неполной полимеризацией хлор-замещенного ПК при 77 K из-за его более низкой реакционной способности по сравнению с незамещенным ПК [11].

Таким образом, в случае фотополимеризации соконденсата ПК-Ag при низких температурах процесс полимеризации не приводит к заметному изме-

нению оптических свойств нанокомпозитов, т. е. существенно не изменяется размер наночастиц и их относительная доля в нанокомпозите. Заметное изменение в положении пика плазмонного резонанса и его полуширине наблюдали только при температурах, заметно превышающих температуру стеклования ППК. В случае хлор-замещенного ППК мономер не полностью полимеризуется и отжиг даже при температурах ниже температуры стеклования приводил к изменению оптических свойств нанокомпозита. При полимеризации мономера при нагревании можно предположить, что агрегация малых мобильных кластеров серебра в наночастицы происходит в процессе полимеризации мономера, в среде, вязкость которой существенно изменяется с увеличением степени конверсии мономера. При этом даже после полимеризации мономера наблюдается медленная агрегация наночастиц при длительном хранении образцов при комнатной температуре.

5.3. Оптические свойства нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые наночастицы

Оптические свойства нанокомпозитов, содержащих полупроводниковые наночастицы, определяются: размерным квантованием (влиянием размеров наночастиц на их энергетические характеристики), разделением зарядов на межфазной границе полимер-наночастица, сдвигом уровней Ферми полимерной матрицы и полупроводниковой наночастицы при их взаимодействии. Проиллюстрируем эти эффекты на примере нанокомпозитов на основе ППК и его производных с различными полупроводниками.

Размерное квантование энергетических уровней

Определение размеров наночастиц из оптических спектров затруднено вследствие дисперсии размеров наночастиц в нанокомпозите и сложности идентификации оптического перехода, используемого для оценки размера наночастицы. Характеристики оптических переходов в наночастицах зависят от отношения размера наночастицы (R) и боровских радиусов экситонов (R_{ex}), электронов (R_e) и дырок (R_h) для объемного материала. Эти величины определяются по формуле: $R_{ex,e,h} = \hbar^2\varepsilon_0/me^2$, где $\hbar = h/2\pi$; h — постоянная Планка; ε_0 — диэлектрическая постоянная; e — заряд электрона; m — эффективная масса экситона, электрона или дырки.

Существует значительный разброс параметров объемного CdS, используемых для оценки боровских радиусов. При строгом режиме размерного квантования ($R < R_{ex}$, R_e, R_h), когда кинетическая энергия зарядов много больше

их кулоновского взаимодействия, положения полос поглощения наночастицы определяются выражением: $\hbar\omega_o = E_g + \hbar^2/2\mu R^2\varphi_{ln,}$, где $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$; φ_{ln} — корни функции Бесселя ($\varphi_{01} = 3.14$, $\varphi_{11} = 4.49$, $\varphi_{21} = 5.76$) [54]. Оптические переходы в наночастицах обусловлены электронной составляющей [55] и соответствуют межзонным переходам из валентной зоны на квантовые подуровни зоны проводимости [56, 57]. В этом случае для CdS $\mu = m_e$, так как R_h невелико. Отношение величины сдвига полос поглощения наночастиц по сравнению с поглощением объемного образца должно равняться отношению квадратов корней функции Бесселя, что не наблюдается для экспериментальных данных, приведенных в [58].

Оценка размера наночастицы из сдвига полосы поглощения наночастицы ΔE (в приближении эффективных масс [59, 60]) по сравнению с объемным материалом: $\Delta E = 2\hbar^2\pi^2/d^2\mu - 3.57e^2/\varepsilon d - 0.124e^4\mu/\hbar^2\varepsilon^2$, где d — диаметр наночастицы, дает величину 3.0 нм. Оценка размера наночастицы также проводилась по эмпирической формуле [61]:

$$d = (-6.65 \cdot 10^{-8})\lambda^3 + (1.96 \cdot 10^{-4})\lambda^2 - (9.24 \cdot 10^{-2})\lambda + (13.29),$$

где λ — положение низкоэнергетической полосы поглощения, нм. Подстановка экспериментальной величины $\lambda = 465$ нм в эту формулу приводит к значению $R = 2.94$ нм.

Квантоворазмерные эффекты проявляются в композитах на основе ППК и сульфида свинца. Сульфид свинца — узкозонный полупроводник с $E_g = 0.41$ эВ, используется при изготовлении солнечных батарей, фотодетекторов, выпрямителей, транзисторов, а также излучателей в ИК-диапазоне и т. д. Методом газофазной полимеризации на поверхности были приготовлены образцы ППК-PbS, содержащие от 2 до 10 об.% PbS. Цвет пленок при небольших концентрациях PbS был мутно-белым, при увеличении его содержания цвет менялся от светло- до темно-коричневого. Были изучены оптические свойства и структура этих материалов. Размеры наночастиц определяли разными способами: из спектров поглощения (в приближении скалярной эффективной массы), по экспериментальным данным мало- и большеугловой рентгеновской дифракции.

На рис. 5.14 представлены дифрактограммы рентгеновского рассеяния пленки ППК и нанокомпозитов ППК-PbS, содержащих 2 и 5 об.% PbS. На кривых рассеяния можно наблюдать интенсивный рефлекс (400) β-формы ППК, также здесь можно видеть пики, соответствующие кристаллической решетке PbS с индексами 111, 200, 220, характерные для кубической решетке PbS. Интенсивность рефлексов PbS растет с концентрацией, при этом размер частиц увеличивается (табл. 5.2).

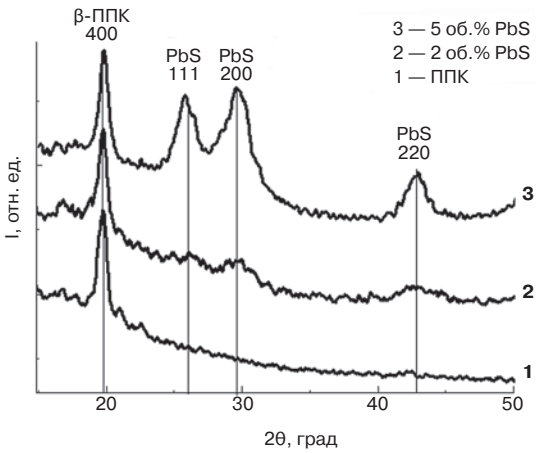


Рис. 5.14. Дифрактограммы нанокомпозита ППК-PbS: 1 — ППК; 2 — 2 об.% PbS; 3 — 5 об.% PbS

Таблица 5.2. Размер частиц нанокомпозита ППК-PbS

№ п/п	Содержание PbS, об.%	Размер частиц, PbS (200), нм
1	0	—
2	2	3.3
3	5	5.4

В оптических спектрах поглощения нанокомпозита ППК-PbS можно наблюдать значительный сдвиг края полосы поглощения в коротковолновую область относительно объемного PbS; для малых концентраций сдвиг сильнее (рис. 5.15). Величина «синего» сдвига составила ~2400 нм, что сравнимо со значением, полученным в работе [59]. В приближении эффективной массы был оценен размер наночастиц, зависимость которых от концентрации представлена в табл. 5.3. Из таблицы следует, что в образцах с низким содержанием PbS средний диаметр наночастиц меньше, чем в пленках с большой концентрацией.

Таблица 5.3. Оценки диаметра наночастиц из приближения эффективной массы. Зависимость размеров частиц PbS от концентрации

№ п/п	Содержание PbS, об.%	E_g, эВ	Диаметр частицы d, нм	λ(флуо), нм
1	2	2.07	4.1	1020
2	5	1.65	5.2	1105
3	7	1.31	5.8	1150
4	10	1.13	6.8	1230

В ближней ИК области (диапазон 0.8—1.6 мкм) была обнаружена люминесценция наночастиц PbS (рис. 5.16). При понижении концентрации сульфида наблюдался коротковолновый сдвиг максимума люминесценции

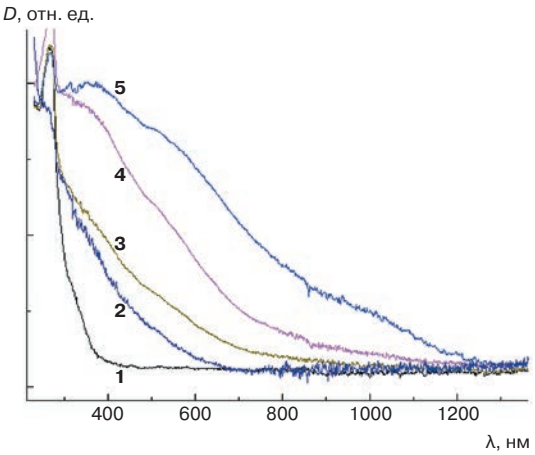


Рис. 5.15. Спектры поглощения ППК с различным содержанием наночастиц PbS: 1 — ППК; 2 — 2 об.% PbS; 3 — 5 об.%; 4 — 7 об.%; 5 — 10 об.%

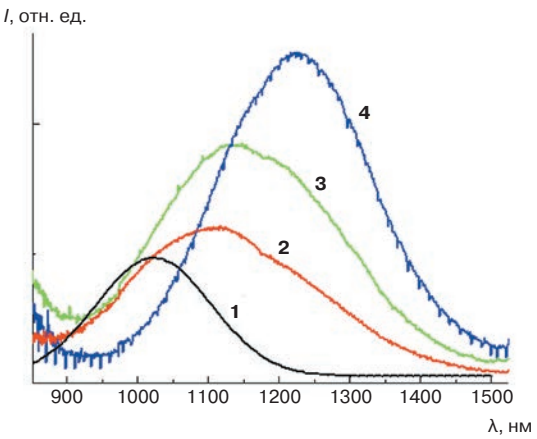


Рис. 5.16. Спектры флуоресценции ППК, содержащего наночастицы PbS (область сканирования 800-1600 нм): 1 — 2 об.% PbS; 2 — 5 об.%; 3 — 7 об.%, 4 — 10 об.%

с 1.25 до 1 мкм. В свою очередь, уменьшалась и относительная интенсивность излучения, так как уменьшалась общая доля PbS, а соответственно, и количество излучателей.

Разделение зарядов на межфазной границе полимерная матрица-наночастица

Разделение зарядов на границе матрица-наночастица наиболее отчетливо проявляется, когда матрицей являются полисопряженные полимеры с различной шириной запрещенной зоны. Сопряженные полимеры обладают уникальными электрическими и оптическими свойствами. Псевдометаллические и полупроводниковые свойства сопряженных полимеров были открыты в 1976 г., когда H. Shirakawa, A. Heeger и A. MacDiarmid обнаружили, что при легировании (допировании) бромом или йодом полиацетилена его проводимость увеличивается в 10^8 раз [62].

Сопряженные полимеры интенсивно изучаются как перспективные материалы для фотовольтаических и электролюминесцентных устройств [63]. Внимание к ним обусловлено возможностью варьировать ширину запрещенной зоны и потенциал ионизации путем химической модификации полимерной цепи. Наиболее перспективным сопряженным полимером является поли-п-фениленвинилен (ПФВ). Он и его производные широко используются в качестве излучающего слоя в электролюминесцентных материалах: инжектированные электроны и дырки рекомбинируют в полимерном слое с образованием фотона. Электролюминесценция в сопряженных полимерах впервые продемонстрирована в 1990 г. группой Фрэнда (R.H. Friend) из Кембриджского университета: был создан однослойный прибор, между электродами в качестве полупроводникового активного слоя использовали нелегированный ПФВ [64].

ПФВ получается, как и ППК, методом газофазной полимеризации на поверхности [65]. Структурно они отличаются лишь наличием двойной связи в ПФВ. Одним из его недостатков является низкая эффективность преобразования падающих фотонов в носители зарядов. Для повышения эффективности в ПФВ вводят неорганические наночастицы [66—68]. Разделение зарядов эффективно происходит на межфазной границе сопряженный полимер-наночастица, которая обладает более сильным сродством к электрону, что делает энергетически выгодным перенос электрона от полимерной матрицы к наночастице. Процесс разделения зарядов наблюдался в ряде нанокомпозитов: МЕН-ПФВ С60 [66, 67], МЕН-ПФВ CdSe [69], ПФВ TiO2 [70], в производных ПФВ CdSe [68], ПФВ одностенных углеродных трубках [71] и ПФВ многостенных углеродных трубках [72].

В этих материалах наблюдалось уменьшение фотолюминесценции сопряженного полимера и увеличение фототока. Если запрещенная зона сопряженного полимера больше, чем у наночастицы, возможен перенос энергии с полимера на наночастицу. Такой процесс наблюдался в МЕН-ПФВ-PbS нанокомпозитах [73, 74]. Если сродство к электрону наночастиц (например, SiO_2, Al_2O_3, Y_2O_3) меньше, чем у ПФВ, то разделения зарядов не происходит и фотофизические свойства нанокомпозитов определяются воздействием наночастиц на структуру (морфологию) сопряженного полимера. Было показано, что в нанокомпозитах ПФВ-SiO_2 при увеличении концентрации наночастиц эффективная длина сопряжения ПФВ уменьшается, что выражается в коротковолновом сдвиге спектров поглощения и люминесценции по сравнению с чистым ПФВ [73,74]. Этот эффект объясняется влиянием наночастиц на структуру ПФВ. Также наблюдали коротковолновый сдвиг люминесценции в нанокомпозитах ПФВ-Al_2O_3, ПФВ-Y_2O_3, что объяснялось изменением

степени поляризации полимера вблизи наночастиц, влияющих на расположение его молекулярных орбиталей [74].

В нанокомпозитах ПФВ-SiO_2,содержащие наночастицы размером 5 нм, уменьшение длины сопряжения полимера больше по сравнению с нанокомпозитом с наночастицами размером 20 нм [75]. С использованием рамановского рассеяния было показано, что длина сопряжения полимера уменьшается при повышении концентрации одностенных углеродных трубок [71]. Длина сопряжения также слабо уменьшалась в присутствии многостенных углеродных трубок [69], а в [67, 76] длина сопряжения ПФВ незначительно уменьшалась при увеличении концентрации наночастиц TiO_2 [67, 76], тогда как в [77] уменьшения длины сопряжения не наблюдали.

Наблюдалось также увеличение длины сопряжения со значительным сдвигом 0—0 полосы люминесценции ПФВ-слоистого алюмосиликата (монтмориллонита) в длинноволновую область [78]. Увеличение длины сопряжения объясняется интеркаляцией полимера, что приводит к планаризации цепи ПФВ. Аналогичный эффект обнаружили в нанокомпозитах производных ПФВ-органически модифицированного слоистого алюмосиликата (Bentonite 34) [79].

Другим эффектом, ярко проявляющимся в нанокомпозитах ПФВ, является увеличение интенсивности 0—0 вибронной моды в спектрах люминесценции. Так, при добавлении в ПФВ многостеночных углеродных трубок значительно увеличивалась интенсивность коротковолновой полосы люминесценции (2.41 эВ) [72]. В нанокомпозитах ПФВ-одностенные углеродные трубки [71] при повышении концентрации углеродных трубок росла интенсивность полосы люминесценции (2.43 эВ). Также появилась 2.57 эВ полоса, которую отнесли к люминесценции более короткого фрагмента ПФВ дистирилбензола. Аналогичный эффект наблюдали в нанокомпозитах ПФВ-SiO_2 [73].

Такое поведение интенсивностей полос люминесценции ПФВ связывали с наличием двух электронно-возбужденных состояний. Более высокоэнергетическое состояние соответствует молекулярному экситону, а низкоэнергетическое — связанному межцепному экситонному состоянию. При увеличении концентрации наночастиц SiO_2 люминесценция низкоэнергетического состояния подавляется, и интенсивность люминесценции высокоэнергетической полосы увеличивается [80]. В системах ПФВ-TiO_2 [70, 75, 76] и ПФВ-GaP [82] увеличивалась интенсивность коротковолновой полосы люминесценции ПФВ при повышении концентрации неорганической составляющей. Этот эффект связывают с уменьшением толщины ПФВ при увеличении концентрации наночастиц [70, 76, 82, 83], ссылаясь на работу [84], где наблюдали

увеличение интенсивности коротковолновой полосы люминесценции пленки ПФВ при уменьшении ее толщины.

Были изучены оптические свойства ПФВ-наночастицы CdS [85]. Все спектры характеризуются широкой полосой поглощения, однако максимум и край полосы заметно варьируются в зависимости от концентрации наночастиц CdS. При увеличении содержания сульфида кадмия наблюдается значительный сдвиг спектров в коротковолновую область относительно чистой пленки ПФВ. При небольших концентрациях CdS край полосы поглощения смещается в длинноволновую область. Сдвиг полосы поглощения, по-видимому, объясняется изменением длины цепи сопряжения полимера в зависимости от концентрации CdS. При больших концентрациях частицы CdS занимают межцепные промежутки полимера и тем самым препятствуют росту цепи сопряжения. В спектрах поглощения видны лишь полосы ПФВ, поглощения CdS не обнаружено, что может быть связано с перекрыванием спектров полимера и наночастиц CdS. Следует обратить внимание на отсутствие поглощения в области длин волн более 510 нм.

Для анализа оптических свойств сопряженных полимеров используются модели, описывающие природу фотовозбуждения и генерацию носителей зарядов. В полупроводниковой зонной модели [86] свободные заряды генерируются в результате межзонного поглощения света, фотолюминесценция возникает при электронно-дырочной рекомбинации, а Стоксов сдвиг рассматривается как доказательство образования полярона, предшествующего рекомбинации. Край полосы фундаментального поглощения соответствует межзонным переходам [87] и описывается выражением: $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^k$, где α — коэффициент поглощения; $h\nu$ — энергия фотона; A — нормировочная константа; E_g — оптическая ширина запрещенной зоны; k — константа, характеризующая тип оптического перехода. Так как коэффициент отражения образцов незначителен (меньше 10 %), то $\alpha h\nu \sim h\nu D/l$ (D — оптическая плотность; l — толщина образца). Тогда ширина запрещенной зоны определяется выражением $d[\ln(Dh\nu)]/d[h\nu] = k/(h\nu - E_g)$ [88]. Для нанокомпозита ПФВ-CdS (11 об.% CdS), в предположении разрешенных прямых межзонных переходов ($k = 0.5$ [87]), рассчитанное E_g составило 2.47 эВ.

Ширину запрещенной зоны можно определить и другим способом [88]. Низкоэнергетический пик, наблюдаемый на графике отрицательной второй производной спектра поглощения ПФВ-CdS (11 об.% CdS), можно полагать равным E_g. Положение пика (2.51 эВ) оказалось несколько выше величины, определенной из края полосы фундаментального поглощения ($E_g = 2.47$ эВ). Стоксов сдвиг при этом значительно больше 12 мэВ, полученных в работе

[89], и, скорее всего, характеризует ширину распределения сегментов ПФВ по размерам и определяется миграцией экситонов.

Фактор Хуанга-Рис (S_0 и S_1), характеризующий электрон-фононное взаимодействие, определяли из соотношения интегральных интенсивностей фононных полос люминесценции. Его величина заметно ниже, чем в чистом ПФВ [88], что свидетельствует об уменьшении электрон-фононного взаимодействия в композитах. Аналогичный эффект наблюдался в работах [74, 81]. При поглощении света ПФВ образуются экситоны Френкеля [90]. Сегменты ПФВ, на которых локализованы экситоны, характеризуются распределением по длинам. Эффективная длина сопряжения ($L_{эф}$) меньше полной длины цепи из-за различных дефектов и является статистической величиной, связанной с неоднородным уширением полосы поглощения. Оценка эффективной длины цепи сопряжения флуоресцирующих фрагментов ПФВ проводилась с учетом эмпирически установленной зависимости положения коротковолнового максимума спектра флуоресценции ($E_{max} = h\nu_{max}$) от размера молекулы ПФВ [88].

Синглетные экситоны — элементарные возбуждения, локализуясь на длинных сегментах, приводят к люминесценции и характеризуются полосой $h\nu_{max}$. Отсутствие флуоресценции фрагментов длиной меньше $L_{эф}$ может быть связано со спектральной диффузией элементарных возбуждений, т. е. случайных блужданий по сегментам цепи. Другим объяснением отсутствия флуоресценции коротких фрагментов является безызлучательный перенос по механизму Ферстера [91].

Спектры возбуждения флуоресценции свидетельствуют об эффективности переноса энергии. Как отмечали выше, в спектрах возбуждения образцов ПФВ-CdS отчетливо проявляются полосы с максимумами 340, 400 и 440 нм, которые можно отнести к полосам поглощения стирилбензола (СТ), дистрилбензола (ДСБ) и фрагмента с тремя двойными сопряженными связями соответственно. Между тем флуоресценция олигомеров ДСБ и СТ располагается вблизи 500 нм, что указывает на перенос энергии возбуждения с ДСБ и СТ фрагментов на сегменты с более длинной цепью сопряжения, которые и являются центрами флуоресценции. Исследованные образцы характеризуются заметной концентрацией ДСБ и СТ фрагментов. Однако несмотря на то, что выход флуоресценции соответствующих олигомеров значителен (для ДСБ в растворе толуола он равен 0.78 [92]), флуоресценция этих фрагментов в образцах ПФВ-CdS обнаружена не была. Все образцы обладают интенсивной флуоресценцией в значительно более длинноволновой области 450—650 нм. Следует отметить, что люминесценция образцов соответствует люминесценции ПФВ, синтезированного таким же способом.

Таким образом, проведенные исследования оптических спектров образцов ПФВ-CdS, содержащих разные количества неорганической составляющей, свидетельствуют об изменении молекулярного строения полимера: длина ПФВ фрагментов заметно снижается при повышении концентрации неорганической составляющей, при небольших концентрациях CdS было замечено увеличение длины цепи сопряжения. Ширина полос поглощения и возбуждения также имеет концентрационную зависимость. По рентгенографическим данным можно судить о присутствии в нанокомпозитах двух структурных упаковок CdS — кубической и гексагональной.

Сдвиг вакуумных уровней на границе полимерная матрица-наночастица

Перенос носителей заряда через межфазную границу металл(полупроводник)-органическое вещество — фундаментальный процесс, определяющий эффективность органических полевых транзисторов, светоизлучательных диодов и фотопреобразователей [93], а также проводимость молекулярных проводов [94] и работу одноэлектронных транзисторов [95, 96].

Значительный интерес проявляется к металл(полупроводник)-полимерным нанокомпозитам [97], в которых протяженность межфазной границы наночастица-полимерная матрица очень велика и электронные свойства границы определяют проводимость полимерных нанокомпозитов. В качестве примера можно привести фотопроводимость нанокомпозитов CdSe-MEH-PPV [68], CdS-поли-N-винилкарбазол [98], CdS-полистирол [99] и сенсорные свойства металл(полупроводник)-ППК [100].

Электронная структура межфазной границы определяется химическим взаимодействием на границе и зависит не только от химической природы границы, но и от технологии ее формирования и окружающей газовой среды. Во многих исследованиях было показано (см. обзор [101]), что условие выравнивания уровней Ферми органических твердых тел и металла (полупроводника) на межфазной границе, которое соответствует модели Мотта-Шоттки [102], как правило, не выполняется.

Сдвиг уровней Ферми свидетельствует о формировании поверхностного электрического диполя, влияющего на барьер инжекции зарядов. Если отрицательный полюс поверхностного диполя направлен к органическому твердому телу, барьер инжекции дырок уменьшается по сравнению с величиной, соответствующей модели Мотта — Шоттки: $\varphi_h = I_{org} - W_M - \Delta$. Здесь φ_h — величина барьера инжекции дырок; I_{org} — потенциал ионизации органического твердого тела; W_M — работа выхода металла (полупроводника), Δ — сдвиг

уровней Ферми из-за образования поверхностного электрического диполя. При обратном направлении поверхностного диполя барьер инжекции дырок увеличивается.

Причины образования поверхностного диполя при адсорбции органических веществ и полимеров на различных металлах, приводящего к значительному сдвигу Δ (до 1 эВ), обсуждались в [101, 103, 104]. Изучался также сдвиг в ППК, содержащем наночастицы железа и свинца [105]. Зависимость фототока от энергии фотонов ($\lambda > 300$ нм) подчиняется закону Фоулера [106] $J \sim (E\varphi_h)^2$, где J — фототок, а E — энергия фотона. Величина барьера инжекции дырок из наночастиц железа составляет ~3.6 эВ, а свинца ~3.0 эВ. При напуске кислорода барьер уменьшается до ~3.2 эВ для железа и ~2.75 эВ для свинца. Наличие химического диполя на межфазной границе необходимо принимать во внимание при рассмотрении транспортных свойств полимерных нанокомпозитов.

Величина барьера инжекции дырок для свинца хорошо согласуется с литературными данными [106]. Если порог ионизации ППК равен 6.9 эВ [107], работа выхода для железа 4.3 эВ, свинца 4.3 эВ [107], то Δ равен 1.0 эВ для железа и –0.1 эВ для свинца. Величина химического потенциала ППК оказалась равной –4.2 эВ, что больше химического потенциала железа [105]. В этом случае должен происходить перенос электрона от ППК к железу, что согласуется с наблюдаемым направлением химического диполя. Для свинца такого согласия не наблюдается, величина сдвига Δ невелика и находится в пределах ошибки (±0.1 эВ) определения порога инжекции дырок.

Одной из причин формирования поверхностного диполя может быть химическое взаимодействие органического вещества с поверхностью металла (например, хемосорбция) [101]. При взаимодействии ППК с поверхностью наночастиц железа возможно образование ареновых комплексов. На химическое взаимодействие ППК с поверхностью железа указывают также результаты работы [108]. Другая возможная причина — это поверхностные состояния полимера. Оценка плотности поверхностных состояний [109] дает величину $N_s \approx 1.1 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$эВ$^{-1}$. Уменьшение высоты барьера инжекции дырок при напуске кислорода может быть связано с акцепторными поверхностными состояниями. Величина дополнительных заряженных поверхностных состояний, связанных с адсорбцией кислорода на поверхности полимера: N_s-$O_2 \approx 9 \cdot 10^{12}$ состояний/см^2, что согласуется с литературными данными для ППК. Вместе с тем основной причиной уменьшения высоты барьера инжекции дырок является увеличение работы выхода металлической наночастицы при адсорбции кислорода.

Заключение

Таким образом, подводя итог, можно сказать, что на примере тонкопленочных гибридных материалов на основе различных металлов/полупроводников и полимерных матриц, как диэлектрических, так и полисопряженных, показана необходимость исследования взаимосвязи между условиями синтеза, структурой и свойствами конечных нанокомпозитов. Лишь установление этой взаимосвязи позволяет целенаправленно влиять на структуру и размеры наночастиц, структуру полимерной матрицы, а также оптические свойства этих материалов.

Авторы

Стрельцов Дмитрий Ростиславович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН (г. Москва). Область научных интересов: тонкопленочные полимерные и гибридные материалы, сканирующая зондовая микроскопия.

Григорьев Евгений Иванович, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт». Область научных интересов: гибридные нанокомпозиционные материалы, полимеризация из газовой фазы на поверхности.

Чвалун Сергей Николаевич, д.х.н., проф., начальник отдела, НИЦ «Курчатовский институт». Область научных интересов: высокомолекулярные соединения, кристаллография, нанокомпозиционные материалы.

Литература

1. *Alivisatos A.P.* Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. — Science, 1996, **271**, 933.
2. *Bohren C.F., Huffman D.R.* Adsorption and scattering of light by small particles. — New York: Wiley, 2008. — 544 p.
3. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. — Berlin: Springer, 2010. — 522 p.
4. *Stewart M.E., Anderton C.R., Thompson L.B., Maria J., Gray S.K., Rogers J.A., Nuzzo R.G.* Nanostructured plasmonic sensors. — Chem. Rev., 2008, **108**, 494.
5. *Jain P.K., Huang X., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A.* Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their application to biosystems. — Plasmonics, 2007, **2**, 107.
6. *Osawa M.* Surface-enhanced infrared adsorption, 163—187 — in Near-field optics and surface plasmonpolaritons / ed. by S. Kawata. — Berlin: Springer, 2001. — 211 p.
7. *Theiss J., Pavaskar P., Echternach P.M., Muller R.E., Cronin S.B.* Plasmonic nanoparticle arrays with nanometer separation for high-performance SERS substrates. — Nano Lett., 2010, **10**, 2749.

8. *Ghosh S.K., Pal T.* Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications. — Chem. Rev., 2007, **107**, 4794.
9. *Halas N.J., Lal S., Chang W.-S., Link S., Nordlander P.* Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. — Chem. Rev., 2011, **111**, 3913.
10. *Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N., Volkova L.V., Kardash I.Y.* Cryochemical synthesis and structure of metal-containing poly(*p*-xylylenes): system poly(chloro-*p*-xylylene)-Ag. — Macromol. Chem. Phys., 1996, **197**, 1387.
11. *Alexandrova L., Sansores E., Martinez E., Rodriguez E.E., Gerasimov G.* The metal nature effects in cryopolymerizedmetalated poly-p-xylylene. — Polymer, 2001, **42**, 273.
12. *Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V., Ryzhikov I.A., Erina N.A., Su C., Pebalk A.V., Ozerin S.A., Chvalun S.N.* Electrical properties, structure, and surface morphology of poly(*p*-xylylene)-silver nanocomposites synthesized by low-temperature vapor deposition polymerization. — Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, 2013, **110**, 413.
13. *Vaeth K.M., Jensen K.F.* Transition metals for selective chemical vapor deposition of parylene-based polymers. — Chem. Mater., 2000, **12**, 1305.
14. *Chen H.-Y., Lai J.H., Jiang X., Lahann J.* Substrate-selective chamical vapor deposition of reactive polymer coatings. — Adv. Mater., 2008, **20**, 3474.
15. *Vaeth K.M., Jensen K.F.* Selective growth of poly(p-phenylenevinylene) prepared by chemical vapor deposition. — Adv. Mater., 1999, **11**, 814.
16. *Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., Santucci S.* Effects of single-walled carbon nanotubes on the crystallization behavior of polypropylene. — J. Appl. Polym. Sci., 2002, **87**, 708.
17. *Chae D.W., Hong S.M.* Dynamic crystallization behavior, morphology, and physical properties of highly concentratedpoly(vinylidene fluoride)/silver nanocomposites. — J. Polym. Sci. B, 2010, **48**, 2379.
18. *Beach W.F.* Xylylene Polymers, 587—626 — in Encyclopedia of polymer science and technology — N.Y.: John Wiley and Sons, 2004.
19. *Kumar R.* Xylylene polymers, 1—37 — in Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology — N.Y.: John Wiley and Sons, 2008. — 22950 p.
20. *Szwarc M.* Some remarks on the *p*-xylylene molecule. — Discuss. Faraday Soc., 1947, **2**, 46.
21. *Gorham W.* A new general synthetic method for the preparation of linear poly-*p*-xylylenes. — J. Polym. Sci. A-1, 1966, **4**, 3027.
22. *Errede L., Landrum B.* The chemistry of *p*-xylylene. Part I. The preparation of solutions of pseudodiradicals. — J. Am. Chem. Soc., 1957, **79**, 4952.
23. *Errede L., Gregorian R., Hoyt J.* The chemistry of xylylenes. VI. The polymerization of *p*-xylylene. — J. Am. Chem. Soc., 1960, **82**, 5218.

24. *Smalara K., Gieldon A., Bobrowski M., Rybicki J., Czaplewski C.* Theoretical study of polymerization mechanism of *p*-xylylene based polymers. — J. Phys. Chem. A, 2010, **114**, 4296.
25. *Beach W.F.* A Model for the vapor deposition polymerization of *p*-xylylene. — Macromolecules, 1978, **11**, 72.
26. *Gaynor J.F.* A heterogeneous model for the chemical vapor polymerizaition. — Electrochem. Soc. Proc., 1997, **97**, 176.
27. *Rogojevic S., Moore J.A., Gill W.N.* Modeling vapor deposition of low-K polymers: parylene and polynaphthalene. — J. Vac. Sci. Tech. A, 1999, **17**, 266.
28. *Fortin J.B., Lu T.M.* A model for the chemical vapor deposition of poly(para-xylylene) (parylene) thin films. — Chem. Mater., 2002, **14**, 1945.
29. *Treiber G., Boehlke K., Weitz A., Wunderlich B.* Crystallization during polymerization of poly-*p*-xylylene. II. Polymerization at low temperature. — J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1973, **11**, 1111.
30. *Gazicki M., Surendran G., James W., Yasuda H.* Polymerization of para-xylylene derivatives (parylenepolymerization). II. Heat effects during deposition of parylene C at different temperatures. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1985, **23**, 2255.
31. *Gazicki M., Surendran G., James W., Yasuda H.* Polymerization of para-xylylene derivatives (parylene polymerization). III. Heat effects during deposition of parylene N at different temperatures. — J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1986, **24**, 215.
32. *Александрова Л.Н., Шундина Л.В., Герасимов Г.Н., Кардаш И.Е.* Низкотемпературная фотополимеризация твердого п-ксилилена. — Высокомол. соед., 1993, **35**, 361.
33. *Streltsov D.R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Bessonova N.P., Kamasa P., Ivanov D.A., Chvalun S.N.* A study of *p*-xylylene polymerization kinetics by isoconversional analysis. — ThermochimicaActa, 2013, **573**, 175.
34. *Friedman H.* Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. — J. Polym. Sci. C, 1964, **6**, 183.
35. *Vyazovkin S.* Advanced isoconversional method. — J. Therm. Anal. Calorim., 1997, **49**, 1493.
36. *Kirkpatrick D., Judovits L., Wunderlich B.* The heat capacity of solid poly(p-xylylene) and polystyrene. — J. Polym. Sci.A, 1986, **24**, 45.
37. *Bobrowski M.*, Metal salts reduction during parylenes polymerization. — Comp. Theor. Chem, 2012, **991**, 56.
38. *Sergeev G., Zagorsky V., Petrukhina M.* Nanosize metal particles in poly(*p*-xylylene) films obtained by low-temperature codeposition. — J. Mater. Chem., 1995, **5**, 31.

39. *Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V., Ryzhikov I.A., Kiryukhin Y.I., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Erina N.A., Pebalk A.V., Odarchenko Y.I., Chvalun S.N., Ivanov D.A.* Structure and optical properties of thin poly(*p*-xylylene)-silver nanocomposite films prepared by low-temperature vapor deposition polymerization. — Polymer, 2015, **71**, 60.
40. *Kahouli A., Jomni F., Sylvestre A., Yangui B., Lagrand J. I-t, J-1/T* and *J-E* characteristics for the understanding of the main mechanism of electric conduction and the determination of the glass transition temperature of parylene C thin films. — J. Phys. D, Appl. Phys., 2011, **44**, 505302.
41. *Kahouli A., Sylvestre A., Jomni F., Yangui B., Legrand J.* Experimental and theoretical study of AC electronic conduction mechanisms of semicrystallineparylene C thin films. — J. Phys. Chem. A, 2012, **116**, 1051.
42. *Beloborodov I.S., Lopatin A.V., Vinokur V.M., Efetov K.B.* Granular electronic systems. — Rev. Mod. Phys., 2007, **79**, 469.
43. *Godovski D. Yu.* Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites. — Adv. Polym. Sci., 1995, **119**, 79.
44. *Takele H., Jebril S., Strunskus T., Zaporojchenko V., Adelung R., Faupel F.* Tuning of electrical and structural properties of metal-polymer nanocomposite films prepared by co-evaporation technique. — Appl. Phys. A, 2008, **92**, 345.
45. *Rong M., Zhang M., Liu H. Zeng H.* Synthesis of silver nanoparticles and their self-organization behavior in epogy resin. — Polymer, 1999, **40**, 6169.
46. *Kubo S., Wunderlich B.* Crystallization during polymerization of poly-*p*-xylylene. — J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1972, **10**, 1949.
47. *Iwamoto R., Wunderlich B.* Crystal Structure of Poly-*p*-xylylene. I. The α Form. — J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1973, **11**, 2403.
48. *Isoda S., Tsuji M., Ohara M., Kawaguchi A., Katayama K.* Structural analysis of β-form poly(p-xylylene) starting from a high-resolution image. — Polymer, 1983, **24**, 1155.
49. *Mailyan K.A., Chvalun S.N., Pebalk A.V., Kardash I.E.* X-ray study of crystalline structure of poly-p-xylylene films. — Polym. Sci., 1992, **34**, 761.
50. *You L., Yang G., Knorr D.B., McDonald J.F., Lu T.* Texture of vapor deposited parylene thin films. — Appl. Phys. Lett., 1994, **64**, 2812.
51. *Senkevich J., Desu S., Simkovic V.* Temperature studies of optical birefringence and X-ray diffraction with poly(*p*-xylylene), poly(chloro-*p*-xylylene) and poly(tetrafluoro-*p*-xylylene) CVD thin films. — Polymer, 2000, **41**, 2379.
52. *Kirkpatrick D.E., Wunderlich B.* On the reversibility of the crystalline phase transition of poly(*p*-xylylene). — J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 1986, **24**, 931.
53. *Miller K.J., Hollinger H.B., Grebowicz J., Wunderlich B.* On the conformations of poly(*p*-xylylene) and its mesophase transitions. — Macromolecules, 1990, **23**, 3855.

54. *Эфрос Ал.Л., Эфрос А.Л.* Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. — Физика и техника полупроводников, 1982, **16**, 1209.
55. *Екимов А.И., Онущенко А.А.* Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников. — Письма в ЖЭТФ, 1984, **40**, № 8, 337.
56. *Екимов А.И., Онущенко А.А., Эфрос Ал.Л.* Квантование энергетического спектра дырок в адиабатическом потенциале электрона. — Письма в ЖЭТФ, 1986, **43**, № 6, 292.
57. *Ioffe A.D.* Low-dimensional systems: size effect and electronic properties of semiconductor microcrystallines (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems. — Adv. in Physics, 1993, **42**, 173.
58. *Морозов П.В., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* Выпрямляющий эффект в градиентных нанокомпозитах поли-п-ксилилен — сульфид кадмия. — Физика твердого тела, 2012, **54**, № 11, 2155.
59. *Brus L.E.* The size dependence of the lowest excited electronic states. — J. Chem. Phys., 1984, **80**, 4403.
60. *Kayanuma Y.* Quantum size effect of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shapes. — Phys. Rev. B, 1988, **38**, 9797.
61. *Yu W.W., Qu L., Guo W., Peng X.* Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe and CdS nanocrystals. — Chem. Mater., 2003, **15**, 2854.
62. *Shirakawa M., McDiarmid A., Heeger A.* Twenty-five Years of Conducting Polymers. — Chem. Commun., 2003, **1**, 1.
63 *Dai L.* Conjugated and fullerene-containing polymers for electronics and photonic application: advanced syntheses and micro lithographic fabrication. — J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., 1999, **39**, № 2, 273.
64. *Burroughes J.H, Bradley D.D.C., Brown A.R, Marks R.N., Macray K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. — Nature, 1990, **347**, 539.
65. *Морозов П.В., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Клименко В.Г., Чвалун С.Н.* Структура и свойства сополимеров п-фениленвинилен-п-ксилилен, полученных полимеризацией из газовой фазы. — Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2012, **54**, № 5, 687—700.
66. *Sariciftci N.S., Swilowitz L., Heeger A.J., Wudl F.* Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. — Science, 1992, **258**, № 5087, 1474.
67. *Halls J.J.M., Pichler K., Friend R.H., Moratti S.C., Holmes A.B.* Exciton diffusion and dissociation in poly(p-phenylenevinilene)C60 heterojunction photovoltaic cell. — Appl. Phys. Lett., 1996, **68**, № 22, 3120.

68. *Greenham N.G., Peng X., Alivisatos A.P.* Charge separation and transport in conjugated –polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. — Phys. Rev. B, 1996, **54**, № 24, 17628.
69. *Ginger D.S., Greenham N.G.* Photoinduced electron transfer from conjugated polymer to CdSe nanocrystals. — Phys. Rev. B, 1999, **59**, № 16, 10622.
70. *Salafsky J.S.* Exciton dissociation, charge transport and recombination in ultrathin, conjugated polymer-TiO_2 nanocrystal intermixed composite. — Phys. Rev. B, 1999, **59**, 10885.
71. *Mulazzi E., Perego R., Aarab H., Mihut L., Lefrant S., Faulgues E., Wery J.* Photoconductivity and optical properties in composites of poly(paraphenylenevinylene) and single-walled carbon nanotubes. — Phys. Rev. B, 2004, **70**, 155206.
72. *Ago H., Shaffer M.S.R., Ginger D.S., Windle A.H., Friend R.H.* Electronic interaction between photoexcited poly(p-phenylenevinylene) and carbon nanotubes. — Phys. Rev. B, 2000, **61**, 2286.
73. *Warmer H.J., Watt A.R., Thomsen E., Heckenberg N., Meredith P., Rubinstein-Dunlop P.* Energy transfer dynamics of nanocrystals-polymer composites. — J. Phys. Chem. B., 2005, **105**, 9001.
74. *Chang T.-N.F., Musikhin S., Bakueva L., Levina L., Hines M.A., Cyr P.W., Sargent E.H.* Efficient excitation transfer from polymer to nanocrystals. — Appl. Phys. Lett., 2004, **84**, 4295.
75. *Ho P.K.H., Friend R.H.* Pi-electronic and electrical transport properties of conjugated polymer nanocomposites: poly(p-phenylenevinylene) with homogeneously dispersed silica nanoparticles. — J. Chem. Phys., 2002, **116**, № 15, 6782.
76. *Yang S.H., Nguyen T.P., Rendu P.L., Hsu C.S.* Optical and electrical properties of PPV/SiO_2 and PPV/TiO_2 composite materials. — Composite, Part A., 2005, **36**, 509.
77. *Misikhin S., Bakueva L., Sargent E.H., Shik A.* Luminescent properties and electronic structure of conjugated polymer-dielectric nanocrystal composites. — J. Appl. Phys., 2002, **91**, № 1, 6679.
78. *Winkler B., Dai L., Man A.W.-H.* Organic-inorganic hybrid light-emitting composites: Poly(p-phenylenevinylene) intercalated clay nanoparticles. — J. of Mat. Sci. Lett. 1999, **18**, 1539.
79. *Yang B.D., Yoon K.H., Chung K.W.* Dispersion effect of nanoparticles on the conjugated polymer-inorganic nanocomposites. — Materials Chemistry and Physics, 2004, **83**, 334.
80. *Yang B.D., Yoon K.H.* Effect of nanoparticles on the conjugated polymer in the PPV/TiO_2 nanocomposites. — Synt. Met., 2004, **142**, 21.
81. *Shang J., Wang B.J., Li Q.S., Liu T., Hu N.D.* Study on the optical properties PPV/TiO_2 nanocomposites. — Synt. Met., 2001, **118**, 181.

82. *Yoon K.H., Park S.B., Yang B.D.* Size effect of nanoparticles on conjugated polymer in PPV/SiO_2 nanocomposites. — Materials Chemistry and Physics, 2004, **87**, 39.
83. *Rendu P.L., Nguyen T.P., Lakchal M., Ip J., Tiginyanu I.M., Sarna A., Irmer G.* Poly(p-phenylenevinylene) porous GaP composites materials. — Optical Materials, 2001, **17**, 175.
84. *Cimrova V., Nener D.* Microcavity effect in single-layer light-emitting devices on poly(p-phenylenevinylene — J. Appl. Phys., 1996, **79**, № 6, 3299.
85. *Морозов П.В., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Клименко В.Г., Некипелов А.А., Вдовиченко А.Ю., Чвалун С.Н.* Оптические свойства гибридных нанокомпозитов поли-п-фениленвилен-сульфид кадмия. — Журнал технической физики, 2013, **83**, № 3, 101.
86. *Heeger A.J., Kivelson S., Schrieffer J.R., Su W.-P.* Solitons in conducting polymers. — Rev. Modern Phys., 1988, **60**, 781.
87. *Зеегер К.* Физика полупроводников. — М.: Мир. 1977. — 615 с.
88. *Морозов П.В., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Клименко В.Г., Шмакова Н.А., Чвалун С.Н.* Структура и оптические свойства поли-п-фениленвинилена, полученного методом полимеризации из газовой фазы на поверхности. — Высокомолекулярные соединения, серия А, 2010, **52**, 522.
89. *Hagler T.W., Pakbaz K., Voss K.F., Heeger A.J.* Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymer oriented by gel processing in polyethylene. — Phys. Rev. B, 1991, **44**, № 16, 8652.
90. *Rauscher U., Bassler H., Bradley D.D.C., Hennecke M.* Exciton versus band description of the absorbtion and luminescence spectra in poly(p-phenylenevinylene). — Phys. Rev. B, 1990, **42**, 9830.
91. *Rauscher U., Bassler H.* Site-selective fluorescence spectroscopy of poly(vinyl carbazol). — Macromol., 1990, **23**, 398.
92. *Красовицкий Б.М., Гринев Б.В., Винецкая Ю.М., Богданова Л.И.* Спектры органических люминофоров. Атлас. № 1. МАН Украины. Науч.-тех. концерн и институт монокристаллов. — Харьков: Фолио, 2001. — 139 с.
93. *Forrest S.R.* Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. — Chem. Rev., 1997, **97**, 1793.
94. *Kergueris C., Bourgoin J.-P., Palacin S., Esteve D., Urbina C., Magoga C., Joachim C.* Electron transport through a metal-molecule-metal junction. — Phys. Rev. B, 1999, **59**, 12505.
95. *Averin D.V., Likharev K.K.* Single electronics: A correlated transfer of single electrons and Cooper pairs in systems of small tunnel junction.173. — in Mesoscopic Phenomena in Solids / ed. by B.L. Altshulrs, P.A. Zee, R.A. Webb. — Amsterdam: Elsevier, 1991. — 210 p.

96. *Kastner M.A.* The single-electron transistor. — Rev. Mod. Phys., 1992, **64**, 849.
97. Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report. Vision for Nanotechnology R and D in the Next Decade. — Edited by M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos. — Dordrecht, Boston, London: Kluwer Acad. Publ. 2000. — 316 p.
98. *Winiarz J.C., Zhang L., Lal M., Friend C.S., Prasad P.N.* Photogeneration, charge transport and photoconductivity of the PVK/CdS nanocrystal polymer composite. — Chem. Phys., 1999, **245**, 417.
99. *Yu S.-H., Yoshimura M., Moreno J.M.C., Fuiwara T., Fujino T., Teranishi R.* In situ fabrication and optical properties of a novel polystyrene/semiconductor nanocomposite embedded with CdS nanowire by a soft solution processing route. — Langmuir, 2001, **17**, 1700.
100. *Григорьев Е.И., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* Влияние адсорбции на проводимость самоорганизованных металл-полипараксилилен нанокомпозитов. — Письма в ЖТФ, 2002, **28**, № 20, 15.
101. *Ishii H., Sugiyama K., Ito E., Seki K.* Energy level alingment and interfacial electronic structures and organic/metal andorganic/organic interfaces. — Adv. Mater., 1999, **11**, N 8, 605.
102. *Monch R.* Metal-semiconductor contacts: electronic properties. — Surf. Sci., 1994, **299—300**, 928.
103. *Hill I.G., Schwartz J., Kahn A.* Metal-dependent charge transport and chemical interaction at interface between 3,4,8,10-perylenetetracarboxylicbismidazole and gold, silver and magnesium. — Organic Electronics, 2000, **1**, 5.
104. *Greczynski G., Kugler T., Salanek W.R.* Photoelectron spectroscopy study of the energy level alignment at polymer/electrode interface in light emitting devices. — Current Appl. Phys., 2001, **1**, 98.
105. *Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* Поверхностные состояния на границе наночастица-полимерная матрица. — Письма в ЖТФ, 2004, **3**, № 8, 40.
106. *Takai Y., Kurachi A., Mizutani T. Ieda M., Seki K., Inokushi H.* Photoconduction and vacuum ultraviolet photoelectron spectroscope of poly(p-xylylene). — J. Phys. D., 1982, **15**, 917.
107. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
108. *Mizutani T., Takai Y., Osawa T., Ieda M.* Barrier heights and surface states of metal-polymer (PET) contacts. — J. Phys. D, 1976, **9**, 2253.
109. *Takai Y., Ishii K., Mizutani T., Ieda M.* Photoinjection of holes into poly(2-chloro-p-xylylene). — J. Phys. D, 1979, **12**, 601.

ГЛАВА 6

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИТНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ ПОД ВЛИЯНИЕМ НАНОМАСШТАБНОГО СТРУКТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), открытые в 1986 г., представляют большой научный и практический интерес, прежде всего из-за способности проявлять сверхпроводящие свойства до существенно более высоких температур (T_c) по сравнению с характерными для классических сверхпроводников (известных до 1986 г.). Для последних величина T_c не превышала 30 K, в то время как рекорд ВТСП 2015 г. для температуры перехода в сверхпроводящее состояние составил 203 K [1].

Однако ВТСП обладают еще одним уникальным свойством: оказалось, что при температурах, превышающих T_c, они находятся в необычном для физики конденсированных сред состоянии. Это состояние не является металлическим (которое можно было ожидать, ориентируясь на свойства классических сверхпроводников). Его отличительной чертой является сильное падение (но не до нуля) плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, и потому оно называется псевдощелевым. Данная особенность проявляется в аномальном (псевдощелевом) поведении многих физических характеристик ВТСП [2, 3].

На фазовой диаграмме T–p для купратных ВТСП (рис. 6.1) псевдощелевой режим реализуется в достаточно большой области ниже температуры T^*. Он усиливается при понижении уровня зарядового допирования p (и, соответственно, при усилении антиферромагнитных флуктуаций спинов Cu^{2+}), но практически исчезает при значениях p, слегка превышающих оптимальный уровень допирования $p_{опт}$, при котором T_c достигает максимальной величины.

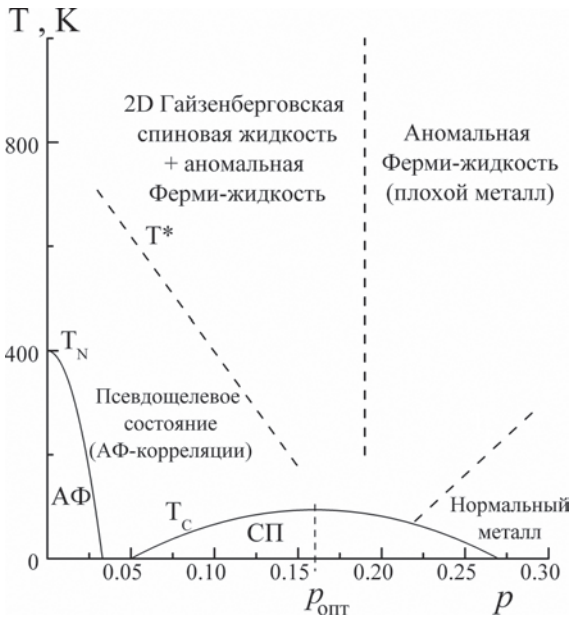


Рис. 6.1. Схематический вид фазовой диаграммы купратных ВТСП.
T — температура; p — уровень допирования носителями заряда сверхпроводящих плоскостей CuO_2 (для $YBa_2Cu_3O_y$ — определяется количеством кислорода y и степенью его упорядочения); СП — область сверхпроводящего состояния; T_c — температура перехода в сверхпроводящее состояние; АФ — область дальнего антиферромагнитного упорядочения ионов Cu^{2+}; T_N — температура Нееля; T^* — температура, ниже которой фиксируется подавление плотности состояний вблизи уровня Ферми

Большинство исследователей полагает, что причина образования псевдощели обусловлена взаимодействием «блуждающих» электронов с антиферромагнитными флуктуациями. Однако общепринятого представления относительно природы псевдощели пока не существует. Этот вопрос, а также другой, направленный на выяснение роли псевдощели: является ли она «другом или врагом сверхпроводимости» [4], активно обсуждается в литературе.

Между тем, как отмечено в [2], понятие псевдощели было впервые сформулировано Моттом в качественной теории неупорядоченных полупроводников [5] и псевдощель по Мотту — это «область пониженной плотности электронных состояний в интервале энергий, соответствующих запрещенной зоне идеального кристалла, и представляет собой „воспоминание“ об этой зоне, сохраняющееся и при сильном разупорядочении».

Заметим, что мелкомасштабная неоднородность разного типа (зарядовая, спиновая и структурная) также является неотъемлемым свойством любого

образца купратного ВТСП и, как известно, влияет на его физические свойства. Однако роль структурной неоднородности, задаваемой как спецификой синтеза, так и сложным кристаллическим строением, в системах с псевдощелью исследована слабо. Причиной этого является трудность практической реализации регулируемого и контролируемого структурного разупорядочения. В то же время в ряде работ (см., например, [2, 6]) отмечено, что решение этого вопроса и проведение исследований физических свойств в зависимости от степени структурного разупорядочения может оказаться весьма информативным методом изучения фундаментальных проблем ВТСП, в частности природы псевдощелевого состояния.

В данной главе проведен анализ результатов исследования магнитных и термодинамических свойств, а также комплексного структурного исследования (с использованием рентгеновского, мессбауэровского и нейтронно-дифракционного методов) мелкокристаллических образцов ВТСП состава $YBa_2Cu_3O_y$ ($y = y_{опт} \approx 6.93$) с различными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ в диапазоне 0.35÷2 мкм. Показано, что для таких объектов оказывается возможным стабилизировать состояния с неполным атомным упорядочением. Вследствие этого серия образцов $YBa_2Cu_3O_y$ с одинаковым значением кислородного индекса y, но с различными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ (в указанном диапазоне) становится подходящим объектом для исследования роли структурной неоднородности в образовании псевдощелевого режима в купратных ВТСП.

В главе обсуждаются возможные причины обнаруженного аномального поведения физических свойств в оптимально допированных образцах при уменьшении средних размеров кристаллитов до субмикронных значений, при том что характер ряда обнаруженных аномалий соответствовал псевдощелевым, наблюдающимся обычно лишь в слабо допированных образцах при $p < p_{опт}$. Одна из таких причин оказалась обусловленой соизмеримостью линейных размеров кристаллитов с лондоновской глубиной проникновения магнитного поля λ и поэтому не могла быть связанной с псевдощелевой особенностью, а другая, наоборот, — оказалась обусловленной существованием в субмикронных кристаллитах ВТСП структурных наномасштабных дефектов особого типа (несвойственных крупнокристаллическим образцам того же соединения) и могла рассматриваться как потенциальный источник псевдощелевых аномалий.

По результатам проведенного рассмотрения показано, что наномасштабная структурная неоднородность даже при оптимальных для сверхпроводимости значениях кислородного индекса $y = y_{опт}$ и температуры сверхпроводящего перехода $T_c \approx 92$ K приводит к изменению фундаментальных сверхпроводящих параметров (лондоновской глубины проникновения магнитного

поля и длины когерентности). Такое изменение сопровождается увеличением ширины псевдощели в электронном спектре данного соединения и значительным подавлением плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Именно это и способствует усилению аномального (псевдощелевого) поведения магнитных и термодинамических свойств.

6.1. Особенности синтеза мелкокристаллических образцов ВТСП

Как показано в работах [7, 8], синтез мелкокристаллических образцов иттрий-бариевого купрата состава $YBa_2Cu_3O_y$ с необходимостью происходит в неравновесных условиях, связанных с высокоскоростным режимом формирования структуры и с пониженными температурами отжига $T_{отж}$. Микроструктура полученных образцов во многом зависит от степени активации смеси исходных компонентов и ее реакционной способности. Полученные результаты свидетельствовали, что механохимическая обработка исходных реактивов является одним из наиболее эффективных методов создания сильно неравновесных условий [7—9]. При помещении такой смеси в разогретую печь кристаллизация орторомбической структуры иттрий-бариевого купрата (рис. 6.2) происходит за времена, гораздо меньшие 1 часа. При этом отсутствуют стадии образования промежуточных продуктов реакции, что способствует химической чистоте конечного соединения.

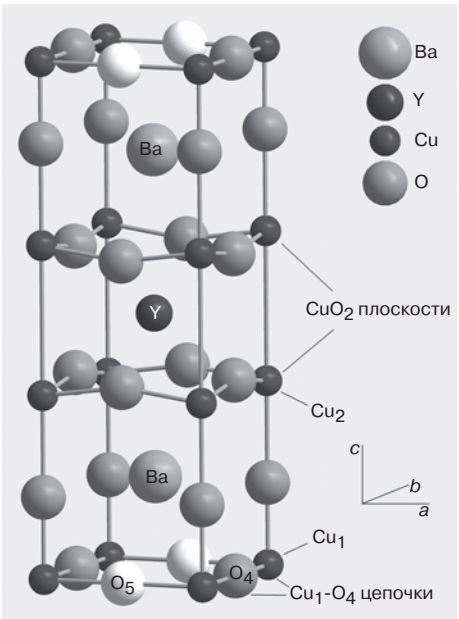


Рис. 6.2. Кристаллическая структура $YBa_2Cu_3O_y$: CuO_2 — сверхпроводящие плоскости. Cu_1-O_4 — медь-кислородные цепочки в базисных плоскостях. O_5 — кислородные позиции (в идеале — пустые, в реальных крупнокристаллических образцах — слабо заселенные)

Орторомбическое искажение кристаллической решетки (величина которого обычно коррелирует с величиной T_c и проявляется в различии параметров a (Cu_1-O_5-Cu_1) и b (Cu_1-O_4-Cu_1)) надежно фиксируется уже при минимальных временах от-

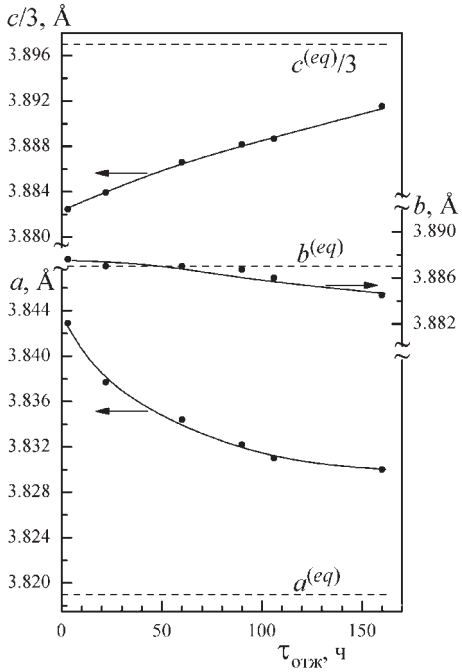


Рис. 6.3. Эволюция параметров *a*, *b*, *c* элементарной ячейки на начальном этапе формирования кристаллической структуры $YBa_2Cu_3O_y$ при $T_{отж} = 840$ °C.
Точки — эксперимент. Пунктирные линии — равновесные значения решеточных параметров по данным [10]. Сплошные кривые — для удобства восприятия

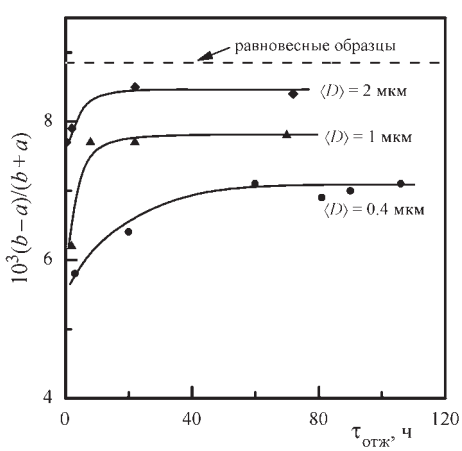


Рис. 6.4. Зависимость степени орторомбического искажения от времени отжига ($\tau_{отж}$) при различных температурах отжига ($T_{отж}$): (•) — 840 °C; (▲) — 900 °C; (♦) — 930 °C. Приведены значения $\langle D \rangle$, соответствующие данным $T_{отж}$

жига $\tau_{отж}$ (рис. 6.3). Выявленная эволюция решеточных параметров на начальной стадии синтеза [9] обнаруживает также четкую корреляцию между их значениями и временем $\tau_{отж}$: при увеличении $\tau_{отж}$ решеточные параметры *a* и *c* приближаются к своим равновесным значениям (см. на рис. 6.3 пунктирные линии), однако продолжают отличаться от них.

Высокоскоростной режим формирования кристаллической структуры требует проведения дополнительной длительной высокотемпературной обработки с целью отжига неравновесных дефектов и достижения необходимой степени упорядочения катионов. Однако полностью достичь этой цели, не повышая температуру отжига, не удается. Как следует из рис 6.4, при температуре отжига $T_{отж} \leqslant 930$ °C стабилизируются квазиравновесные состояния с неполным атомным упорядочением.

Чем ниже температура $T_{отж}$, при которой происходит формирование структуры, тем меньшие размеры кристаллитов $\langle D \rangle$ возможно реализовать и тем меньшую степень катионного упорядочения следует ожидать, поскольку именно $T_{отж}$ является основным параметром твердотельного

диффузионного процесса, в ходе которого происходит упорядочение катионов. Таким образом, изменяя условия высокотемпературной обработки, можно контролировать и стабилизировать не только средние размеры кристаллитов $\langle D \rangle$, но и степень катионного упорядочения в системе $YBa_2Cu_3O_y$, которые оказываются связанными друг с другом.

6.2. Особенности кристаллической структуры мелкокристаллических образцов $YBa_2Cu_3O_y$

Исследования показали, что неполное атомное упорядочение существенно изменяет многие характеристики системы. Так, в мелкокристаллических образцах $YBa_2Cu_3O_y$ не соблюдаются установленные ранее для равновесных образцов [10] соотношения между параметрами элементарной ячейки, величинами T_c и кислородным индексом y. В мессбауэровских спектрах при уменьшении $\langle D \rangle$ наблюдается существенное перераспределение интенсивности различных компонент по сравнению со спектром для крупнокристаллических образцов (рис. 6.5) [11, 12]. Анализ изменений их интенсивностей показал, что при уменьшении размеров кристаллитов существенно увеличивается степень заселения позиций O_5 (см. рис. 6.2), которые в идеале должны быть пустыми. Это свидетельствовало об увеличении кислородного содержания в базисных плоскостях Cu_1-O_4-O_5.

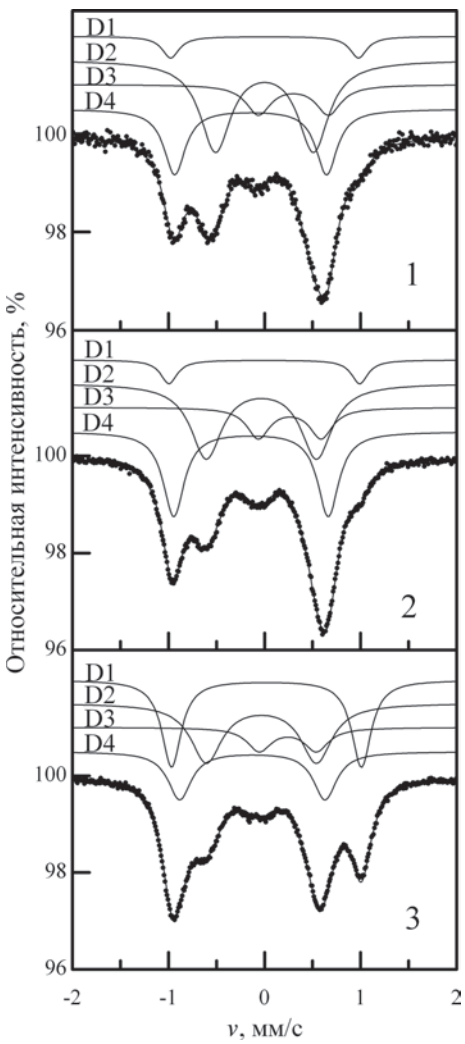


Рис. 6.5. Мессбауэровские спектры (при $T = 293$ K) образцов $YBa_2Cu_{2.985}{}^{57}Fe_{0.015}O_{6.93}$, отличающихся средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$: 1 — 0.4 мкм; 2 — 1 мкм; 3 — 2 мкм. D1, D2, D3, D4 — компоненты спектра

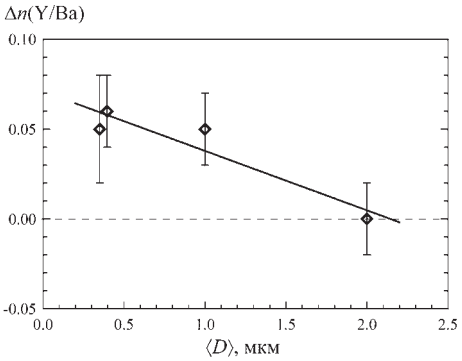


Рис. 6.6. Заполнение атомами Y позиций атомов Ba (и наоборот) как функция среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$

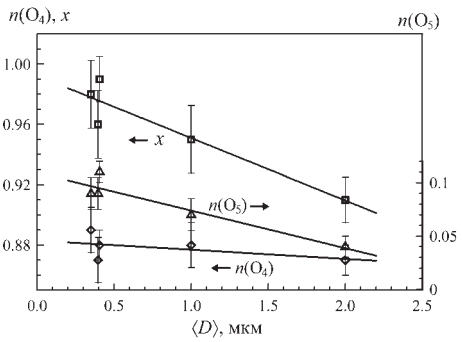


Рис. 6.7. Заселенности позиций O4 (левая шкала), O_5 (правая шкала) и их сумма $x = n(O_4) + n(O_5)$ как функция среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$

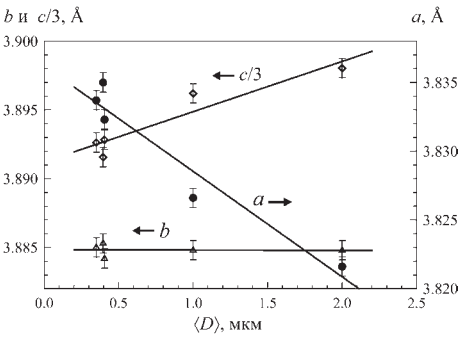


Рис. 6.8. Параметры элементарной ячейки a, b и c как функции среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$

Систематическое нейтронно-дифракционное исследование атомной структуры мелкокристаллических образцов $YBa_2Cu_3O_y$ [13] позволило конкретизировать вид структурных дефектов и их количество. Было обнаружено, что уменьшение средних размеров кристаллитов до микронных и субмикронных значений приводит к образованию в них структурных дефектов особого типа, не свойственных крупнокристаллическим образцам того же соединения. Главной особенностью таких дефектов является антиструктурное иновалентное взаимозамещение катионов Y^{3+} и Ba^{2+} в части элементарных ячеек, сопровождающееся соответствующими изменениями в положениях атомов кислорода (рис. 6.6 и 6.7).

Именно такой вид атомного перераспределения, степень которого увеличивается при уменьшении $\langle D \rangle$, приводит к изменению решеточных параметров и их необычному соотношению (рис. 6.8).

Для образца с $\langle D \rangle = 2$ мкм взаимозамещение катионов Y^{3+} и Ba^{2+} практически не фиксируется (его можно считать структурно однородным) (рис. 6.6). Но при уменьшении средних размеров кристаллитов до значений $\langle D \rangle = 0.4$ мкм количество таких дефектов возрастает до 5—6 %. Нетрудно показать, что наличие такого количества дефектных ячеек в единице объема вещества означает существование наномасштабной

структурной неоднородности в кристаллитах субмикронных размеров. При указанной плотности (если принять их распределение в пространстве однородным) дефектные элементарные ячейки оказываются разделенными друг от друга всего одной-двумя правильными элементарными ячейками. Таким образом, вещество в образцах с субмикронными размерами кристаллитов оказывается наноструктурированным на масштабе, характерном для всех видов неоднородностей (зарядовой, спиновой и структурной) и свойственном глубоко недодопированным ($p < p_{опт}$) образцам с сильными псевдощелевыми аномалиями. Эти виды неоднородностей обычно одновременно появляются и также одновременно исчезают при изменении уровня дырочного допирования. На примере серии мелкокристаллических образцов $YBa_2Cu_3O_y$ впервые представилась уникальная возможность раздельного изучения характерных особенностей ВТСП и проверки гипотезы, что именно структурная наномасштабная неоднородность является причиной, порождающей необычный псевдощелевой режим в ВТСП.

Этому в немалой степени способствовала обнаруженная нейтронно-дифракционными исследованиями особенность, состоящая в том, что заселенность цепочечных позиций O_4 оказывается постоянной величиной при изменении $\langle D \rangle$ (рис. 6.7). Иными словами, данный вид разупорядочения практически не влияет на степень заполнения кислородом цепочек Cu_1-O_4 (см. рис. 6.2), которая, как известно, является главным фактором, определяющим уровень допирования сверхпроводящих плоскостей CuO_2 носителями заряда и, соответственно, величину T_c.

Таким образом, несмотря на наличие достаточно сильного структурного разупорядочения в мелкокристаллических образцах, высокие значения T_c должны сохраняться. Действительно, как показывают температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ в переменных полях малой амплитуды (см. рис. 6.9а), температуры появления диамагнитного сигнала являются практически одинаковыми для образцов с разными значениями $\langle D \rangle$ (более подробно о величине T_c см. ниже).

6.3. Магнитные размерные эффекты

Магнитные свойства мелкокристаллических высокотемпературных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_y$ при $T < T_c$ так же, как и структурные, как правило, заметно отличаются от свойств крупнокристаллических образцов того же состава и с теми же значениями температур сверхпроводящего перехода T_c [14—17]. При этом степень отличия коррелирует с уменьшением средних размеров

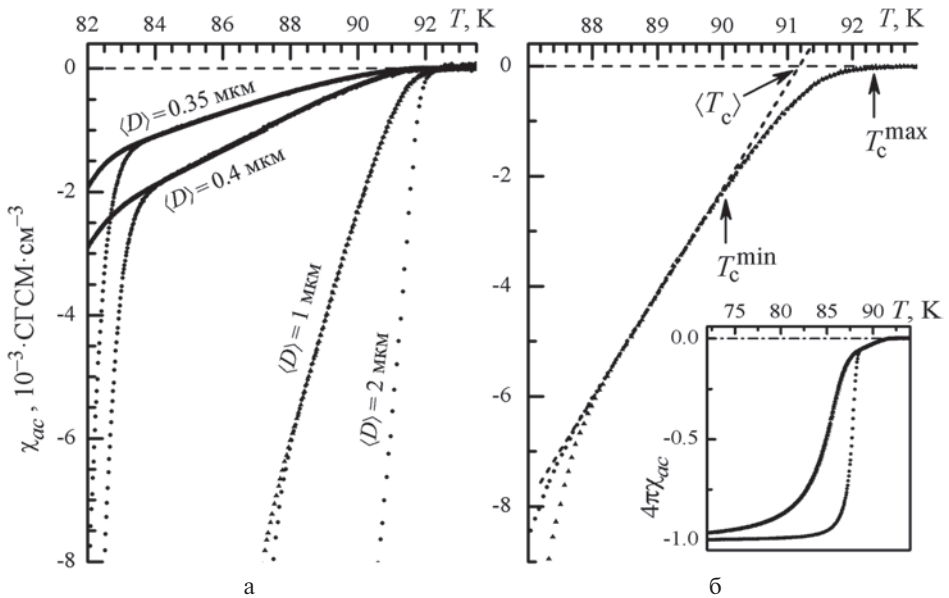


Рис. 6.9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi_{ac}(T)$ в переменном магнитном поле с амплитудой $h = 0.1$ Э (кружки) и 3 Э (треугольники); а — для образцов $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ с разными средними размерами кристаллитов $\langle D\rangle$; б — для образца $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ с $\langle D\rangle = 1$ мкм вблизи T_c (основная панель) и в более широком диапазоне температур 72—94 K (на вставке)

кристаллитов $\langle D\rangle$, остающихся в диапазоне макроскопических значений $0.3 < \langle D\rangle < 2$ мкм.

Так, из рис. 6.9а следует, что для образцов с разными значениями $\langle D\rangle$ температурные зависимости $\chi_{ac}(T)$ оказываются различными. Одна из причин этого различия связана с соизмеримостью средних размеров кристаллитов с лондоновской глубиной проникновения магнитного поля λ.

Вблизи T_c реализуется область температур, в которой величина диамагнитного сигнала не соответствует полной экранировке образца сверхпроводящими токами и не зависит от амплитуды переменного поля [8, 11, 13]. В этой области температур экранирующие токи протекают по поверхности отдельных кристаллитов, а перколяционные токи по «слабым звеньям» еще отсутствуют (они появляются при более низких температурах). В этом случае экранируемая область эквивалентна объему кристаллитов. Для однородного сверхпроводящего состояния (т. е. когда все кристаллиты или вся экранируемая область имеют одну и ту же величину T_c) зависимость $\chi_{ac}(T)$ является линейной вблизи T_c, а ее наклон определяется соотношением размера кристаллитов и

лондоновской глубины проникновения магнитного поля λ_{ab} при $T = 0$ K [8, 13]:

$$\mathrm{tg}\alpha = \frac{d(\chi_{ac})}{dT} = \frac{1}{4\pi}\frac{n}{24T_c}\left(\frac{2}{\gamma}+1\right)\left(\frac{D_{\text{эф}}}{2\lambda_{ab}(0)}\right)^2, \qquad (1)$$

где $D_{\text{эф}}$ — эффективный размер, учитывающий распределение кристаллитов по размерам в реальных образцах; γ — параметр анизотропии; n — показатель степени в выражении для температурной зависимости λ.

Для практических целей удобно использовать упрощенное выражение:

$$\langle D\rangle\,[\text{мкм}] \cong 25\left(\frac{d(\chi_{ac})}{dT}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad (2)$$

которое позволяет связать экспериментально наблюдающийся наклон зависимостей $\chi_{ac}(T)$ со средними размерами кристаллитов. Величина множителя в соотношении (2) выбиралась исходя из наилучшего соответствия между значениями $\langle D\rangle$, рассчитанными по формуле (2) и полученными с помощью электронной микроскопии.

Заметим, что прецизионные измерения $\chi_{ac}(T)$, представленные на рис. 6.9б, демонстрируют еще одну особенность мелкокристаллических образцов, связанную с проблемой неоднозначности в определении T_c. Как отмечалось выше, из рис. 6.9а следует, что температуры появления диамагнитного сигнала $T_c^{\max} \approx 92$ K являются практически одинаковыми для образцов с разными $\langle D\rangle$. Но эти значения заметно превышают температуры $T_c^{\min}$ начала линейных участков $\chi_{ac}(T)$. Это указывает на неоднородность сверхпроводящего состояния в мелкокристаллических образцах. Диапазон возможных значений T_c ($\Delta T = T_c^{\max} - T_c^{\min}$) увеличивается при уменьшении $\langle D\rangle$. Для характеристики исследованных образцов обычно используются средние значения $\langle T_c\rangle$, получаемые путем экстраполяции линейного участка $\chi_{ac}(T)$ к нулевому значению χ_{ac} (см. рис. 6.9б).

Следует отметить, что если изменение температурных зависимостей $\chi_{ac}(T)$ при изменении $\langle D\rangle$ представляет собой типичный размерный эффект (связанный с соизмеримостью линейных размеров кристаллитов с лондоновской глубиной проникновения магнитного поля λ), то неоднородность сверхпроводящего состояния обусловлена другой причиной, связанной, по всей видимости, со структурной неоднородностью образцов.

Аналогичное сочетание двух эффектов различной природы проявляется еще более заметно в зависимостях намагниченности от магнитного поля $M(H)$. Магнитные гистерезисы, характерные для сверхпроводящего состо-

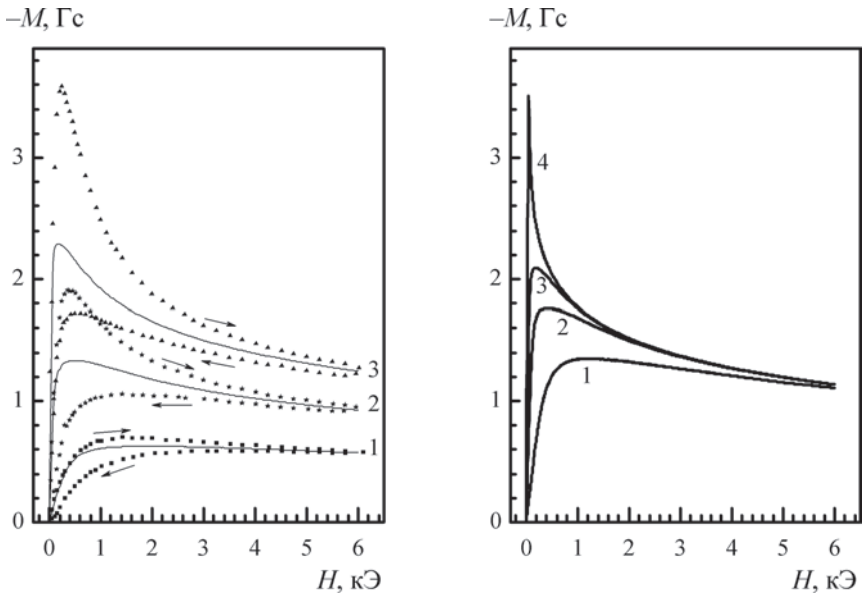


Рис. 6.10. Зависимости намагниченности M от магнитного поля H: а — экспериментальные результаты при $T = 0.9T_c = 82$ K для образцов $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ с различными $\langle D \rangle = 0.4$ мкм (1), 1 мкм (2), 2 мкм (3). Сплошные линии — средние линии гистерезисов, соответствующие термодинамическим кривым $M(H)$; б — результаты расчетов термодинамических кривых $M(H)$ для сверхпроводников 2-го рода с разными линейными размерами D: 0.4 мкм (1), 1 мкм (2), 2 мкм (3), 20 мкм (4) (в расчетах заложены значения $\lambda = 0.3$ мкм и $\xi = 44$ Å, характерные для крупнокристаллических равновесных образцов при $T = 82$ K)

яния и измеренные при одной и той же температуре $T = 82$ K для образцов с различными значениями $\langle D \rangle$, заметно отличаются как по величине намагниченности M в данном магнитном поле H, так и по виду кривых (рис. 6.10а). Анализ показал, что для объяснения наблюдающихся различий оказывается недостаточно одной причины, обусловленной соизмеримостью линейных размеров кристаллитов с лондоновской глубиной проникновения магнитного поля λ. (Значения λ для данного соединения при $T = 82$ K также лежат в субмикронном диапазоне.)

Такой вывод следует из сравнения экспериментальных данных с расчетными, представленными на рис. 6.10б. Расчеты полевых зависимостей равновесной намагниченности для четырех различных значений $\langle D \rangle$ выполнены в рамках лондоновской модели с учетом размерного эффекта [14—16]. В обла-

сти малых полей $H \sim H_{c1}$ (где H_{c1} — первое критическое поле) расчетные зависимости $M(H)$, так же как и экспериментальные, заметно изменяются при изменении $\langle D \rangle$ (рис. 6.10б). В случае $D \sim \lambda$ становится существенным взаимодействие вихрей с поверхностью, магнитное поле вихря искажается, изменяются условия энергетического баланса [14—16]. Все это (с учетом распределения кристаллитов по размерам, имеющим место в реальных образцах) лежит в основе различий в поведении кривых $M(H)$ (рис. 6.10б) и хорошо объясняет изменения экспериментальных зависимостей $M(H)$, но только в области малых полей. Тот факт, что экспериментальные зависимости $M(H)$ для образцов с разными значениями $\langle D \rangle$ оказываются различными и в полях $H \gg H_{c1}$, в которых расчетные зависимости $M(H)$ совпадают друг с другом, свидетельствует о существовании дополнительной причины, влияющей на величину намагниченности.

Такой причиной может быть наномасштабная структурная неоднородность, которая была выявлена в нейтронно-дифракционных исследованиях. Масштаб области структурной однородности (~10 Å) в образцах с субмикронными размерами кристаллитов оказывается соизмерим с характеристическим параметром вещества — длиной когерентности ξ, существенно меньшим лондоновской глубины проникновения магнитного поля λ. В связи с этим параметры ξ и λ могут изменяться по величине при уменьшении размеров кристаллитов. В этом случае можно ожидать изменения намагниченности M, величина которой в полях $H \gg H_{c1}$ является функцией этих параметров.

Предположение о возможных различных значениях характеристических сверхпроводящих параметров в образцах с разными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ подтверждают и температурные зависимости $M(T)$, измеренные в магнитном поле $H = 5$ кЭ (рис. 6.11), которые также оказываются различными, несмотря на одинаковые значения y и T_c.

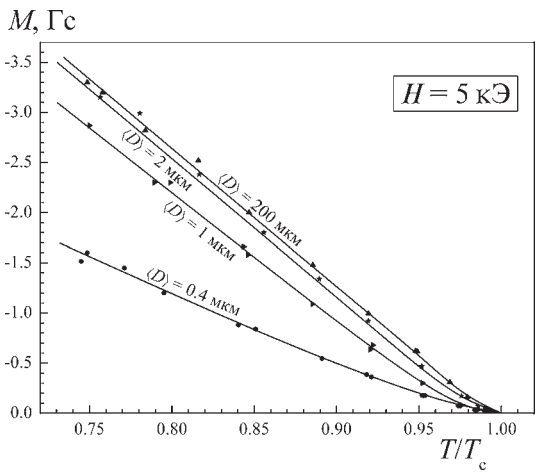


Рис. 6.11. Температурная зависимость намагниченности, измеренной в магнитном поле $H = 5$ кЭ для образцов $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ с разными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$

Представляло интерес получить информацию на количественном уровне о конкретных значениях параметров λ и ξ,

а также о параметре Гинзбурга-Ландау $\varkappa = \lambda/\xi$ для серии образцов с разными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ и разной степенью структурного разупорядочения. Но еще больший интерес представлял другой вопрос: связаны ли ожидаемые изменения параметров λ и ξ с изменением именно плотности состояний $N(0)$ вблизи уровня Ферми? (Возможна и альтернативная причина изменения сверхпроводящих параметров вблизи T_c, обусловленная изменениями температурных зависимостей $\lambda(T)$ и $\xi(T)$, а не величины $N(0)$.) Только при положительном ответе на этот вопрос можно говорить о влиянии структурного разупорядочения на образование псевдощелевого режима в купратных ВТСП, который, как уже отмечалось выше, характеризуется подавлением $N(0)$. Именно такая задача решалась в работе [17], в которой измерения намагниченности были распространены на области сильных магнитных полей и низких температур.

6.4. Усиление псевдощелевых аномалий под влиянием наномасштабного структурного разупорядочения в $YBa_2Cu_3O_{6.93}$

В работе [17] экспериментально исследованы намагниченность $M(H)$ в области магнитных полей ($0 \leqslant H \leqslant 90$ кЭ) в сверхпроводящем состоянии ($2\ \text{K} \leqslant T < T_c$), статическая магнитная восприимчивость $\chi(T)$ в нормальном состоянии ($T_c \leqslant T \leqslant 400$ K), а также теплоемкость $C(T)$ вблизи температур сверхпроводящего перехода T_c для серии из трех мелкокристаллических образцов $YBa_2Cu_3O_y$. Эти образцы имели близкие к оптимальным значения $y = (6.93 \pm 0.03)$ и $T_c = (91.5 \pm 0.5)$K, но отличались лишь степенью наномасштабной структурной неоднородности.

Детали эксперимента

Мелкокристаллические однофазные образцы $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ были приготовлены по оригинальной методике из механоактивированной смеси исходных компонентов Y_2O_3, BaO_2 и CuO [8]. Различная степень дефектности кристаллической структуры (т. е. различное количество дефектных элементарных ячеек от 0 до 6 %) и, соответственно, различные средние размеры кристаллитов $\langle D \rangle$ были реализованы при использовании разных температур отжигов $T_{отж}$ (табл. 6.1). Информация о $\langle D \rangle$ и дисперсии по размерам ($\sigma = 0.25\langle D \rangle$) получена по данным сканирующей электронной микроскопии. Значения кислородного индекса y определяли методом йодометрического титрования, а величины $\langle T_c \rangle$ и ΔT_c (диапазон неоднородности по T_c) — из измерений $\chi_{ac}(T)$ в слабых переменных полях (см. табл. 6.1).

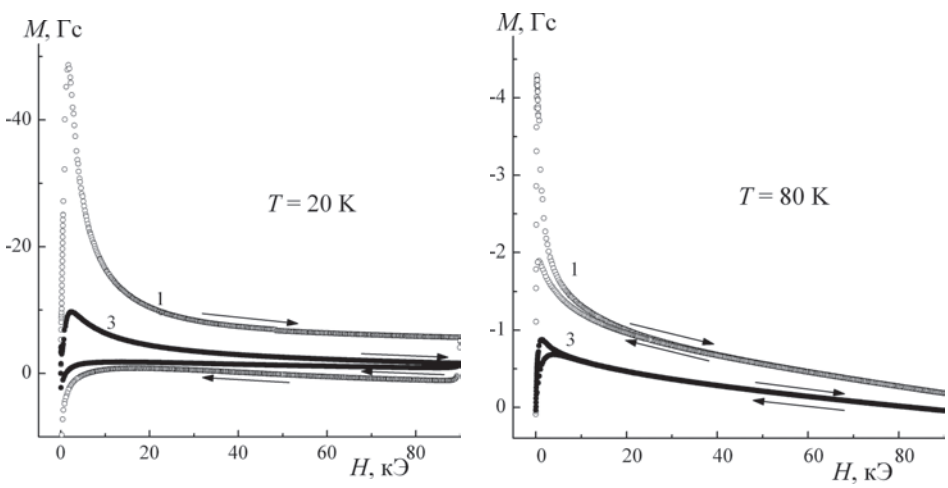
Таблица 6.1. Характеристики исследуемых образцов $YBa_2Cu_3O_y$

Обр. №	$T_{отж}$, °C	$\langle D\rangle$, мкм	y	$\langle T_c\rangle$, К	ΔT_c, К	$\lambda_{ab}(0)$, мкм	$\varkappa_c$	$\xi_{ab}(0)$, Å	$\Delta C/T_c$, мДж/гК^2	$(\partial H_c/\partial T)^2$, (Э/К)^2	E_g, К	$10^6\mu_B^2N_0$, СГСМ·см$^{-3}$
1	930	2	6.95	91.65	0.7	0.135	65	21	0.053	39100	12.4	2.74
2	900	1	6.92	91.36	2.3	0.144	67	21.5	0.045	30600	70.7	2.66
3	840	0.4	6.92	91.05	3	0.164	70	23.5	0.02	15400	132.4	2.63

Информация о лондоновской глубине проникновения магнитного поля $\lambda(T)$, параметре Гинзбурга-Ландау $\varkappa$ и термодинамическом критическом поле $H_c(T)$ получена из анализа зависимостей намагниченности $M(H,T)$. Измерения $M(H,T)$ в области температур от 2 до 88 К и магнитных полей до 90 кЭ, а также теплоемкости $C(T)$ вблизи T_c проводились на установке PPMS фирмы Quantum Design. Статическую магнитную восприимчивость $\chi(T)$ в области температур $T_c < T < 400$ К определяли из наклона линейных полевых зависимостей намагниченности в диапазоне (0 ÷ 6) кЭ, измеренной методом «Весов Фарадея» на установке фирмы Oxford Instruments.

Результаты и обсуждение

На рис. 6.12 (для примера) представлены результаты измерения намагниченности $M(H)$ при температурах 20 К и 80 К для образцов № 1 и № 3. Важно отметить, что размахи экспериментальных гистерезисов $M(H)$ (которые обычно обусловлены влиянием пиннинга вихрей магнитного потока) оказались су-



а б

Рис. 6.12. Экспериментальные гистерезисы $M(H)$ для образцов $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ с разными средними размерами кристаллитов $\langle D\rangle$ = 2 мкм (образец № 1) и 0.4 мкм (образец № 3) при температурах 20 К (а) и 80 К (б)

щественно меньшими, по сравнению с теми, которые, как правило, реализуются для монокристаллов и крупнокристаллических образцов. Это способствовало более точному определению средней линии гистерезисов. Кроме того, размахи гистерезисов в большом диапазоне полей почти не меняются с увеличением поля. Отсюда следует, что критический ток практически не зависит от поля (т. е. применима модель Бина) и можно использовать среднюю линию гистерезисов в качестве термодинамической кривой $M^{eq}(H)$. Это позволило из анализа зависимостей $M^{eq}(H)$ получить информацию о величинах $\lambda(T)$ и $\varkappa$, поскольку зависимости $M^{eq}(H)$ являются функциями именно этих параметров.

Проблема точности теоретического описания полевых зависимостей равновесной намагниченности $M^{eq}(H)$ для сверхпроводников II рода обсуждалась в ряде работ (см., например, [18—20]). Впервые вопрос о «количественной некорректности» лондоновского приближения был поднят авторами работы [18]. Ими же обстоятельно решалась проблема учета эффекта подавления параметра порядка в сердцевинах вихрей. Позже в [19] была применена разновидность вариационного метода, позволяющая самосогласованным образом найти зависимость $M^{eq}(H)$, учитывая при этом и подавление параметра порядка до нуля в центрах вихрей, и зависимость параметра порядка от магнитного поля. Формула для $M^{eq}(H)$ в области полей $H_{c1} < H < H_{c2}$ [19] была использована в дальнейшем для анализа экспериментальных зависимостей $M(H,T)$ [17].

Для мелкокристаллических образцов № 2 и № 3 потребовался дополнительный учет размерного фактора, поскольку размеры их кристаллитов являются соизмеримыми с λ. В этом случае, как уже упоминалось выше, формирование вихревой структуры имеет свою специфику [14—16]. Значительно увеличиваются поля образования вихрей, что приводит к смещению положения максимума $M(H)$. В области малых полей $H < H_{c1}$ средняя индукция, обусловленная мейсснеровскими токами, имеет вполне конечную и сравнительно немалую величину. Это приводит к существенному уменьшению наклона начального участка $M(H)$ по сравнению с величиной $-1/4\pi$. В [16] приведена формула для обратимой $M^{eq}(H)$ при $\langle D \rangle \sim \lambda$, которая может быть вычислена в случае, если известны число вихрей и их равновесные координаты. Такая задача решается путем минимизации свободной энергии Гиббса по числу и координатам вихрей. Выражение для энергии Гиббса с учетом взаимодействия вихрей с поверхностью (с мейсснеровским током и полем изображений, вводимым для удовлетворения граничных условий) приведено в [15]. Полная схема расчетов $M^{eq}(H)$ для поликристаллического образца с учетом распределения кристаллитов по размерам дается в [16].

Необходимо также отметить, что определенные из измерений $M(H)$ для поликристаллических ВТСП значения λ и $\varkappa$ являются эффективными, так как. кристаллиты обладают существенной кристаллографической анизотропией. Однако в случае большой анизотропии $\gamma \geqslant 5$ межслоевыми токами можно пренебречь и тогда величина λ_{eff} определяется главным образом значением λ_{ab}, а отношения $\lambda_{eff}/\lambda_{ab}$ и $\varkappa_{eff}/\varkappa_c$ с точностью до 5 % близки к своим предельным значениям при $\gamma \to \infty$: 1.41 и 1.82 соответственно [21, 22]. Исходя из этого, оказывается возможным получить значения λ_{ab} и $\varkappa_c$ из подгоночных параметров λ_{eff} и $\varkappa_{eff}$.

Процедура подгонки расчетных кривых $M^{eq}(H)$ к экспериментальным $M(H)$ при данной температуре T предполагает три подгоночных параметра: $\varkappa$, λ и χ^{para}, где χ^{para} — парамагнитная восприимчивость паразитного вклада в намагниченность ($M^{para} = \chi^{para} H$). Значение параметра анизотропии $\gamma = 7$ можно считать неизменным. Для повышения однозначности расчетов возможно предпринять дополнительные меры. Так, для образца № 1 с максимальными размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ и который, как отмечалось выше, можно считать структурно однородным параметр $\varkappa$ можно не варьировать, а использовать его среднее значение по литературным данным для крупнокристаллических образцов ($\varkappa = 65$). В то же время для образцов № 2 и № 3 параметр $\varkappa$ необходимо варьировать (поскольку предполагается его изменение для структурно неоднородных образцов), но взамен использовать предварительную оценку величин λ_{eff} по начальному наклону $M(H)$.

На рис. 6.13 представлены для примера результаты подгонок расчетных кривых $M^{eq}(H)$ к средним линиям магнитных гистерезисов для образца № 3 для ряда температур. Видно, что в области более низких температур экспериментальные средние линии лежат выше расчетных кривых, что и должно быть из-за влияния пиннинга вихрей, но видно также, что для образца № 3 влияние пиннинга преодолевается уже при

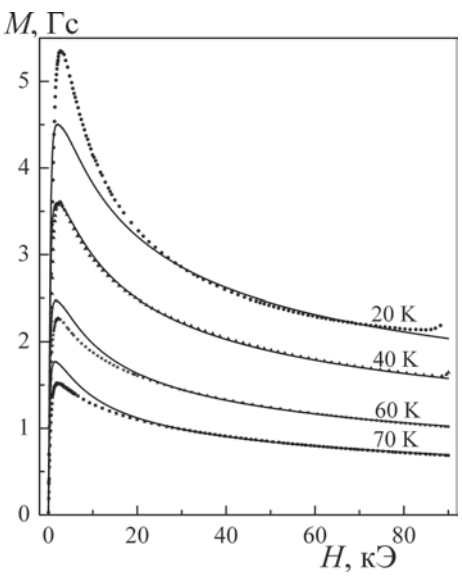


Рис. 6.13. Зависимости намагниченности M от магнитного поля H для образца $YBa_2Cu_3O_{6.92}$ (№ 3) при разных температурах.

Точки — средние линии экспериментальных гистерезисов (с поправкой на парасигнал). Сплошные кривые — расчет

40 K и среднюю линию гистерезиса удается хорошо описать практически во всем диапазоне полей, включая область максимума. При более высоких температурах ($T > 40$ K) было зафиксировано редко наблюдаемое явление, о котором впервые сообщалось в [23, 24]. В случае, когда вклад от пиннинга в намагниченность мелкокристаллических образцов мал, гистерезис $M(H)$ в основном связан с поверхностным барьером для выхода вихрей, в то время как при вводе поля зависимость $M(H)$ оказывается близка к равновесной. Как следует из рис. 6.13, подобные условия реализовались для структурно неоднородного образца № 3 при $T \geqslant 60$ K. В этом случае расчетные кривые для обратимой кривой в области малых полей действительно лежат выше средней линии и более соответствуют верхней ветви гистерезиса.

Проведенные расчеты показали, что значения параметров $\lambda(T)$, $\xi(T)$ и $\varkappa$ для разных образцов, как и ожидалось, оказались различными: все они увеличиваются при увеличении степени наномасштабной структурной неоднородности, т. е. при уменьшении $\langle D \rangle$ (см. табл. 6.1).

На рис. 6.14 представлены температурные зависимости $\lambda_{ab}^{-2}(T)$ — величин, пропорциональных плотности сверхпроводящих носителей n_s [25]:

$$\lambda^{-2} = 4\pi e^2 n_s / mc^2, \tag{3}$$

где e — заряд электрона; m — его масса; c — скорость света.

Видно, что эти зависимости различаются для разных образцов, но при $T < T_c/2$ все они являются линейными, что согласуется с d-симметрией параметра порядка [26—28]. Однако вблизи T_c наклоны $\partial\lambda_{ab}^{-2}(T)/\partial T$ практически точно соответствуют выражению Горькова для чистого s-сверхпроводника (см. сплошные линии вблизи T_c) [25]:

$$\lambda_p = \frac{\lambda(0)}{\sqrt{2}}\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2}. \tag{4}$$

Наблюдающиеся различия этих наклонов обусловлены лишь различными значениями λ_{ab}^{-2} ($T = 0$) для данных образцов. Из вставки «а» к рис. 6.14 следует, что данная особенность свойственна и крупнокристаллическим образцам, а значения $\lambda_{ab}^{-2}(0)/\lambda_{ab}^{-2}(T)$ для образца № 1 хорошо соответствуют литературным данным [26—28].

Как известно, величина $\lambda_{ab}^{-2}(0)$ определяется плотностью состояний $N(0)$ вблизи уровня Ферми [25]:

$$\lambda^{-2}(0) = \frac{8\pi e^2 v_F^2 N(0)}{3c^2}, \tag{5}$$

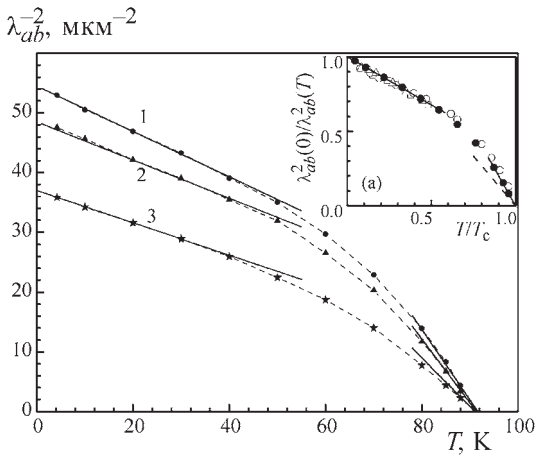


Рис. 6.14. Зависимость λ_{ab}^{-2} от температуры для образцов $YBa_2Cu_3O_y$ ($y \approx 6.93$). Цифры соответствуют номеру образцов (см. табл. 6.1). Точки — результат подгонки расчетных зависимостей $M(H)$ к средним линиям магнитных гистерезисов для разных температур. Штриховая линия проведена для удобства восприятия. Сплошные линии — линейные аппроксимации. На вставке: сравнение зависимости $\lambda_{ab}^2(0)/\lambda_{ab}^2(T)$ для образца № 1 (закрытые кружки) с литературными данными (открытые квадраты — [26], открытые кружки — [27], открытые треугольники — [28]) для крупнокристаллических образцов. Наклон линейной зависимости при $T < T_c/2$ соответствует полученному в [28], отрезок прямой вблизи T_c — чистому *s*-сверхпроводнику [25]

где v_F — скорость электрона на поверхности Ферми. Из полученного нами результата, представленного на рис. 6.14, следует, что увеличение степени структурной неоднородности приводит к уменьшению $\lambda_{ab}^{-2}(0)$. Следовательно, согласно выражению (5) плотность состояний $N(0)$ при этом также уменьшается.

Дополнительное подтверждение этому эффекту получено из результатов измерения теплоемкости $C(T)$. На рис. 6.15 приведены температурные зависимости C/T вблизи T_c. Видно, что скачки, которые испытывает лишь электронный вклад в теплоемкость при переходе в сверхпроводящее состояние, оказываются разными по величине для исследуемых образцов. Величина $\Delta C/T_c$ существенно подавляется при увеличении степени структурной неоднородности. Эффект именно такого типа следует ожидать в случае подавления плотности состояний $N(0)$, поскольку [29]:

$$\frac{\Delta C}{T_c} = 9.4 k_B^2 N(0). \qquad (6)$$

Следует отметить, что согласно формуле Рутгерса величины скачков, которые испытывает теплоемкость при $T = T_c$, напрямую связаны с наклонами $\partial H_c/\partial T$ [25]:

$$\frac{\Delta C}{T_c} = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)^2_{T_c}. \qquad (7)$$

Здесь H_c — термодинамическое критическое поле:

$$H_c(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\sqrt{2}\cdot\lambda(T)\xi(T)} = \frac{\Phi_0\varkappa}{2\pi\sqrt{2}\cdot\lambda^2(T)}, \qquad (8)$$

где Φ_0 — квант магнитного потока.

Из результатов, приведенных на рис. 6.15, следует, что величина скачка для образца № 1 хорошо соответствует литературным данным (см., например, [30]), а для образца № 3 она оказывается в 2.54 раза меньше. Во столько же раз меньше оказывается и величина $(\partial H_c/\partial T)^2$ вблизи T_c для этих образцов в полном согласии с формулой (7) (см. табл. 6.1 и рис. 6.16).

На рис. 6.17 представлены зависимости статической магнитной восприимчивости $\chi(T)$ нормального состояния, т. е. при $T \geqslant T_c$, анализ которых позволяет получить количественную информацию о ширине

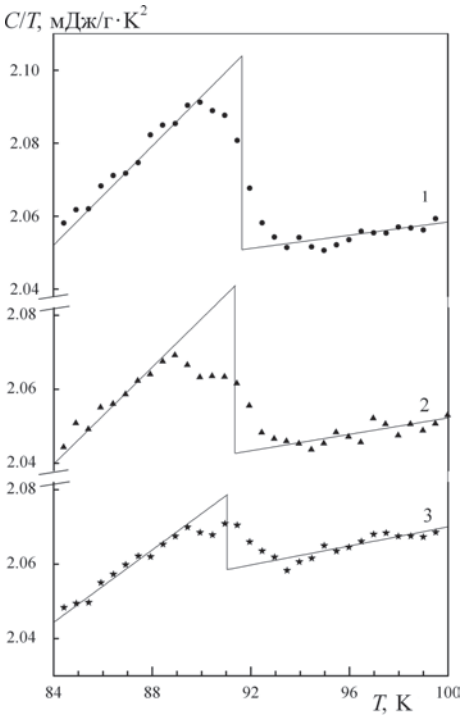


Рис. 6.15. Температурная зависимость теплоемкости C/T.
Точки — эксперимент. Сплошные линии — скачки теплоемкости $\Delta C/T_c$. Цифры — номер образцов

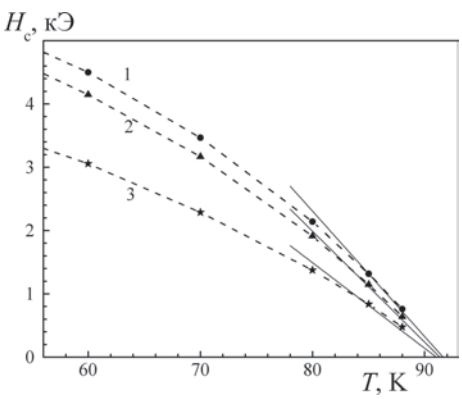


Рис. 6.16. Зависимость термодинамического критического поля H_c от температуры. Сплошные линии соответствуют наклонам $(\partial H_c/\partial T)$ вблизи T_c

псевдощели E_g. Видно, что для образцов, отличающихся лишь степенью структурного разупорядочения, кривые $\chi(T)$ также отличаются друг от друга, несмотря на практически одинаковые значения y и T_c. Величина χ уменьшается при уменьшении T и тем сильнее, чем меньше $\langle D \rangle$. Поведение $\chi(T)$ для исследуемых образцов оказалось почти идентичным поведению кривых $\chi(T)$, представленных в [31] для серии недодопированных образцов $YBa_2Cu_3O_y$ с повышенными значениями E_g.

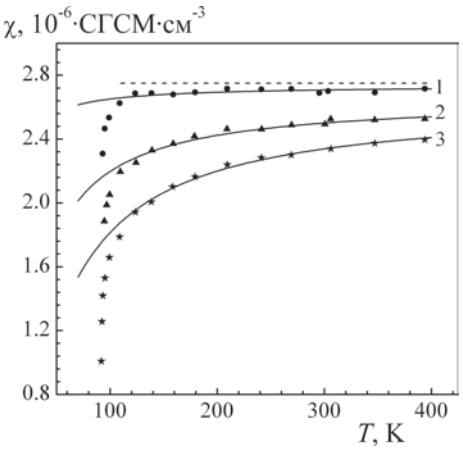


Рис. 6.17. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ при $T \geqslant T_c$. Точки — эксперимент (после вычета паразитного вклада вида $(C/T + \beta/T^2)$). Сплошные кривые — расчет по формулам (9), (10). Цифры соответствуют номеру образцов. Пунктир — $\chi(T)$ для образца $YBa_2Cu_3O_7$ по данным [35]

Интерпретация экспериментальных данных проводится в [31] исключительно в терминах плотности состояний, несмотря на присутствие сильных электронных корреляций в этих соединениях. Анализ опирается на обнаруженное ранее в [32] хорошо выраженное соответствие между поведением $(\chi \cdot T)$ и S, где S — электронная энтропия в нулевом магнитном поле. Оказалось, что отношение $S/(\chi \cdot T)$ близко по величине к отношению Вильсона для свободных носителей: $a_o = \pi^2 k_B^2 / 3\mu_B^2$ [33]. Дополнительную поддержку такому подходу дают температурные зависимости сдвига Найта в ЯМР-экспериментах для недодопированных образцов $YBa_2Cu_3O_y$ [34], а также паулиевский (температурно-независимый) вид $\chi(T)$ для $YBa_2Cu_3O_7$ [35] (см. пунктир на рис. 6.17). Анализ приведенных на рис.6.17 зависимостей $\chi(T)$ также следует подходу, предложенному в [31].

Авторы [31] исходят из того, что χ_{spin} представляет собой тепловое среднее от плотности состояний $N(\varepsilon)$ с энергией ε в энергетическом окне $\sim\varepsilon_F \pm 2k_B T$:

$$\chi_{spin}(T) = \mu_B^2 \left\langle N(\varepsilon) \right\rangle_T. \qquad (9)$$

Для V-образной щели в плотности состояний (см. рис. 6.18), а именно $N(\varepsilon) = N_0$ для $|\varepsilon - \varepsilon_F| > k_B E_g$ и $N(\varepsilon) = N_0 |\varepsilon - \varepsilon_F| / k_B E_g$ при $|\varepsilon - \varepsilon_F| < k_B E_g$ (где E_g — ширина псевдощели в градусах K), χ_{spin} дается выражением (9), где

$$\left\langle N(\varepsilon) \right\rangle_T = N_0 \left[1 - \left(\frac{E_g}{2T} \right)^{-1} \ln \left\{ \cosh \left(\frac{E_g}{2T} \right) \right\} \right]. \qquad (10)$$

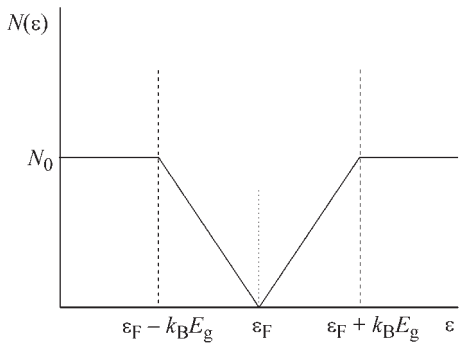


Рис. 6.18. Схематическое изображение псевдощели

Таким образом, температурную зависимость $\chi(T)$ можно описать, задавая два подгоночных параметра N_0 и E_g, где N_0 — значение плотности состояний в отсутствие псевдощели.

На рис. 6.17 сплошными кривыми приведены результаты подгонки уравнений (9), (10) к экспериментальным зависимостям $\chi(T)$. Величины подгоночных параметров N_0 и E_g приведены в табл. 6.1. Видно, что уменьшение $\langle D \rangle$, т. е. увеличение степени наномасштабной структурной неоднородности, приводит к существенному увеличению псевдощели. А уменьшение χ при понижении T представляет собой аномальное псевдощелевое поведение, отражающее подавление плотности состояний в этом процессе.

Заключение

Таким образом, подробное изучение магнитных и термодинамических свойств в сочетании с комплексным структурным исследованием серии мелкокристаллических образцов высокотемпературных сверхпроводников $YBa_2Cu_3O_y$ с различными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ в микронном и субмикронном диапазоне 0.35÷2 мкм позволило установить, что для таких объектов:

- при использования неравновесных условий синтеза возможно стабилизировать квазиравновесные состояния с неполным атомным упорядочением;
- изменяя условия высокотемпературной термообработки, возможно реализовать и контролировать различную степень катионного упорядочения и различные средние размеры кристаллитов $\langle D \rangle$, которые, как показано, оказываются связанными друг с другом.

Вследствие этого серия образцов $YBa_2Cu_3O_y$ с одинаковым значением кислородного индекса y, но со средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$, изменяющимися в указанном диапазоне, становится подходящим объектом для изучения фундаментальных вопросов физики ВТСП в зависимости от степени структурного разупорядочения.

В частности, проведенные исследования показали, что особый вид структурных дефектов, реализующихся в мелкокристаллических образцах, позво-

ляет сохранять высокие значения (близкие к оптимальным) как для зарядового допирования p, так и для температур сверхпроводящего перехода T_c. При таких значениях p и T_c в структурно однородных образцах псевдощелевые аномалии практически не наблюдаются.

Однако увеличение степени наномасштабной структурной неоднородности приводит к существенным изменениям магнитных и термодинамических свойств оптимально допированных ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6.93}$. Такие изменения необходимо отнести к разряду псевдощелевых аномалий, поскольку, как показано, все они обусловлены подавлением плотности состояний вблизи уровня Ферми. Из этого следует важный вывод о том, что наномасштабная структурная неоднородность способна порождать псевдощель в образцах иттрий-бариевого купрата с оптимальным допированием.

В целом полученные в работе результаты указывают на существенную роль наномасштабной структурной неоднородности в системах с псевдощелью.

Авторы благодарят С.Ю. Гаврилкина за проведение измерений на установке PPMS, А.А. Вишнева за синтез образцов и проведение химического анализа, И.В. Колбанева за проведение механохимической обработки смеси исходных реактивов, М.А. Рогову за помощь в работе.

Авторы

Мамсурова Лариса Георгиевна, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физика магнитных явлений и низких температур, сверхпроводимость, размерные эффекты, физика наноструктур, химическая физика.

Пигальский Константин Сергеевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физика конденсированного состояния, физика магнитных явлений, сверхпроводимость, физика размерных явлений.

Трусевич Николай Георгиевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физика магнитных явлений, физика низких температур, сверхпроводимость, размерные эффекты, структурное разупорядочение.

Литература

1. *Drozdov A. P., Eremets M. I., Troyan I. A., Ksenofontov V., Shylin S.I.* Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. — Nature, 2015, **525**, 73.
2. *Садовский М.В.* Псевдощель в высокотемпературных сверхпроводниках. — УФН, 2001, **171**, 539.

3. *Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З.* Материалы с сильными электронными корреляциями. — УФН, 2008, **178**, 25.
4. *Norman M.R.*, *Pines D.*, *Kallin C.* The pseudogap: friend or foe of high T_c? — Advances in Physics, 2005, **54**, 715.
5. *Мотт Н.Ф.*, *Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. — М.: Мир, 1974. — 472 с.
6. *Daggotto E.* Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems. — Science, 2005, **309**, 257.
7. *Вишнев А.А., Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Щербакова Л.Г.* Получение и свойства ультрамелкозернистых высокотемпературных сверхпроводников состава YBaCuO. — Хим. физика, 1996, **15**, 102.
8. *Вишнев А.А., Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г.* Формирование сверхпроводящего соединения $YBa_2Cu_3O_x$ в неравновесных условиях. Особенности структуры и свойств. — Хим. физика, 2002, **21**, 86.
9. *Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Вишнев А.А.* Эволюция атомного упорядочения в мелкокристаллических ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$ и его влияние на величину температуры сверхпроводящего перехода. — Изв. РАН. Сер. физическая, 2013, **77**, 274.
10. *Krüger Ch., Conder K., Schwer H., Kaldis E.* The Dependence of the Lattice Parameters on Oxygen Content in Orthohombic $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: A High Precision Reinvestigatior of Near Equilibrium Samples. — J. Sol. St. Chem., 1997, **134**, 356.
11. *Makarov E.F., Mamsurova L.G., Permyakov Yu.V., Pigalskiy K.S., Vishnev A.A.* Interplane redistribution of oxygen in fine-grained HTSC. — Physica C, 2004, **415**, 29.
12. *Вишнев А.А., Макаров Е.Ф., Мамсурова Л.Г, Пермяков Ю.В., Пигальский К.С.* Особенности локальной структуры мелкокристаллических ВТСП $YBa_2Cu_{2.985}{}^{57}Fe_{0.015}0y$. — Физика низких температур, 2004, **30**, 373.
13. *Балагуров А.М., Мамсурова Л.Г., Бобриков И.А., То Тхань Лоан, Помякушин В.Ю., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнев А.А.* Эффекты структурного разупорядочения в мелкокристаллических ВТСП $YBa_2Cu_3O_y$. — ЖЭТФ, 2012, **141**, 1144.
14. *Krasilnikov A.S., Mamsurova L.G., Pukhov K.K., Trusevich N.G., Scherbakova L.G.* Peculiarities of initial flux line structure in fine-grained YBaCuO ceramics. — Physica C, 1994, **235—240**, 2859.
15. *Красильников А.С., Мамсурова Л.Г., Трусевич Н.Г., Щербакова Л.Г., Пухов К.К.* Намагниченность мелкозернистого YBaCuO вблизи первого критического поля. — Физика низких температур, 1995, **21**, 38.

16. *Красильников А.С., Мамсурова Л.Г., Пухов К.К., Трусевич Н.Г., Щербакова Л.Г.* Обратимая намагниченность мелкозернистых ВТСП. — ЖЭТФ, 1996, **109**, 1006.
17. *Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г., Вишнев А.А., Рогова М.А., Гаврилкин С.Ю., Цветков А.Ю.* Усиление псевдощелевых аномалий в ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ под влиянием наномасштабной структурной неоднородности. — Письма ЖЭТФ, 2015, **102**, 752.
18. *Hao Z., Clem J.R., McElfresh M.W., Civale L., Malozemoff A.P., Holtzberg F.* Model for the reversible magnetization of high-$\varkappa$ type-II superconductors: Application to high-T_c superconductors. — Phys. Rev. B, 1991, **43**, 2844.
19. *Погосов В.В., Рахманов А.Л., Кугель К.И.* Намагниченность сверхпроводников второго рода в интервале полей $H_{c1} \leqslant H \leqslant H_{c2}$. Вариационный метод. — ЖЭТФ, 2000, **118**, 676.
20. *Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Погосов В.В., Трусевич Н.Г.* Равновесные магнитные характеристики ВТСП с учетом пространственного распределения параметра порядка в сердцевинах вихрей. — Физика низких температур, 2001, **27**, 153.
21. *Shilling A., Hulliger F., Ott H.R.* Measurement of the London penetration depth on $YBa_2Cu_4O_8$ and $YBa_2Cu_3O_7$ polycrystals. — Physica C., 1990, **168**, 272.
22. *Kogan V.G., Fang M.M., Mitra S.* Reversible magnetization of high-T_c materials in intermediate fields. — Phys. Rev. B, 1988, **38**, 11958.
23. *Kugel K.I., Mamsurova L.G., Pigalskiy K.S., Rakhmanov A.L.* Surface barrier and magnetic hysteresis of ac permeability in YBaCuO single crystal. — Physica C, 1998, **300**, 270.
24. *Пигальский К.С., Мамсурова Л.Г.* Динамическая магнитная проницаемость тонкой пластинки ВТСП. — Физика твердого тела, 1997, **39**, 1943.
25. *Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. — М.: МЦНМО, 2000. — 397 с.
26. *Sonier J.E., Kiefl R.F., Brewer J.H., Bonn D.A., Carolan J.F., Chow K.H., Dosanjh P., Hardy W.N., Ruixing Liang, MacFarlane W.A., Mendels P., Morris G.D., Riseman T.M., Schneider J.W.* New muon-spin-rotation measurements of the temperature dependence of the magnetic penetration depth in $YBa_2Cu_3O_{6.95}$. — Phys. Rev. Lett., 1994, **72**, 744.
27. *Hardy W.N., Bonn D.A., Morgan D.C., Ruixing Liang, Kuan Zhang.* Precision measurements of the temperature dependence of λ in $YBa_2Cu_3O_{6.95}$: Strong evidence for nodes in the gap function. — Phys. Rev. Lett., 1993, **70**, 3999.
28. *Trunin M.R., Nefyodov Yu.A., Shevchun A.F.* Superfluid Density in the Underdoped $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Evidence for d-density-wave order of the pseudogap. — Phys. Rev. Lett., 2004, **82**, 067006.

29. *Тинкхам М.* Введение в сверхпроводимость. — М.: Атомиздат, 1980, 310 с.
30. *Varshney D., Singh R.K., Khaskalam A.K.*. Analysis of specific heat in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ceramic superconductors. — Phys. Stat. Sol., 1998, **206**, 749.
31. *Naqib S.H., Cooper J.R., Loram J.W.* Effects of Ca substitution and the pseudogap on the magnetic properties of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. — Phys. Rev. B, 2009, **79**, 104519.
32. *Tallon J.L., Loram J.W., Cooper J.R., Panagopoulos C., Bernhard C.* Superfluid density in cuprate high-T_c superconductors: a new paradigm. — Phys. Rev. B, 2003, **68**, 180501.
33. *Loram J.W., Luo J., Cooper J.R., Liang W.Y., Tallon J.L.* Evidence on the pseudogap and condensate from the electronic specific heat. — Phys. Chem. Solids, 2001, **62**, 59.
34. *Takigawa M., Reyes A.P., Hammel P.C., Thompson J.D., Heffner R.H., Fisk Z., Ott K.C.* Cu and O NMR studies of the magnetic properties of $YBa_2Cu_3O_{6.63}$ (T_c = 62K). — Phys. Rev. B, 1991, **43**, 247.
35. *Трусевич Н.Г., Мамсурова Л.Г., Вишнев А.А., Бутко Н.Б.* Релаксация кислородных дефектов в высокотемпературных сверхпроводниках $YBa_2Cu_3O_7$. — Изв. РАН. Серия физическая, 2012, **76**, 358.

ГЛАВА 7

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Аронзон Б.А.[1,2], *Райхер Ю.Л.*[3]
[1] НИЦ «Курчатовский институт»
[2] Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
[3] Институт механики сплошных сред
Уральского отделения РАН, Пермь

Достаточно зайти на любой справочный сайт Интернета и набрать слова «нанокомпозит» или «гранулированные металлы», чтобы убедиться, насколько популярной и актуальной является данная тематика. Количество найденных сайтов превысит миллион. При этом вы убедитесь и в том, что разные исследователи подразумевают под этими словами разные материалы. Обычно под композиционными материалами подразумевают твердые тела, состоящие из двух или более различных веществ с четкими границами раздела. Однако и это определение оказывается слишком широким и включает в себя совершенно различные материалы.

Интерес к нанокомпозитам существует давно, а к их электрофизическим свойствам он был инициирован в 1970-е гг. пионерскими работами Абелеса с сотр. [1]. Эта тематика пережила несколько пиков активности и сегодня вновь чрезвычайно актуальна и популярна (см., например, обзоры [2—4] и монографии [5—11]). Постоянный интерес к этим материалам связан с тем, что они представляют собой новый класс искусственных материалов, свойства которых можно целенаправленно задавать и варьировать в очень широких пределах, изменяя материалы матрицы и металла, концентрацию и форму гранул. В частности, варьируя содержание гранул, можно получить материал с любой заранее заданной проводимостью — от хорошего металла до хорошего диэлектрика.

Именно электрические свойства гранулированных металлов были основным предметом изучения в 1970-е гг. Затем пришел черед оптических свойств, создания покрытий, с варьируемыми в широких пределах диэлектрической и

магнитной проницаемостью. В 1990-е гг. особый интерес стали вызывать магнитные свойства гранулированных металлов (см., например, обзор [12]) в связи со стремлением получить материалы для увеличения плотности магнитной записи и открытием эффекта гигантского магнетосопротивления [13], который оказался перспективным для создания считывающих головок и элементов энергонезависимой памяти типа MRAM (Magnetic Random Access Memory).

Интерес к этим материалам вновь принимает экстраординарный характер. Это связано, с одной стороны, с успехами технологии (с некоторыми достижениями можно ознакомиться, например, в работах [7—11] и главе 5) и переходом к гранулам наноразмеров (размер гранулы менее 100 нм), а с другой стороны с потребностями развития информационных технологий и вообще технологического прогресса. Здесь мы ограничимся описанием электрических и магнитных свойств нанокомпозитов, состоящих из гранул магнитного металла, помещенных в диэлектрическую матрицу. Итак, мы будем обсуждать магнитные нанокомпозиты. Возникают два вопроса: почему магнитные и почему нанокомпозиты?

Почему магнитные?

Во-первых, магнитное взаимодействие бесконтатно и позволяет управлять приборами и считывать информацию на расстоянии, в применении к медицинским приложениям не инвазивно. С точки зрения информационных технологий в течение десятилетий плотность записи на магнитных носителях возрастает со скоростью приблизительно 100 % в год, однако уже сейчас намечаются принципиальные ограничения такого роста. Для записи одного бита необходимо использовать по крайней мере один магнитный домен. Простое уменьшение размеров магнитных доменов приводит к резкому увеличению неупорядоченности, роли тепловых флуктуаций, а потому к уменьшению надежности магнитной памяти, возрастанию количества ошибок и сбоев при хранении информации. Это ограничение можно преодолеть, если использовать для записи структурированные среды, состоящие из магнитных наночастиц одинаковой формы и размера, в которой каждая частица будет соответствовать одному биту информации.

Почему нано?

Прежде всего о терминологии: нанокластером будем называть объект размером до 10 нм, а наночастицей — от 10 до сотен нанометров. Также в тексте встречается слово «гранула», его мы будем использовать как более общее понятие, но чаще всего для обозначения металлических объектов нанометрового диапазона, внедренных в матрицу с целью получения нанокомпозитного материала. Гранула размером 1 нм содержит около 25 атомов, в то время как

встречаются неорганические молекулы, содержащие большее количество атомов, не говоря уже об органических молекулах. Большие наночастицы содержат от 10^2 до 10^6 идентичных атомов. Свойства гранул или наночастиц такого размера принципиально отличаются от макроскопических объектов того же вещества, и это открывает принципиально новые возможности для создания новых приборов и устройств.

Если в области макроскопических размеров свойства материала не зависят от размера объекта, то для наномасштабов это неверное утверждение. Во-первых, в наногранулах очень велика доля атомов, находящихся на поверхности. При этом эта доля зависит от размера гранулы; она возрастает обратно пропорционально линейному размеру наночастицы. Когда же размер гранулы становится сравнимым с межатомным расстоянием, практически все атомы оказываются на поверхности. Свойства атома, находящегося на поверхности гранулы и в ее объеме, существенно различаются, так как различаются и его окружение, и энергетические связи с соседями.

Другой причиной различия свойств нано- и макроскопических объектов являются квантовые эффекты. Если хотя бы в одном измерении размер изучаемого объекта становится меньше 100 нм, его свойства, как правило, становятся размернозависимыми. Энергия электрона в таких гранулах квантуется, разность энергий между отдельными уровнями довольно велика, и квантовые эффекты проявляются уже при достаточно высоких температурах. Еще сильнее зависят от размеров гранул свойства не отдельных частиц, а нанокомпозитов. В них существенная доля объема приходится на межгранульные границы. Наряду с протеканием электрического тока по гранулам происходит туннелирование электронов между отдельными гранулами [5, 14], интерференция электронов, прошедших по разным путям [5], и эффекты влияния электрических полей, создаваемых одними гранулами, на уровни энергии электрона в других (эффекты кулоновской блокады, одноэлектронный транзистор [5]).

Разнообразие материалов, выступающих в качестве матриц, и широкая номенклатура наполнителей дают огромное число композиций, свойства которых невозможно охватить в одном обзоре. Поэтому ниже внимание сосредоточено только на материалах с наногранулами магнитных металлов диспергированных в твердотельных диэлектриках, полупроводниках и полимерах. В разделе 7.7 будут рассматрены полимерные композиты на основе микрочастиц ферромагнетика. Эти системы — мягкие магнитные эластомеры (ММЭ) — попали в фокус внимания благодаря наличию в них гигантских магнитомеханических эффектов. Обсуждаемая теория ММЭ тесно связана с основной линией данной главы, поскольку многие принципиальные момен-

ты легко переносятся на магнитные полимерные дисперсии, известные под названием феррогелей. Последние представляют собой очень мягкие сетки макромолекул либо биологические объекты (целые клетки или их области и фрагменты), куда внедрены частицы ферромагнетика или феррита размером 10—100 нм. Очевидно, что теория ММЭ при соответствующих модификациях будет чрезвычайно полезна для концептуального оформления физики феррогелей.

7.1. Получение и структура пленок нанокомпозитов

Исследования металл-диэлектрических композитов имеют длительную историю и методы их изготовления также известны весьма давно. Однако в последнее время успехи технологии привели к разработке целого спектра новых методов и приемов получения наночастиц и наноматериалов, включая нанокомпозиты.

К этим методам можно отнести: измельчение в разнообразных мельницах с последующим спрессовыванием и/или спеканием [7]; химические методы, заключающиеся в покрытии гранул лигандами или неорганическими молекулами и формировании материала из покрытых диэлектриком гранул [15, 16]; активно обсуждаемый в этой книге метод введения гранул в мономеры с последующей их полимеризацией; окисление материалов с помощью иглы зондового микроскопа [17—19]; введение металлов или полупроводников в поры различных пористых материалов, таких как цеолиты, опалы, пористый кремний и алюминий, или использование этих материалов в качестве масок при нанесении наноструктур [20, 21]; радиационные методы, такие как имплантация и селективное удаление атомов [22, 23]; получение наноматериалов как отпечатка наноструктурированной прессформы — импринтинг [24] и, наконец, различные литографические методы, лазерная интерференционная, фотолитография с помощью ультрафиолетового излучения и электронная литография [25]. Однако здесь мы ограничимся перечислением и отошлем читателя к специальной литературе и справочным материалам[1] [7—11] и лишь кратко обсудим наиболее простые и популярные при изготовлении композитов методы распыления материала на подложку [4, 26].

Первый метод заключается в нагреве и распылении материала из составной мишени, содержащей обе компоненты композита, или из различных

[1] Для получения краткого представления о многих из указанных методов рекомендуем посмотреть сайт http://isis.ku.dk/kurser/blob.aspx?feltid=7516.

источников. Характерные размеры гранул в получаемых материалах находятся в диапазоне от 3 до 100 нм. Разброс гранул по размерам в одном образце может быть доведен до величин менее 10 % [27, 28]. Используя методы самоорганизации (см., например, монографию [7]), удается сформировать достаточно регулярную двумерную решетку из практически монодисперных гранул [29—31]. Самоорганизацией называют самопроизвольное возникновение в системе пространственного порядка. Она используется в различных методах нанотехнологии для формирования регулярных структур и является следствием сил поверхностного напряжения, а также различных взаимодействий (например, кулоновского и химического) как между гранулами, так и между гранулами и матрицей.

Параметрами, управляющими процессами роста пленки, являются: ускоряющее напряжение, давление рабочего газа, ток разряда, расстояние от мишени до подложки, скорость откачки, величина электрического потенциала, прикладываемого к мишени и подложке, температура подложки. Обычно напыление происходит в атмосфере рабочего газа, например аргона, при давлении порядка 10^{-4} Тор. Наличие аргона увеличивает степень ионизации рабочего газа и понижает давление, при котором разряд становится устойчивым.

Другой метод, который используется при получении нанокомпозитов на основе полимеров, это метод газофазной полимеризации на поверхности (ГПП). В разделе 7.6 приведено подробное обсуждение процедуры и результатов такого синтеза.

Практически все методы получения наноматериалов неравновесны, а получаемые материалы находятся вдали от термодинамического равновесия. Большое количество поверхностей раздела и пограничных состояний, остаточных напряжений и дефектов кристаллической структуры приводит к ряду процессов, меняющих структуру материала при термических, деформационных и других воздействиях. К таким процессам относятся: кристаллизация и аморфизация, гомогенизация и сегрегация, спекание и т. д. Все это, безусловно, сказывается на физических свойствах гранулированных металлов.

Следует также отметить, что морфология гранулированных металлов чрезвычайно разнообразна и определяется как характеристиками материалов, из которых состоит нанокомпозит, так и технологическими параметрами метода изготовления и свойствами подложки. Особенно это существенно для нанокомпозитов на основе полимеров, когда в процессе полимеризации может происходить коагуляция и образование дендритной структуры. В этом параграфе мы ограничимся случаем однородной матрицы.

Структура нанокомпозита существенно влияет на его магнитные и электрофизические свойства. Эти свойства прежде всего определяются материа-

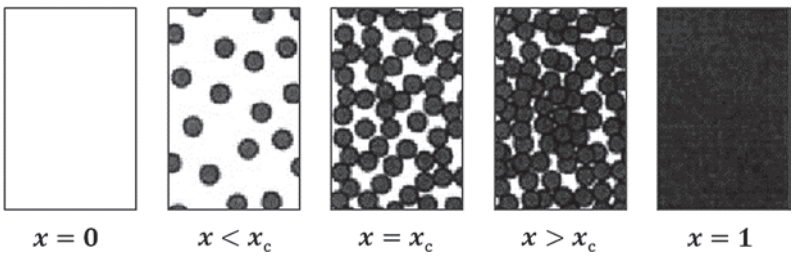


Рис. 7.1. Схематическое изображение структуры гранулярного металла в зависимости от объемной доли металла x. Объемная доля металла, соответствующая порогу перколяции, обозначена x_c [12]

лами наногранул и матрицы, а если они заданы, то в первом приближении: долей металлических наногранул (x), которая может изменяться в интервале 0—1, размером гранулы (D) и их формой. В случае сферических гранул свойства нанокомпозита могут быть описаны двумя параметрами: x и D.

В композитах с малым значением x гранулы изолированы друг от друга и электрические свойства такого материала близки к свойствам диэлектрика. С увеличением x гранулы начинают слипаться, формируя непрерывную цепочку, а затем и сеть, по которой осуществляется металлическая проводимость. Критическая объемная доля гранул, при которой образуется бесконечный металлический кластер, называется порогом перколяции и обозначается x_c. Изменение структуры материала с увеличением x показано на рис. 7.1 [12]. Описание электрических и магнитных свойств систем вблизи порога перколяции проводится в рамках теории перколяции (в русской литературе часто употребляется термин «протекание»), которая изложена в обзорных публикациях [5, 32—35], а применительно к гранулированным металлам — в работах [5, 36, 37]. Количество гранул в единице объема задается соотношением $n \cong 2x/D^3$, а среднее расстояние между ними равно $r \cong D(1/2x)^{1/3}$.

Однако простое рассмотрение в рамках классической теории протекания гранулированных металлов как металлических шариков, внедренных в диэлектрик, оказывается ограниченным. Учет квантовых эффектов, и прежде всего возможности туннелирования между наногранулами, приводит к изменению коэффициентов в теории протекания и даже к уменьшению порога [14, 38, 39]. Также следует учитывать несферичность формы гранул и параметры матрицы.

Важным параметром, определяющим свойства гранулированного металла, оказывается разброс гранул по размеру и форме. Пики распределений этих разбросов определяют свойства гранулированного металла, а при очень широких распределениях зависимость от размера и формы гранул теряется и те-

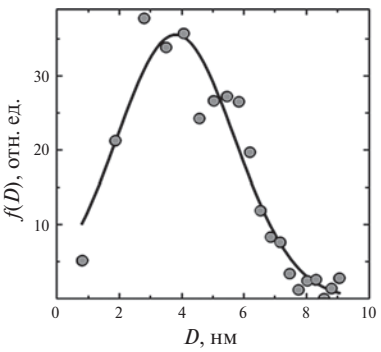
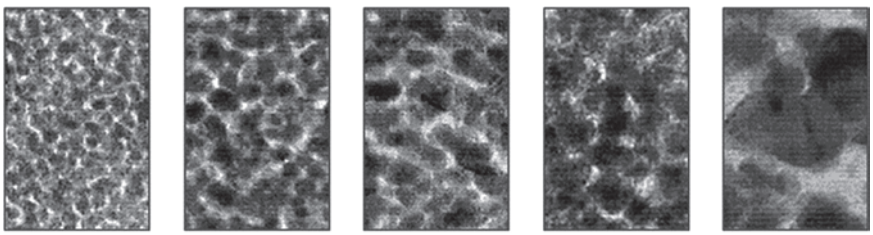


Рис. 7.2. Распределение гранул по размерам $f(D)$ в пленке гранулированного металла $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$, определенное с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Сплошная линия — гауссова кривая $f(D) \propto \exp[-(D - \langle D \rangle)^2/2\sigma_D{}^2]$ при среднем значении $\langle D \rangle = 3.8$ нм и дисперсии $\sigma_D = 1.9$

ряется возможность управлять свойствами материала. Как правило, распределение гранул по размерам оказывается достаточно узким. В качестве примера на рис. 7.2 приведено распределение гранул по размерам для нанокомпозита Fe/SiO_2.

Форма гранул тоже оказывает существенное влияние на свойства нанокомпозита. С точки зрения формы, кроме зернистых нанокомпозитов (форма гранул близка к сферической), можно выделить волокнистые и слоистые. В первом случае размеры включений в одном направлении значительно превосходят размеры в двух других, а слоистые материалы состоят из плоских слоев. Наличие существенных отличий в свойствах этих материалов очевидно. Однако даже свойства зернистых материалах существенно зависят от формы гранул. Несферичность гранул приводит к анизотропии электрофизических свойств, условия протекания тока по разным направлениям становятся различными. Еще более существенно анизотропия формы гранул сказывается на магнитных свойствах, приводя к дополнительному члену в гамильтониане, иными словами, к дополнительной энергии. Аналогично на свойства гранулированного металла влияет и внутренняя анизотропия материала гранулы (кристаллографическая анизотропия). Применение наклонного распыления или магнитного поля в процессе роста позволяет управлять анизотропией.

Формирование размера и формы наногранул происходит в ходе приготовления нанокомпозита. Попавшие на подложку атомы металла двигаются диффузионным образом и собираются в гранулы. Коэффициент диффузии атомов металла зависит от температуры и поэтому от температуры подложки зависит размер гранул. Размер гранул в пленках Fe/SiO_2 при температуре подложки T_s до 400 K составляет ~4 нм, с увеличением температуры подложки до 575 K он достигает 6 нм и 15 нм при $T_s = 775$ K [40]. Более того, с увеличением соотношения между долями металла и диэлектрика гранулы растут и, соприкасаясь, сливаются в гранулы большего размера и не только сферической



$T = 525$ °C $T = 500$ °C $T = 550$ °C $T = 575$ °C $T = 600$ °C

Рис. 7.3. Структура пленки гранулированного металла (FePt) в матрице SiO_2 в зависимости от температуры отжига T, указанной под фотографиями. Фотографии получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа [39]

формы. Аналогично действует отжиг, часто применяемый при изготовлении пленок нанокомпозитов. Это наглядно видно на рис. 7.3, где представлены микрофотографии пленок гранул (FePt) в матрице SiO_2 при $x = 0.25$, для различных температур отжига.

Перечисленные эффекты могут приводить к корреляции размеров гранул и формы, а также межгранульных расстояний. Это помогает понять, почему экспериментальные значения критической объемной доли металлических гранул x_c могут сильно отличаться от рассчитанных в рамках классических задач теории протекания — задачи узлов и задачи связей [33]. В частности, для In на поверхности $SiO_2 x_c = 0.82$ [5], другим примером могут послужить нанокомпозиты на основе полимеров, для которых $x_c = 0.08$ (см. раздел 7.5. и главу 5). Однако для металл-диэлектрических нанокомпозитов форма гранул мало отличается от сферической (отношение размеров гранул не превышает 2), величина x_c находится вблизи интервала 0.5—0.6, а размер гранул — в интервале 3—10 нм. Это относится к таким гранулированным металлам, как Fe, Co, Au, Cu в матрице SiO_2 или Al_2O_3.

7.2. Магнитные нанокомпозиты на основе твердотельной диэлектрической матрицы. Магнитные свойства

Различные материалы, которые используются в качестве матрицы, во многом определяют свойства нанокомпозита. Здесь, на основе наиболее изученных магнитных нанокомпозитов с твердотельной однородной матрицей, обычно это оксид, например SiO_2, будут рассмотрены общие фундаментальные принципы, определяющие их магнитные и магнитотранспортные свойства. Осо-

бенности нанокомпозитов на основе ряда других матриц будут рассмотрены в последующих разделах данной главы.

Введем некоторые определения. Ферромагнетиком называется материал, в котором при температуре ниже некоторой, называемой температурой Кюри T_c, практически все атомные магнитные моменты упорядочены параллельно друг другу. Магнитный момент единицы объема M называется намагниченностью. Используемые на практике объемные ферромагнитные материалы обладают высокими значениями T_c и большими значениями намагниченности насыщения M_s, т. е. предельной намагниченностью материала, когда все магнитные моменты атомов одинаково ориентированы. Например, для железа $M_s \approx 1700$ Гс, $T_c = 769$ °C. В этих материалах при температурах ниже температуры Кюри магнитное взаимодействие стремится выстроить магнитные моменты атомов параллельно друг другу даже в отсутствие внешнего магнитного поля, и соответствующая магнитная энергия, называемая магнитостатической, растет пропорционально размеру образца.

В реальной ситуации образцы большого размера разбиваются на отдельные домены, внутри каждого из которых, магнитные моменты атомов направлены одинаково, но магнитные моменты отдельных доменов направлены в разные стороны. В результате суммарный магнитный момент всего образца в отсутствие внешнего поля близок к нулю,что соответствует минимуму магнитной энергии. Обычно размеры доменов в ферромагнетике составляют 10^{-4}—10^{-2} см.

Характерный вид зависимости намагниченности ферромагнитного материала от магнитного поля показан на рис. 7.4. Зависимость $M(H)$ соответствует изначально ненамагниченному материалу и выходит из начала координат. Точка, соответствующая пересечению кривой с осью ординат, дает значение остаточной намагниченности M_r, а точка пересечения кривой с осью абсцисс характеризует ширину кривой гистерезиса и называется коэрцитивной силой H_c. Коэрцитивная сила соответствует напряженности внешнего магнит-

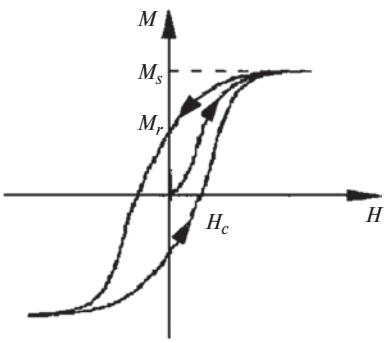


Рис. 7.4. Типичная кривая зависимости магнитного момента M от внешнего магнитного поля H, справедливая в том числе для магнитного нанокомпозита при температурах ниже температуры блокирования. Стрелки указывают направление развертки магнитного поля. M_r — остаточный и M_s — магнитный момент насыщения, H_c — коэрцитивная сила [41]

ного поля, необходимого для уменьшения остаточной намагниченности до нуля.

Другой важной характеристикой объемного ферромагнитного материала является константа магнитокристаллической анизотропии K_c, которая характеризует зависимость намагниченности от ее направления относительно кристаллографических осей. Эта величина имеет размерность энергии и характеризует энергию, необходимую для перемагничивания образца. Для железа величина K_c мала и коэрцитивная сила также мала, $H_c \approx 10$ Э. Материалы с малой величиной коэрцитивной силы называются магнитомягкими и широко применяются в устройствах, где происходит частое перемагничивание материала.

Намагниченность при низких температурах

Как отмечалось, магнитные свойства нанокомпозитов, состоящих из гранул ферромагнитного металла, внедренных в диэлектрическую матрицу, определяются прежде всего объемной долей гранул. При $x > x_c$ гранулы образуют бесконечный кластер и материал по своим магнитным свойствам близок к объемному ферромагнетику. Отметим, что значения x_c по отношению к проводимости и к магнитным свойствам, вообще говоря, отличаются. Это связано с тем, что магнитное взаимодействие между гранулами дальнодействующее (дипольное взаимодействие), а для протекания тока нужен непосредственный или, по крайней мере, туннельный контакт, требующий гораздо меньшего межгранульного расстояния. Однако отличие невелико, и мы не будем на нем заострять внимание.

При $x < x_c$ гранулы разобщены и очень слабо взаимодействуют друг с другом, и материал эквивалентен набору отдельных гранул. Наногранулы, составляющие объем гранулированного магнитного металла, всегда являются однодоменными, так как образование доменной структуры возможно лишь в образцах достаточно больших размеров, превышающих некоторый критический, называемый размером однодоменности. Этот размер определяется тем, что для разбиения материала на домены убыль пропорциональной объему образца магнитостатической энергии должна превышать энергию образования доменной стенки, разделяющей соседние домены. Обычно размер однодоменности составляет величину до нескольких десятков нанометров. Таким образом, при $x < x_c$ каждая наногранула при температуре ниже T_c ведет себя как отдельная магнитная частица с магнитным моментом, пропорциональным ее объему.

Такие частицы обладают очень большим по сравнению с отдельным атомом магнитным моментом (10^3—10^6 магнетонов Бора μ_B), а поведение сово-

купности таких невзаимодействующих частиц в магнитном поле называется суперпарамагнетизмом. Последнее означает, что совокупность гранул ведет себя по отношению к воздействию внешнего поля и температуры подобно парамагнитному газу атомов. Отличие лишь в том, что в газе атомов изменяется ориентация самих атомов, а в неподвижных однодоменных гранулах меняется ориентация их магнитного момента, и в величине момента гранул, которые состоят из 10^3—10^6 атомов [39]. Если гранула изотропна, то в отсутствие магнитного поля нет выделенного направления для ориентации ее магнитного момента. Под действием достаточно сильного магнитного поля моменты отдельных гранул выстраиваются вдоль него, и намагниченность материала достигает максимального значения, называемого намагниченностью насыщения — M_s. Последующее уменьшение магнитного поля до нуля вызывает разориентацию магнитных моментов гранул и магнитный момент всего образца обращается в ноль.

Сделанное выше предположение об отсутствии анизотропии несправедливо для реальных систем. Форма гранул обычно отлична от сферической, к тому же кристаллическая структура материала гранул редко бывает изотропной. В итоге в грануле существует ось преимущественного направления магнитного момента — ось легкого намагничивания. В отсутствие магнитного поля магнитный момент направлен вдоль этой оси, что соответствует минимуму магнитной энергии частицы. Глубина минимума равна $E_A = KV$, где K — константа магнитной анизотропии; V — объем гранулы. Физический смысл этой величины — энергия магнитной анизотропии частицы; для изменения магнитного момента гранулы на угол θ необходимо преодолеть потенциальный барьер, определяемый энергией $E_A(\theta) = KV\sin^2\theta$. Вклад в нее дают присущая кристаллам магнитокристаллическая анизотропия K_c и магнитная анизотропия K_s, связанная с анизотропией формы частицы. Для гранулированных материалов анизотропия формы обычно оказывается более существенной. Наличие анизотропии приводит к частичному сохранению намагниченности предварительно намагниченным образцом.

Остаточная намагниченность в нулевом магнитном поле $M_r = M_s/2$. Дело в том, что случайное распределение осей легкого намагничивания по углам — сфера, а при низких температурах внешнее магнитное поле направляет магнитные моменты гранул преимущественно в одну сторону и их распределение представляет собой полусферу. Иными словами, среднее значение телесного угла, в котором ориентированы магнитные моменты гранул, равно 1/2. Зависимость намагниченности от магнитного поля в этом случае имеет вид гистерезиса и сходна с кривой намагниченности ферромагнитного металла (см. рис. 7.4).

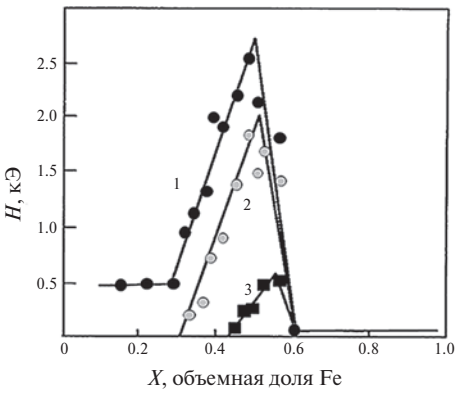


Рис. 7.5. Коэрцитивная сила нанокомпозита $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ в зависимости от состава (x). Кривые 1—3 соответствуют температурам 2, 77, 300 K соответственно [4]

Для того чтобы переориентировать намагниченность гранулы, надо преодолеть энергию анизотропии. При температурах, превышающих эту энергию, магнитные моменты гранул будут ориентированы хаотически, и M_r обращается в ноль, а магнитный гистерезис исчезает. Предельная температура, при которой магнитные моменты гранул еще остаются замороженными, называется температурой блокирования $T_b \approx KV/k_B$. При $T > T_b$ направление магнитного момента наногранулы подвержено тепловым флуктуациям. При $T \to T_b$ значения M_r и H_c стремятся к нулю и обращаются в ноль, когда $T = T_b$.

Естественно, что H_c заметно возрастает при уменьшении температуры, поскольку при этом резко уменьшаются температурные флуктуации и магнитные моменты гранул принимают определенное направление, вдоль осей легкого намагничивания. Величина H_c сильно зависит и от концентрации наночастиц. Характер зависимости $H_c(x, T)$ для нанокомпозита $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ иллюстрируется кривыми, представленными на рис. 7.5. Видно, что при приближении к порогу протекания с диэлектрической стороны ($x \to x_c$, при $x < x_c$) значение коэрцитивной силы резко возрастает. Когда концентрация гранул железа превышает порог протекания, значение H_c заметно уменьшается вплоть до значений, характерных для объемного железа, и перестает зависеть от x. Последнее связано с тем, что уже сформирован перколяционный кластер во всем объеме образца. Таким образом, H_c имеет острый максимум в окрестности порога перколяции [4].

Намагниченность при высоких температурах

Зависимость намагниченности нанокомпозита от магнитного поля при $T > T_b$ описывается функцией Ланжевена [42, 43]:

$$M = M_s L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = M_s\left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H}\right], \qquad (1)$$

где M и M_s — намагниченность и намагниченность насыщения соответственно μ — магнитный момент гранулы; H — напряженность внешнего магнитно-

го поля; $L(y) = \coth(y) - 1/y$ — функция Ланжевена. Намагниченность насыщения всего образца M_s удобно выразить через намагниченность насыщения материала гранулы m_s и подставить в соотношение (1) $M_s = xm_s$, считая магнитный момент единичной гранулы равным $\mu = m_s V$.

$$M = xm_s\left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H}\right]. \qquad (2)$$

Соотношение (2) справедливо для невзаимодействующих, сферических, однородных по объему частиц. Используя формулу (2), можно получить следующее выражение для магнитной восприимчивости при $T > T_b$ [6]:

$$\chi = \frac{xVm_s^2}{3k_B(T - T_M)}, \qquad (3)$$

которое напоминает закон Кюри — Вейса для парамагнетиков. Согласно этому закону величина $1/\chi$ линейно изменяется с температурой, отсекая на оси абсцисс значение температуры Кюри — Вейса [41]. В принципе в гранулированных системах также можно определить значение T_M как температуру, при которой $1/\chi(T)$ обращается в ноль. Затем, сравнивая экспериментальную зависимость $\chi(T)$ с формулой (3), можно определить температурную зависимость M_s.

Добиться полного насыщения гранулированных магнитных металлов при $T \gg T_b$ нереально, так как магнитный момент гранулы μ очень велик — более $10^3\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора), и такое поле недостижимо для современной техники. Как указывалось, подобное состояние называется суперпарамагнетизмом, которое можно зафиксировать экспериментально по исчезновению гистерезиса на зависимости $M(H)$, при этом намагниченность является функцией величины $\mu H/k_B T$ (2). Последнее означает, что экспериментальные значения намагниченности, измеренные при разных значениях температур и магнитного поля, должны ложиться на одну кривую в координатах M и H/T.

Приведенные выше соотношения носят очень приблизительный характер, так как получены в условиях ряда предположений (гранулы считаются сферическими, одинаковыми по размеру и невзаимодействующими), которые слабо согласуются с реальной ситуацией. Прежде всего, следует отметить, что эти соотношения не учитывают наличие разброса гранул по размерам. Если по-прежнему считать гранулы сферическими, то распределение гранул по размерам задается функцией $f(D)$ (см. раздел 7.1) и тогда для намагниченности можно написать [44]:

$$M = xm_s\int_0^\infty L\left(\frac{m_s VH}{k_B T}\right)f(D)dD. \qquad (4)$$

Функция Ланжевена L зависит от переменной интегрирования D ($V = \pi D^3/6$). Для сферических гранул обычно используется нормальное распределение:

$$f(D) = (2\pi \ln\sigma_D)^{-1} \exp[-(D - \langle D\rangle)^2/2\sigma_D{}^2]. \quad (5)$$

Используя это соотношение и экспериментальную зависимость $M(H)$, можно получить распределение гранул по размерам и дисперсию σ_D и затем сравнить с данными электронной микроскопии. Если несферичность гранул невелика, близость результатов может свидетельствовать о применимости данной модели [45].

Намагниченность нанокомпозитов с несферическими гранулами

В случае реальных гранулярных ферромагнитных металлов, особенно когда концентрация гранул находится вблизи порога перколяции, учет разброса гранул по размерам оказывается недостаточным. Описание намагниченности таких нанокомпозитов в модели Ланжевена (соотношения (2), (4) и (5)) неправомерно, поскольку, как показывает эксперимент, их намагниченность слабо зависит от температуры в противоречии с указанными соотношениями. В частности, намагниченность нанокомпозита $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ с $x = 0.5$, что близко к перколяционному порогу ($x_c = 0.56$), практически не зависит от температуры [40].

Одной из причин указанного противоречия является наличие анизотропии формы гранул и неодинаковости форм гранул. Роль анизотропии в формировании магнитных свойств нанокомпозитов подробно рассмотрена в работах [46—48] на основе экспериментальных результатов [48, 49], полученных для гранулированного металла $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$. Намагниченность $Fe_{0.5}(SiO_2)_{0.5}$ исследовалась в диапазоне температур 4.2—300 K в магнитных полях до 25 T двумя методами: с помощью измерения эффекта Керра и путем прямых измерений намагниченности [48]. Во всем интервале магнитных полей и температур намагниченность менялась не более чем на 15 %. Независимость намагниченности гранулярного ферромагнитного металла от температуры возможна, если энергия анизотропии, удерживающая магнитный момент гранулы в определенном положении, превышает тепловую энергию. Константа магнитокристаллической анизотропии для железа $K_c \sim 10^5$ эрг/см^3, и для гранул размером порядка 10 нм получаем $E_A \sim 10^3$ K.

Энергия, связанная с анизотропией формы, определяется константой $K_s \approx M_s\nu$, где ν — разность размагничивающих факторов по различным направлениям [41]. В предположении, что форма гранул — это эллипсоиды вра-

щения с эксцентриситетом 2—10, энергия может быть оценена как ~10^4 K. Обе оценки для энергии анизотропии существенно превышают температуру, при которой проводился эксперимент [49], что и объясняет слабую зависимость намагниченности нанокомпозита от температуры.

Эффективное магнитное поле, в котором намагниченность гранулированного металла начинает насыщаться ($H_A = E_A/M_sV$), составляет 1 кЭ при учете только магнитокристаллической анизотропии и 10 кЭ для случая анизотропии формы. Экспериментальные значения поля начала насыщения близки к 10 кЭ, хотя, как уже отмечалось, полного насыщения намагниченности достичь не удается даже в полях 25 Тл [48]. Таким образом, приведенные оценки показывают, что магнитная анизотропия, связанная с несферической формой гранул, оказывается более существенной и именно ею определяется магнитополевая зависимость намагниченности гранулированного металла.

Обычно при приготовлении материала методом распыления (см. раздел 7.1) гранулы оказываются вытянутыми и их можно представить в виде эллипсоидов вращения с полуосями $a > b = c$. Отношение наибольшего размера к наименьшему меняется в пределах от 1 до 10. В отсутствие магнитного поля магнитный момент гранулы направлен вдоль ее легкой оси — большой оси эллипсоида. Внешнее магнитное поле стремится повернуть этот момент вдоль своего направления. В итоге магнитный момент гранулы занимает некое промежуточное положение между направлением магнитного поля и большой осью эллипсоида. Это положение определяется соотношением между энергией взаимодействия магнитного момента гранулы с внешним магнитным полем и энергией анизотропии гранулы. Полная энергия E эллиптической гранулы в магнитном поле равна [47, 50]:

$$E = V(M_s^2 \nu \sin^2(\beta - \gamma)/2 - HM_s \cos\gamma). \qquad (6)$$

Здесь первый член — это энергия анизотропии на единицу объема; γ — угол между магнитным моментом гранулы и направлением магнитного поля; β — угол между направлением магнитного поля и большой осью эллипсоида, а разность $\beta - \gamma$ соответствует углу между магнитным моментом и большой осью эллипсоида, ν — разность коэффициентов размагничивания эллипсоида вдоль осей a и b. Второй член в соотношении (6) соответствует энергии взаимодействия магнитного момента гранулы и магнитного поля напряженностью H.

Равновесное направление магнитного момента соответствует углам, при которых энергия E минимальна, и его можно найти, минимизируя правую часть уравнения (6) по параметру γ. Для одной гранулы или для случая одинаково направленных гранул это направление определяется соотношением [47]:

$$\sin 2(\beta - \gamma)/\sin\gamma = 2H/M_s\nu. \qquad (7)$$

Если все гранулы имеют одинаковую форму ($\nu = \text{const}$), а направления их осей распределены в пространстве равномерно, то зависимость намагниченности гранулированного ферромагнитного металла от магнитного поля имеет вид [47]:

$$\frac{M}{M_s} = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \cos\gamma\left(\frac{2H}{M_s v}, \beta\right) d\beta. \tag{8}$$

В реальной системе приходится учитывать различие формы гранул, точнее, распределение гранул по параметру ν, которое задается функцией $f(\nu)$. Тогда для зависимости $M(H)$ получаем [47]:

$$\frac{M}{M_s} = \frac{1}{\pi}\int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}}\int_0^{\pi} \cos\gamma\left(\frac{2H}{M_s v}, \beta\right) f(v)\, d\beta\, dv. \tag{9}$$

Здесь пределы интегрирования определяются диапазоном изменений геометрических размеров, в которых распределены гранулы. Оказывается, что даже приближение однородного распределения гранул $f(\nu) = (\nu_{\max} - \nu_{\min})^{-1}$ позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные по зависимости намагниченности нанокомпозита $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ от магнитного поля [40, 49]. Формулой (9) трудно пользоваться на практике, поэтому приведем простые соотношения, полученные в пределе слабых (начальный участок кривой намагниченности) и сильных (область насыщения) магнитных полей [46, 47]:

$$M = \frac{1}{2} H \left\langle \nu^{-1} \right\rangle \text{ — слабые поля,} \tag{10}$$

$$M = M_s\left[1 - \left\langle v^2 \right\rangle \left(\frac{M_s}{4H}\right)^2\right] \text{ — сильные поля.} \tag{11}$$

Данные соотношения дают информацию о распределении гранул по размерам в нанокомпозитах на основании кривой намагниченности. Эти соотношения позволяют рассчитать зависимость намагниченности материала от магнитного поля, если распределение гранул по форме известно.

Данная задача имеет важное практическое значение, поскольку магнитные нанокомпозиты и, в частности, гранулированные ферромагнитные металлы перспективны и используются в системах магнитной записи информации и системах магнитной электроники. Для них остаточный магнитный момент, магнитный момент насыщения, коэрцитивная сила и зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля чрезвычайно существенны.

В последнее время большой интерес вызывают системы с регулярным расположением гранул. Магнитные свойства таких систем изучались, в частности, в работах [2, 51, 52].

Релаксация намагниченности и нанокомпозит как кластерное спиновое стекло

Для практических приложений важно знать временной отклик системы на изменение (включение, выключение) внешнего магнитного поля. Релаксация намагниченности отдельной гранулы или набора одинаковых гранул рассмотрена в ряде работ (см. [12, 39] и ссылки в них), где показано, что характерное время релаксации намагниченности τ_r описывается законом Аррениуса:

$$\tau_r = \tau_0 \exp\{E_A/k_B T\}, \qquad (12)$$

где τ_0 — период прецессии магнитного момента гранулы. Это соотношение позволяет экспериментально находить значения τ_0 и E_A. В самом деле, применяя различные экспериментальные методики измерения намагниченности (SQUID, вибрационный магнетометр, измерение восприимчивости, нейтронографические и мессбауэровские исследования), можно варьировать время измерений и температуру, что необходимо для независимого определения τ_0 и E_A. Значения τ_0, найденные из различных измерений, лежат в очень широком диапазоне, что свидетельствует об ограниченной применимости соотношения (12) [12]. Поскольку это соотношение не учитывает разброса гранул по размерам и форме, его разумнее использовать для одиночных или одинаковых гранул. Характерные значения τ_0 находятся в интервале 10^{-9}—10^{-13} с, в частности для железа $\tau_0 \sim 10^{-10}$ с.

Рассмотрим более подробно релаксацию намагниченности гранулированного ферромагнитного металла и попытаемся выявить роль разброса гранул по размерам и форме. Сделаем это снова на примере нанокомпозита $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ с $x = 0.5$, считая форму гранул эллиптической. В этом материале намагниченность после выключения магнитного поля возвращается к исходному значению по логарифмическому закону [50, 53]. Подобные процессы с логарифмической, а не экспоненциальной временной зависимостью называются долговременными.

Однодоменная, вытянутая гранула нанокомпозита представляет собой двухуровневую систему, поскольку в силу магнитной анизотропии может иметь два устойчивых состояния магнитного момента относительно оси ее легкого намагничивания (большой оси эллипсоида). Эти два устойчивых состояния соответствуют двум возможным направлениям проекции магнитного момента на ось эллипсоида. Следовательно, нанокомпозит с ани-

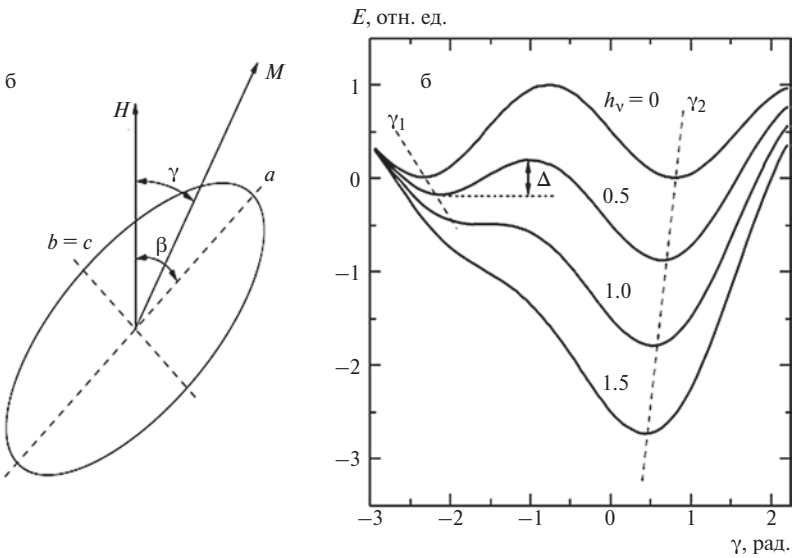


Рис. 7.6. Эллипсоидальная гранула (а) и зависимость ее магнитной энергии E от угла ориентации γ магнитного момента относительно магнитного поля $\beta = 3\pi/4$ (б) [50]

зотропными частицами можно рассматривать как вещество, состоящее из множества микроскопических подсистем с двумя энергетическими состояниями каждая, переходы между которыми лимитируются энергетическим барьером.

Эта модель — двухуровневая система, широко используется для описания стекол различной природы (см., например, монографию [14] и ссылки в ней). Переходы между двумя состояниями двухуровневой частицы (молекулы) могут осуществляться с помощью надбарьерной активации и/или путем туннелирования. Как будет происходить переход, активационным или туннельным образом, определяется соотношением между температурой и параметрами энергетического барьера. Двухуровневая природа несферической гранулы продемонстрирована на рис. 7.6. Здесь показана зависимость энергии эллиптической гранулы $E(\gamma)$ в магнитном поле в зависимости от угла γ при различных значениях приведенного магнитного поля $h_v = 2H/M_S\nu$.

Видно, что в области малых магнитных полей ($h_v \ll 1$) зависимость $E(\gamma)$ имеет два минимума, а в сильных полях ($h_v > 1$) остается только один минимум. Именно переходы между состояниями, соответствующими двум энергетическим минимумам в слабых полях, определяют релаксацию намагниченности. Действительно, в момент выключения достаточно сильного магнитного поля все магнитные моменты гранул повернуты в одну сторону, $M_r = M_s/2$, а зависимость $E(\gamma)$ имеет два минимума (верхняя кривая на рис. 7.6).

Релаксация намагниченности к равновесному для нулевого магнитного поля значению, когда нет выделенной ориентации для моментов гранул, происходит именно за счет переходов между этими двумя состояниями. Обычно времена переходов между этими состояниями распределены случайно в достаточно широких пределах, что связано с широким распределением энергетических барьеров по высоте и является основной причиной долговременной (не экспоненциальной) релаксации соответствующего физического параметра [54]. Все вышеизложенное наводит на мысль о стекольной природе нанокомпозита. Результаты расчетов, представленные на рис. 7.6, получены для случая, когда магнитное поле направлено под углом $\beta = 3\pi/4$ к большой оси гранулы.

Аналогичную картину можно получить и при $\beta = \pi/4$. Рассмотрим, что будет происходить при включении слабого магнитного поля. Если исходный (при $H = 0$) магнитный момент направлен под острым углом к магнитному полю (в данном случае $\beta = \pi/4$), то при $T = 0$ K он будет оставаться в правом энергетическом минимуме (см. рис. 7.6). При этом равновесный угол ориентации магнитного момента γ монотонно стремится к нулю с ростом магнитного поля. Если же исходный угол тупой ($\beta = 3\pi/4$), то изменение угла γ происходит скачкообразно с изменением его знака, как видно из данных, представленных на рис. 7.6. Это отвечает перескоку магнитного момента из левого минимума энергии в правый.

Из вышесказанного вытекает простой способ экспериментального исследования релаксационных процессов в гранулированном ферромагнетике [50]. Поместим образец в достаточно сильное магнитное поле, удовлетворяющее условию $h_v > 1$ (для гранул железа это поле ~10 кЭ). При этом магнитные моменты большинства гранул окажутся в единственном (для определенности правом) минимуме энергии, ориентируясь вдоль поля. Затем уменьшим напряженность магнитного поля до небольшой величины, соответствующей наличию двух минимумов на угловой зависимости энергии гранулы, и изменим его направление на противоположное. Тогда состояние, в котором магнитные моменты гранул находятся в правом минимуме, становится неравновесным, поскольку правый минимум энергии уже выше левого. Переход в левый минимум (в данном случае абсолютный) энергетически выгоден, но для этого система должна преодолеть энергетический барьер ΔE, разделяющий два минимума.

Переход в равновесное состояние будет сопровождаться релаксацией магнитного момента. Для определения характерных времен этой релаксации можно воспользоваться соотношением (12) с одним изменением — энергию анизотропии E_A следует заменить на высоту барьера ΔE. Дело в том, что внеш-

нее магнитное поле, направленное под углом к оси гранулы, изменило анизотропию системы. Высота барьера теперь зависит от угла β и E_A. Она совпадает с ΔE, если магнитное поле направлено вдоль оси гранулы. В итоге получаем [50, 53]:

$$\tau_r = \tau_0 \exp\{\Delta E / k_B T\}. \quad (13)$$

Таким образом, поскольку ΔE зависит от угла β, в системе случайно ориентированных, но одинаковых по размеру гранул возникает достаточно сильный разброс времен релаксации и релаксация намагниченности может зависеть от времени существенно неэкпоненциальным образом. Детальный анализ, однако, показывает, что для получения релаксации логарифмического типа необходим дополнительно учет разброса форм гранул [50]. Расчеты в рамках предложенной модели и эксперимент по описанной выше схеме с фиксацией изменения намагниченности по изменению магнетосопротивления показали хорошее качественное согласие [50, 53]. Это указывает на удовлетворительное описание магнитного состояния нанокомпозита моделью кластерного спинового стекла.

7.3. Магнитные нанокомпозиты на основе твердотельной диэлектрической матрицы. Электрофизические свойства

Проблемы электропроводности и эффекта Холла (ЭХ) в магнитных нанокомпозитах напрямую связаны с предполагаемыми устройствами, принципы работы которых основаны на изменении электронных транспортных свойств под действием внешнего магнитного поля. К таким устройствам можно отнести гальванические развязки, считывающие головки магнитных дисков памяти, устройства энергонезависимой памяти с произвольным доступом, датчики магнитного поля и тока. Перспективы магниторезистивных наноструктур еще богаче, сейчас разрабатываются элементы, основанные на новых принципах работы (логические элементы, спиновые транзисторы и микропроцессоры).

Зависимость проводимости от концентрации металлических гранул. Порог перколяции

Описание транспортных свойств нанокомпозитов обычно проводится в рамках теории перколяции [32, 33] и теории эффективной среды [55]. Этот подход применим при классических размерах гранул. Переход к нанометровым

гранулам приводит к необходимости учета туннельных переходов электронов между отдельными гранулами и сдвигу порога перколяции [36, 56] в сторону меньших значений (квантовый порог перколяции). В случае достаточно низких температур дополнительно необходимо учитывать квантовые эффекты в проводимости, связанные с интерференцией электронов и электрон-электронным взаимодействием [57—59], квантование проводимости тонких одномерных проволок и наноконтактов [60, 61], размерное квантование энергии электронов в грануле [62] и эффекты кулоновской блокады[1] [5] (см. раздел 7.4).

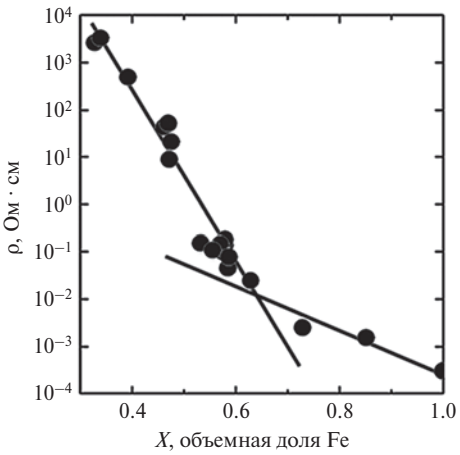


Рис. 7.7. Зависимость сопротивления гранулированного металла Fe/SiO_2 от содержания железа x. Порог перколяции соответствует $x \approx 0.6$

При концентрациях гранул ниже порога перколяции $x < x_c$ проводимость композита определяется перескоками электронов между гранулами через разделяющий их диэлектрик (энергетический барьер). Это так называемая прыжковая проводимость [14, 33]. Характер изменения проводимости нанокомпозита в зависимости от содержания металла представлен на рис. 7.7, на котором приведены результаты экспериментального исследования проводимости пленок гранулированного металла Fe/SiO_2 с размером гранул ~4 нм (см. рис. 7.2).

Нетрудно видеть, что в данном материале критическая концентрация $x_c \cong 0.6$ (см. рис. 7.7). Известно, что в объемных материалах порог перколяции обычно ~0.25, однако в данном случае речь идет о магнитных нанокомпозитах, магнитных гранулированных металлах. Здесь величина x_c, как на рис. 7.7, часто существенно превышает значения классической теории перколяции и оказывается ~0.5—0.6 [5, 40, 45, 63]. Это связано с технологическими особенностями приготовления пленок нанокомпозита, взаимодействием между ме-

[1] Для того чтобы поместить на гранулу избыточный электрон, необходима энергия $E_C = e^2/\kappa a$, где a — размер гранулы, а κ — диэлектрическая проницаемость материала, ее составляющего. Эта энергия соответствует энергии конденсатора размером a, заряженного одним электроном. Для электронных переходов между изолированными атомами требуется именно такая энергия. Это ограничивает проводимость гранулированных металлов, и поэтому данный эффект называется кулоновской блокадой.

таллом и матрицей и/или между гранулами и подложкой (раздел 7.1). Существенно, что при $x > x_c$ удельное сопротивление гранулированного металла ρ слабо зависит от температуры, а при $x < x_c$ эта зависимость экспоненциальна. Такое резкое отличие температурных зависимостей ρ служит методом определения x_c.

Здесь обсуждаются магнитные нанокомпозиты, свойства которых существенно зависят от внешнего магнитного поля. Магнитное поле сильно влияет на сопротивление материала и делает его анизотропным, при этом сопротивление становится тензорной величиной. Будем считать, что магнитное поле или вектор магнитного момента образца направлены вдоль оси z. Удельное сопротивление в плоскости, перпендикулярной магнитному полю (поперечное сопротивление), $\rho_{xx} = E_x/J_x$ будет отлично от продольного $\rho_{zz} = E_z/J_z$ и появляется напряжение в направлении, перпендикулярном току и полю, — эффект Холла, которому соответствует холловское сопротивление $\rho_{xy} = E_y/J_x$, где J_i — электрический ток, текущий вдоль оси i, а E_j — напряженность электрического поля в направлении j.

При значениях x, заметно отличающихся от критического, свойства системы близки к свойствам металла или диэлектрика соответственно. В то же время вблизи перколяционного перехода наблюдается многократное усиление ряда эффектов (например, амплитуды гармоник отраженного или прошедшего сигнала электромагнитного излучения, эффекта Холла (ЭХ), нелинейности вольт-амперной характеристики, зависимости сопротивления от давления и т. д.). Это делает такой материал пригодным для изготовления различных датчиков (например, магнитного поля, давления) и других практических приложений.

Согласно классической теории протекания при стремлении концентрации гранул к критической с металлической стороны удельное сопротивление расходится по степенному закону:

$$\rho_{xx} \propto \left(\frac{x - x_c}{x_c} \right)^{-t}, \tag{14}$$

$$\rho_{xy} \propto \left(\frac{x - x_c}{x_c} \right)^{-g}, \tag{15}$$

а радиус корреляции перколяционного кластера (это характерный размер, на котором происходит самопересечение путей протекания):

$$\xi_p \propto \left(\frac{x - x_c}{x_c} \right)^{-v}. \tag{16}$$

Критические индексы равны $t \approx 2$, $g \approx 0.5$, $\nu \approx 0.88$ для трехмерных объектов [32, 33]. Обычно считают, что критические индексы одинаковы при $x > x_c$ и $x < x_c$. В рамках классической теории перколяции для объектов размерности d критические индексы связаны соотношением

$$g = 2[t - (d - 1)v]. \tag{17}$$

Значение $t = 2$ для гранулированных металлов было неоднократно подтверждено экспериментально (см., например, [1]), однако недавно было показано, что для системы $Ni_x(SiO_2)_{1-x}$ с гранулами нанометрового размера $t \approx 2.7$, $g \approx 2$ [64]. Это весьма существенно отличается от предсказаний классической теории. Также заметное отличие критических индексов от теоретических значений было найдено в работе [63]. Авторы этих работ связывают несоответствие эксперимента классической теории перколяции с необходимостью учета квантовых эффектов ведущих к андерсоновской локализации носителей заряда [14, 57—59].

То, что вблизи порога перколяции эффекты локализации должны играть важную роль и взаимовлияние перколяции и локализации должно быть существенным в этих условиях, уже давно понимают многие исследователи. Дело в том, что перколяция описывает разупорядоченные системы с крупномасштабным пространственным беспорядком (классический масштаб), а андерсоновская локализация рассматривает системы с мелкомасштабным (квантовым) беспорядком. В то же время и вблизи порога перколяции, и вблизи андерсоновского перехода металл-диэлектрик соответствующие длины (корреляции и локализации) стремятся к бесконечности и разница в масштабах пропадает.

Попытки одновременного учета локализации и перколяции или, иными словами, квантовых эффектов в локализации восходят к пионерской работе Хмельницкого [66]. Затем были предприняты экспериментальные попытки исследования квантовых эффектов в проводимости вблизи порога перколяции [67, 68]. Перколяционный кластер неоднороден, он состоит как из частиц большого размера, так и из соединяющих их малых областей или сужений. Эти области называют перемычками, слабыми звеньями или узкими местами. При приближении к порогу перколяции «сверху» перемычки перколяционного кластера начинают становиться тоньше и длиннее, при $x = x_c$ кластер разрывается именно в этих местах. Соответственно, в областях перемычек достигаются условия, достаточные для локализации электронов, и перколяция провоцирует андерсоновскую локализацию в узких местах перколяционного кластера. Было показано, что туннелирование сдвигает порог перколяции в сторону меньших значений x_c и влияет на поведение системы в его окрестности [37, 38, 56, 69].

Однако для адекватного квантового описания системы наночастиц вблизи порога перколяции или, другими словами, совместного учета перколяционных и квантовых эффектов необходимо учитывать весь набор явлений, включая туннелирование, интерференцию, электрон-электронное взаимодействие, размерное квантование, поскольку нельзя выделить из них один, определяющий. Сложность задачи, отсутствие малых параметров и адекватного математического аппарата долго сдерживали подобные исследования. В последние годы наметился прогресс в этой области в связи с работами групп Ефетова и Ло (см. обзор [3]). Тем не менее до окончательного решения проблемы еще достаточно далеко.

Температурная зависимость проводимости

Поведение проводимости нанокомпозитов можно описать в рамках теории двухкомпонентных сред, основанной на модели Дыхне [70] (см. также монографию Шкловского и Эфроса [33]). Эта теория разработана как раз для описания двухкомпонентных сред с резко различающимися значениями проводимости (сред Дыхне) и хорошо описывает концентрационные зависимости эффективной проводимости среды в случае классических размеров гранул и отсутствия проявлений различных квантовых эффектов. Однако даже в отсутствие квантовых эффектов адекватное однозначное описание температурной зависимости проводимости до сих пор отсутствует. Дело в том, что многочисленные экспериментальные результаты, относящиеся к температурной зависимости проводимости образцов с содержанием металла x, меньшим критического значения, соответствующего порогу перколяции, отвечают известному закону $T^{-1/2}$:

$$\sigma(T) \propto \exp\{-(T_0/T)^{1/2}\}, \tag{18}$$

где T_0 — параметр, величина которого зависит от x, обращаясь в 0 при $x = x_c$. Анализ соответствующих экспериментальных данных содержится в обзорах Адкинса и Шенга [69, 71], а также в работе Звягина и Кейпера [72]. Исследования проводимости в нанокомпозите Fe/SiO_2 [40, 73] также удовлетворяют формуле (18). Есть и результаты, не соответствующие данной зависимости [29, 32]. Это, возможно, связано с чрезвычайно малым разбросом гранул по размерам.

Обычно соотношение (18) связывают с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка при наличии кулоновской щели [33]. В случае нанокомпозитов необходимо предполагать нереалистичные значения длины прыжка (меньше D) и длины спада волновой функции электрона (много

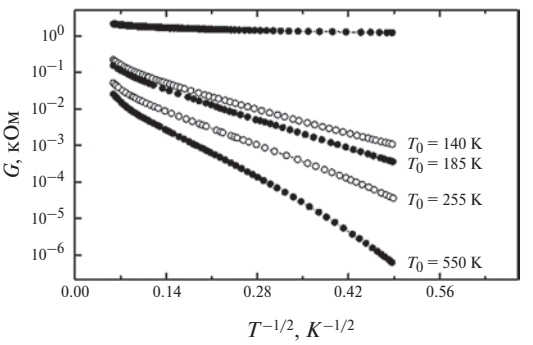


Рис. 7.8. Температурные зависимости проводимости образцов $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ различных составов, близких к порогу перколяции. Верхняя кривая соответствует $x \approx 0.7 > x_c$. Для образцов диэлектрических составов близость к переходу удобно характеризовать величиной T_0 (18)

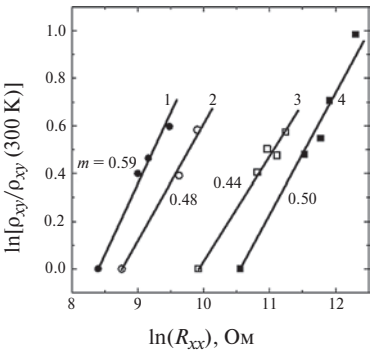


Рис. 7.9. Параметрические зависимости $\rho_h(R_{xx})$ для диэлектрических образцов, температурные зависимости проводимости которых приведены на рис. 7.8. Параметр — температура, изменявшаяся в интервале $T = 77—300$ K

большей, чем следует из структуры материала) [69, 71, 72]. К тому же в отличие от легированных полупроводников в данном материале гранулы имеют заметный размер, соответственно соседние гранулы загораживают удаленные, резко ограничивая возможность дальних прыжков.

Соотношение (18) в случае прыжков электронов на ближайшего соседа (между соседними гранулами) можно получить в предположении наличия связи между размером гранул D и расстоянием между ними L. Шенг [74] это сделал в предположении $D/L = \text{const}$. Однако анализ экспериментальных данных, выполненный Адкинсом [71], не показал наличие подобной связи. Мейлихов [75] вывел формулу (18) при гораздо более мягком условии: $\partial D/\partial L = \text{const}$. Данные экспериментов [40, 76] (рис. 7.8) качественно согласуются с выражением (18) и с расчетами Мейлихова. С этими данными также согласуется параметрическая зависимость холловской проводимости $\rho_h(\rho_{xx})$, в которой параметром является температура (рис. 7.9). Эта зависимость [76] подробно обсуждается в разделе 7.4. Заметим, что это единственные данные, в которых рассматривается температурная зависимость не только проводимости, но и ЭХ. На рис. 7.8 и 7.9 для оценки степени близости к переходу использована величина T_0 (см. формулу (18)), которая определяется содержанием металла. Так как точность методов определения x не всегда достаточна для характеризации близости образца к переходу, иногда используют величину T_0. Оценки показывают, что, хотя параметр T_0 заметно изменяется, вариация x не превышает в нашем случае 0.01, т. е. меньше 5 % при $x_c = 0.6$. Други-

ми словами, величина T_0 более надежно характеризует степень близости образца к перколяционному переходу, чем x.

Отмеченные Адкинсом [71] недостатки работы Шенга [74] могут быть отнесены и к расчетам Мейлихова [75]. Дело в том, что, как отмечено выше, эксперимент не показывает наличия связи между размером гранул и расстоянием между ними, а именно на предположении $\partial D/\partial L = \text{const}$ основаны эти расчеты. Единого, общепринятого объяснения вида температурной зависимости проводимости в нанокомпозитах в настоящее время нет. Наиболее интересной и перспективной представляется модель Звягина и Кейпера [72], согласно которой проводимость осуществляется путем прыжков переменной длины между довольно далеко отстоящими друг от друга гранулами. Путь электрона из начальной гранулы в конечную при единичном акте перехода включает в себя, кроме туннелирования между гранулами, еще и транспорт электронов по виртуальным состояниям в промежуточных гранулах. Именно предположение о возможности переходов по виртуальным состояниям делает возможным транспорт электронов путем прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [72].

Подобные переходы по реальным состояниям крайне маловероятны в силу большой разности энергий этих состояний, соответственно, для таких переходов между этими состояниями электрон должен обладать очень большой энергией. Иными словами, температура, при которой вероятность таких переходов стала бы разумной, во много раз превышает температуру эксперимента. Более точные квантово-механические расчеты температурной зависимости проводимости нанокомпозита выполнены Фейгельманом и Иоселевичем [77, 78], однако изложенная выше физическая картина представляется более наглядной.

Основное ограничение результатов Шкловского и Эфроса [33] и Дыхне [70] в контексте данной главы связано с отсутствием учета квантовых эффектов. Учет квантовых поправок к проводимости [57—59] приводит к тому, что в окрестности перехода с металлической стороны наблюдается температурная зависимость проводимости, соответствующая закону

$$\sigma(T) \propto T^{1/2}. \tag{19}$$

В грязных металлах при низких температурах подобная зависимость наблюдается повсеместно, в нанокомпозитах она также была обнаружена в ряде работ [45, 79—81]. Особенность нанокомпозитов состоит в том, что в этих материалах подобная зависимость наблюдается вплоть до очень высоких (комнатных) температур [45, 63, 79]. Это связано с малостью длины свободного пробега электронов в гранулированных металлах в связи с высокой степенью

их разупорядоченности. Предельная температура, до которой справедлива зависимость (19), связанная с квантовыми поправками к плотности состояний, происходящими из-за взаимодействия электронов, определяется соотношением $k_BT \sim \hbar/\tau$, где τ — время релаксации импульса носителей тока. В то же время в непосредственной окрестности перехода при низких температурах наблюдается неожиданное отклонение от поведения, соответствующего формуле (19) [45, 63, 79]. Обсуждение этого удивительного эффекта составит часть раздела 7.4.

Магнетосопротивление. Магнитополевая зависимость проводимости

Явление, заключающееся в изменении удельного электросопротивления $\rho(H)$ материала под действием магнитного поля, называется магнетосопротивлением. Для количественной характеристики магнетосопротивления обычно используют величину $\Delta\rho/\rho(0)$ ($\Delta\rho = \rho(H) - \rho(0)$). Магнетосопротивление называют положительным, если сопротивление возрастает в магнитном поле, и отрицательным в противоположном случае. Существует ряд механизмов, приводящих к зависимости сопротивления от магнитного поля.

Классическое магнетосопротивление [58] имеет место во всех металлах и полупроводниках (магнитных и немагнитных) и обусловлено искривлением в магнитном поле траектории движения носителей заряда (электронов) под действием силы Лоренца. Мерой этого искривления служит отношение радиуса орбиты электрона в магнитном поле при отсутствии столкновений (ларморовского радиуса) к длине его свободного пробега. В гранулированных металлах, где матрицей служит диэлектрик, свободное движение электронов происходит только внутри металлического кластера при $x > x_c$ или внутри гранулы. В обоих случаях длина свободного пробега электрона очень мала (~1 нм), поскольку эти материалы содержат большое количество дефектов и размеры гранул обычно невелики (до 10 нм). В результате классическое магнетосопротивление в гранулированных металлах мало и им пренебрегают по сравнению с другими механизмами.

Аналогичное утверждение можно отнести и к магнетосопротивлению при прыжковом механизме проводимости, *прыжковому магнетосопротивлению* [33]. Этот механизм магнетосопротивления связан с влиянием магнитного поля на волновую функцию электрона. Вероятность туннелирования электрона из гранулы в гранулу, а с ней и прыжковая проводимость определяются величиной перекрытия «хвостов» волновых функций электронов за пределами металлической гранулы. Эффективная масса электрона m в металле велика и поэтому изменение энергии электрона в магнитном поле $\hbar(eH/mc)$ неве-

лико, особенно по сравнению с величиной энергетического барьера в диэлектрике (~10 эВ). Именно соотношением этих величин определяется влияние магнитного поля на длину спада волновой функции электрона в диэлектрике, окружающем гранулу, которая мала (несколько нанометров). Поэтому влияние магнитного поля на прыжковую проводимость в гранулированных металлах оказывается слабым и обычно его не учитывают.

Магнетосопротивление также связанно с *влиянием магнитного поля на квантовые поправки* [57—59]. Следует учитывать равенство фаз электронных волновых функций, набираемых электроном при прохождении замкнутого участка траектории по и против часовой стрелки. Интерференция при этих проходах увеличивает в два раза вероятность возврата электрона в исходную точку. Это приводит к интерференционной поправке проводимости вещества, рассчитанной по классическим формулам. Магнитное поле нарушает симметрию лево-право, и фазы, набираемые электроном при проходе по и против часовой стрелки, оказываются различными и сопротивление материала меняется.

Наряду с квантовыми интерференционными поправками к проводимости имеют место поправки, связанные с перенормировкой электрон-электронного взаимодействия в средах, где существенно рассеяние электронов на примесях или дефектах кристаллической структуры. Эти поправки также подвержены влиянию магнитного поля, что является еще одной причиной магнетосопротивления. Однако в обычных металлах оба этих механизма магнетосопротивления существенны лишь при очень низких температурах, обычно в районе 1 K и ниже. В гранулированных металлах эти эффекты могут наблюдаться и при более высоких температурах [63], но в магнитных гранулированных металлах другие механизмы (см. ниже) оказываются более существенными.

Классический и прыжковый механизмы приводят к положительному, а механизм, связанный с квантовыми поправками, как к положительному, так и к отрицательному магнетосопротивлению. Все рассмотренные выше механизмы магнетосопротивления актуальны для любых гранулированных металлов, в то время как в магнитных материалах имеют место специфические, более существенные механизмы, к обсуждению которых мы и переходим.

В ферромагнитных материалах основной вклад в зависимость сопротивления образца от магнитного поля дает *анизотропное магнетосопротивление* (АМС). Величина этого эффекта и даже его знак зависят от ориентации вектора намагниченности относительно направления протекания тока, что и дало название эффекту. Если направления тока и магнитного момента совпадают $\rho_{\parallel}$, магнетосопротивление положительно (ПМС) и становится отрица-

тельным (ОМС), если магнитный момент перпендикулярен направлению тока $\rho_{\perp}$.

Физический смысл анизотропного магнетосопротивления можно понять из следующих весьма упрощенных рассуждений. Магнитные свойства вещества определяются магнитными ионами с *d*-электронами на верхней оболочке. Волновую функцию *d*-электрона можно представить в виде розетки в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного момента иона. Площадь поперечного сечения для рассеяния электронов проводимости на этом ионе меньше, если электрон налетает на розетку сбоку, чем в случае, когда плоскость розетки перпендикулярна скорости электрона. Из сказанного ясно, что если магнитные моменты ионов совпадают с направлением движения электрона, то сечение рассеяния электронов, а с ним и сопротивление материала максимальны.

При направлении намагниченности перпендикулярно движению электронов рассеяние и сопротивление минимальны. Внешнее магнитное поле стремится развернуть магнитные моменты ионов вдоль своего направления, и поэтому при $\vec{H} \parallel \vec{j}$ сопротивление с ростом поля уменьшается, а при $\vec{H} \perp \vec{j}$ увеличивается. АМС часто наблюдают в слоистых структурах, величина $\Delta\rho/\rho$ достигает нескольких процентов. Этого достаточно для работы считывающих головок в устройствах магнитной записи информации. Гистерезис намагниченности приводит и к гистерезису анизотропного магнетосопротивления, т. е. сдвигу экстремума сопротивления из нуля магнитного поля в сторону отрицательных или положительных значений в зависимости от направления развертки поля.

Гигантское магнетосопротивление (ГМС) было открыто в 1988 г. Бабичем с сотрудниками в многослойных ферромагнитных структурах Fe/Cr [13]. Впоследствии оно наблюдалось в ряде других структур и, в частности, в гранулированных металлах. Природа этого явления связана со спин-зависимым рассеянием или туннелированием. Если направление спина электрона совпадает с ориентацией магнитного момента наночастицы, то амплитуда рассеяния значительно меньше, чем в случае противоположных ориентаций.

Аналогичная ситуация имеет место для случая прыжковой проводимости. Энергия состояния, в котором спин электрона направлен противоположно по отношению к магнитному моменту гранулы, больше, чем в случае, когда эти направления совпадают. Поскольку при туннельном переходе между гранулами электрон сохраняет свой спин, туннелирование в последнем случае требует дополнительной энергии и вероятность такого перехода меньше. В гранулированном металле с прыжковым механизмом проводимости ($x < x_c$) в нулевом магнитном поле суперпарамагнитные наногранулы разориентиро-

ваны и проводимость относительно мала. С ростом магнитного поля магнитные моменты гранул становятся параллельными и проводимость возрастает. В силу симметрии магнетосопротивление не может зависеть от знака магнитного поля, и потому оно является четной функцией магнитного момента, в первом приближении квадратичной. Для магнитополевой зависимости сопротивления можно написать:

$$\rho(H) - \rho(H_s) \propto \left[1 - \left(\frac{M}{M_s}\right)^2\right], \tag{20}$$

где M_s — магнитный момент насыщения; H_s — поле насыщения. Соотношение (20) обычно хорошо описывает экспериментальные зависимости (рис. 7.10), хотя в ряде случаев для описания результатов эксперимента приходится учитывать члены четвертого порядка [12]. ГМС изотропно и всегда отрицательно. В нанокомпозитах с металлической матрицей величина магнетосопротивления определяется спин-зависящим рассеянием, а в случае диэлектрической матрицы спин-зависимым туннелированием между ферромагнитными металлическими гранулами. Обычно величина магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho \approx 5\ \%$, однако в случае диэлектрической матрицы эта величина может достигать десятков процентов. Применительно к нанокомпозитам на полимерной основе ГМС рассмотрено в работах [82—86]. Магнетосопротивление может быть также использовано для перемагничивания наночастиц [87].

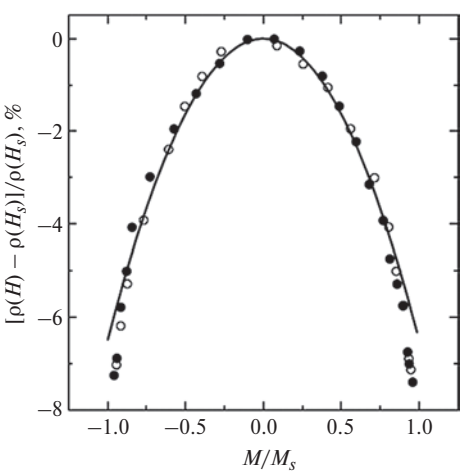


Рис. 7.10. Типичная кривая зависимости относительной величины магнетосопротивления от отношения намагниченности к намагниченности насыщения. Сплошная кривая соответствует соотношению $(\rho - \rho_0)/\rho_0 = \Delta\rho/\rho_0 = -0.065(M/M_s)^2$ [4]

Обычно АМС наблюдается при $x > x_c$, когда ферромагнитный кластер сформирован, а ГМС в нанокомпозитах с диэлектрической матрицей при $x < x_c$. Это подтверждается результатами, представленными на рис. 7.11 [40]. Измерения проводились в магнитном поле, лежащем в плоскости образца параллельно току, когда АМС положительно. Из рис. 7.11 следует, что при металлическом характере проводимости (кривая а, $x \approx 0.7$) имеется небольшое ПМС, наблюдавшееся также в работе [88]. В то же время на диэлектрической стороне перколяционного пере-

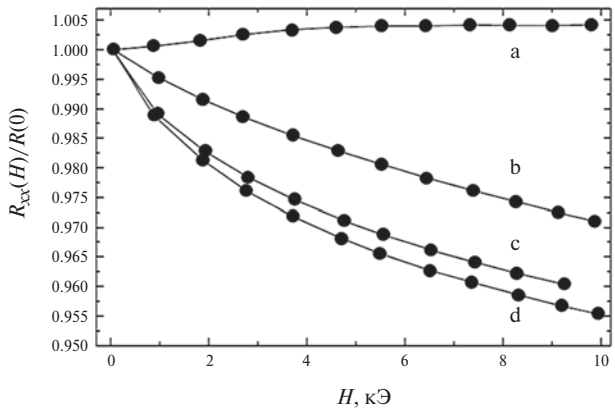


Рис. 7.11. Магнетосопротивление нанокомпозита Fe/SiO_2 при температуре 77 K для образцов различного состава: с металлическим характером проводимости (кривая a, $x \approx 0.7$) и диэлектрическим поведением кривые (b—d) со значением величины T_0 140, 185, 255 K [40]

хода (при $x < x_c$) наблюдается отрицательное магнетосопротивление (ОМС), что соответствует определяющей роли гигантского магнетосопротивления. Величина ОМС достигает 5 %, что значительно больше, чем для системы Ni/SiO_2 [88—90], и близко к величине 4.5 %, полученной в Co/SiO_2 [89].

На рис. 7.12 представлены данные, которые также свидетельствуют о чрезвычайно сильной зависимости магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho(x)$ от состава материала в области перехода. Ясно, что максимум этой зависимости соответствует значениям x, близким к порогу протекания, но меньшим x_c. Переход от анизотропного к гигантскому магнетосопротивлению по мере изменения состава (смена положительного магнетосопротивления на отрицательное) и положение максимума зависимости $\Delta\rho/\rho(x)$ для последнего хорошо иллюстрируется данными рис. 7.12. Эти выводы подтверждаются как экспериментом [76, 88—91], так и расчетами по методу Монте-Карло [92]. Подобным же образом ведет себя и зависимость магнетосопротивления от состава для гранул ферромагнитного металла в немагнитной металлической матрице. Замена материала гранул с Ni на Co также приводит к изменению магнетосопротивления для диэлектрической и металлической матриц [89]. Подобие функциональных зависимостей $\Delta\rho/\rho$ для обоих типов матриц продемонстрировано в работе [89]. На этом основании авторы этой работы высказали соображение, что как спин-зависящее рассеяние, так и спин-зависящее туннелирование определяются разностью энергий электронных состояний в магнитной наночастице для разных направлений спина электрона.

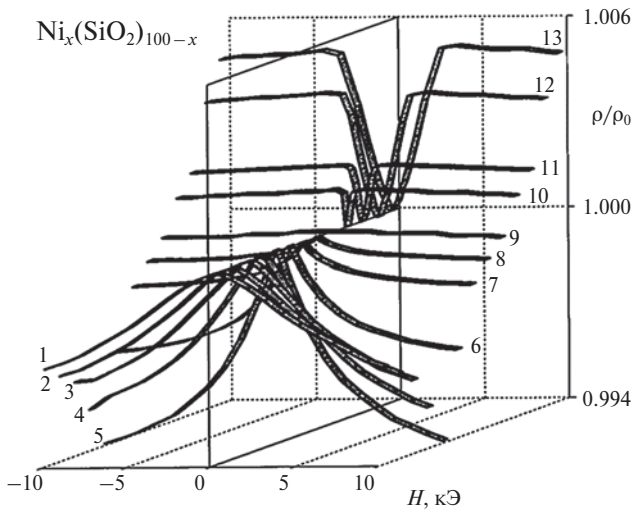


Рис. 7.12. Магнетосопротивление нанокомпозита $Ni_x(SiO_2)_{100}$ при комнатной температуре. Магнитное поле приложено параллельно направлению протекания тока. ρ_0 — сопротивление в нулевом магнитном поле. Содержание металла для различных кривых: (1) 40.6%; (2) 41.4%; (3) 2.2%; (4) 43.1%; (5) 44.7%; (6) 45.9%; (7) 47.8%; (8) 48.4%; (9) 60.0%; (10) 83.5%; (11) 84.8%; (12) 88.3%; (13) 91.3% [90]

До сих пор говорилось о прямом туннелировании электрона из гранулы в гранулу. Вероятность спин-зависящих туннельных переходов и соответствующего магнетосопротивления заметно возрастает, если эти переходы происходят с использованием промежуточных состояний в материале диэлектрика [93, 94]. Такой процесс называется туннелированием высокого порядка (higher-order tunneling) и происходит с участием эффектов кулоновской блокады.

Наличие мелких кластеров, содержащих несколько атомов, наряду с относительно большими магнитными наногранулами приводит к увеличению $\Delta\rho/\rho$ в несколько раз при уменьшении температуры и в нанокомпозитах с металлической матрицей. Об этом свидетельствуют результаты эксперимента, выполненного на образцах Co/Ag нанокомпозита и подкрепленного модельными феноменологическими расчетами [95]. Учитывалось рассеяние электронов как на наногранулах, так и на более мелких частицах, которые трудно намагнитить, в связи с чем связанный с ними магнитный момент растет при понижении температуры до гелиевых значений даже в сильных магнитных полях.

Учет несферичности формы гранул так же, как и в случае суперпарамагнитного поведения намагниченности, приводит к отклонению от квадратичной зависимости $\Delta\rho/\rho(H)$, которая становится логарифмической в сильных полях [96].

Эффект Холла

В магнитном поле в тензоре проводимости появляются недиагональные компоненты, которые в простейшем случае немагнитного материала связаны с силой Лоренца, отклоняющей двигающиеся электроны в направлении, перпендикулярном их скорости и магнитному полю. Именно эти компоненты тензора приводят к эффекту Холла (ЭХ) — появлению электрического поля, перпендикулярного току, протекающему через образец, $\mathbf{E} = [\mathbf{j} \times \mathbf{B}]$.

При $x \gg x_c$, т. е. в условиях, когда наличествует хорошо сформированный металлический кластер, распространяющийся на весь объем образца, поведение ЭХ аналогично его поведению в нормальных металлах [97, 98]. Единственное отличие заключается в необходимости учитывать то, что объем кластера, по которому протекает ток, составляет лишь часть объема образца. Важной величиной является холловская компонента тензора удельного сопротивления в магнитном поле, или, другими словами, холловское удельное сопротивление $\rho_{xy} = E_y/J_x$. Для металлических гранул в диэлектрической матрице можно написать:

$$\rho_{xy} = \frac{\rho_{xy1}\sigma_1^2 + \rho_{xy2}\sigma_2^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \approx \rho_{xy1} + \rho_{xy2}\left(\frac{\sigma_2}{\sigma}\right)^2. \qquad (21)$$

Здесь индекс 1 относится к металлической, а индекс 2 — к диэлектрической фазе материала, и учтено, что металлические гранулы внедрены в диэлектрическую матрицу, т. е. проводимость металлической фазы $\sigma_1 \gg \sigma_2$. Проводимость диэлектрика приблизительно равна полной проводимости материала σ при $x \gg x_c$.

Отличие холловских сопротивлений в металле и диэлектрике еще сильнее, чем соответствующих электросопротивлений в этих же материалах. При $x \gg x_c$, в грубом приближении, холловское сопротивление наногранулированного металла практически совпадает с холловским сопротивлением металла, из которого состоят гранулы, $\rho_{xy} = \rho_{xy1}$. Этот результат связан с тем, что уменьшение доли образца, дающей вклад в ЭХ, компенсируется возрастанием плотности тока, протекающего через нее. Приближенное равенство (21) оказывается применимым и при $x < x_c$ на диэлектрической стороне перколяционного перехода.

Холловская компонента тензора проводимости за порогом перколяции изучена гораздо слабее, чем диагональная компонента электросопротивления. Это связано с малым количеством надежных экспериментальных данных по исследованию ЭХ в условиях прыжковой проводимости, т. е. с диэлектрической стороны перехода. Большинство экспериментальных результатов

получено при изучении полупроводников, и они во многом противоречивы (см. [99, 100] и ссылки там же). Работа Гальперина с сотр. [100] относится к 1992 г., однако с тех пор ситуация практически не изменилась.

Общее наблюдение состоит в том, что прыжковый ЭХ значительно меньше, чем при обычной зонной проводимости. Малость эта такова, что делает измерения весьма затруднительными. Трудность связана с наличием ряда паразитных э.д.с., величина которых превышает холловскую. Главные из этих паразитных эффектов связаны с неэквипотенциальностью (асимметрией) расположения холловских зондов [97] и с вкладом в напряжение на этих зондах эффектов некогерентной мезоскопики, обусловленных неоднородностью перколяционного кластера на масштабах, меньших его радиуса корреляции.

Специфика ферромагнитных металлов, включая и гранулярные, заключается в том, что их удельное холловское сопротивление

$$\rho_{xy} = R_0 B + R_s 4\pi M \tag{22}$$

имеет две составляющие, одна из которых (нормальная) обусловлена силой Лоренца и пропорциональна магнитной индукции B, а другая (аномальная) — пропорциональна намагниченности M (R_0 и R_s — соответствующие константы нормального и аномального ЭХ). Последняя связана с влиянием спин-орбитального взаимодействия (СОВ) на рассеяние спин-поляризованных электронов и существенно превышает нормальную составляющую.

В частности, для гранулированной системы $(NiFe)_x/(SiO_2)_{1-x}$ [101—104] установлено, что константа аномального эффекта Холла (АЭХ) R_s на два порядка больше R_0 и может на четыре порядка превышать свое значение в случае однородного металла ($x = 1$). Однако, несмотря на заметную величину ЭХ в этих материалах, имеющиеся эксперименты относятся к исследованию поведения ЭХ на металлической стороне перколяционного перехода [101—104].

Соображения, высказанные при обсуждении соотношения (22), справедливы и для магнитных гранулированных металлов, где ЭХ носит аномальный характер и его поведение при $x \gg x_c$ соответствует поведению объемного металла. Единственное отличие заключается в разнице объемов кластера и всего образца.

Как уже отмечалось, особенно сложны измерения ЭХ в режиме прыжковой проводимости вблизи перехода металл-диэлектрик, где вклад в ЭХ дает ряд механизмов с близкой энергией активации. В кристаллических полупроводниках наиболее существенный из этих механизмов — зонная проводимость, поскольку энергии активации электронов в зону и прыжковой проводимости близки, а вклад в ЭХ зонной проводимости гораздо больше. Этой проблемы не существует в случае исследования гранулированных металлов,

где энергия активации зонной проводимости (~10 эВ) на порядки превышает энергию активации прыжковой проводимости. Еще более существенен вклад прыжкового ЭХ в магнитных нанокомпозитах, где ЭХ усиливается в силу его аномального характера [98, 105]. Однако, даже в магнитных гранулированных металлах измерения ограничены в основном металлической стороной перехода [101—106]. ЭХ в условиях прыжковой проводимости в магнитных нанокомпозитах исследовался мало [76, 107].

Исходя из аналогии с полупроводниками, где переход к прыжковой проводимости сопровождается сменой механизма ЭХ, в нанокомпозите также можно ожидать смены механизма АЭХ. Действительно, еще Холстейном [108] было показано, что вероятность туннельного перехода между двумя центрами не содержит поправок, линейных по магнитному полю. Поэтому при описании ЭХ необходимо рассматривать как минимум три центра и учитывать возможность непрямых туннельных переходов [108]. Как результат, связь между холловским и продольным сопротивлением ослабляется: $\rho_h \propto (\rho_{xx})^m$, где показатель степени $m < 1$. В частности, предсказывается $m = 0.35$ для проводимости с переменной длиной прыжка и $m = 0.5$ — для проводимости с постоянной энергией активации [76], что заметно меньше, чем при обычной зонной проводимости ($m = 1$).

Туннельная проводимость в магнитных композитных материалах также не содержит члена, линейного по магнитному полю. Однако нам не известны работы, посвященные описанию АЭХ в этих условиях. Отметим лишь работу [109], в которой теоретически рассматривался случай сильного рассеяния *d*-электронов в ферромагнитных металлах, когда их движение носит прыжковый характер. При этом было показано, что ЭХ может возникать за счет коррелированного изменения (под действием СОВ) вероятности переходов между тройками состояний.

Отсутствие систематических экспериментальных данных по ЭХ в магнитных нанокомпозитах в диэлектрической области обусловлено высоким уровнем шумов, характерным для систем с перколяционным характером проводимости. Важную роль играет также паразитное влияние ГМС, связанного с асимметрией в расположении холловских зондов. Исследовались особенности ЭХ в пленках Fe/SiO_2 с очень малой асимметрией этих зондов [76]. Использовались цифровые методы накопления и фильтрации сигнала, что позволило фиксировать асимметрию сопротивления в магнитном поле на уровне ~10^{-2} %. Измерения ЭХ проводились в магнитных полях $\leqslant 10$ кЭ при температурах $T = 77$—300 K. Холловское сопротивление R_h определялось по разности значений поперечного сопротивления $R_{xy} = V_y/I_x$, отвечающих положительному (R_{xy}^+) и отрицательному (R_{xy}^-) направлениям магнитного поля: $R_h = (R_{xy}^+ - R_{xy}^-)/2$. Знак ЭХ оказался положительным, как и для монокри-

сталлического железа. Эти наблюдения ЭХ проводились в области $x < x_c \approx 0.6$, где прыжковый перенос является основным механизмом проводимости (см. рис. 7.7). Температурная зависимость удельного холловского сопротивления, так же как продольная проводимость, описывается «законом $-1/2$»:

$$\rho_H \propto \exp\left[\left(\frac{T_H}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right], \tag{23}$$

в котором характерную температуру T_0 (см. (18)) следует заменить на T_H.

Для подтверждения аномальной природы ЭХ, связанной со вторым членом в соотношении (22), иными словами, для установления связи между $\rho_h(H)$ и $M(H)$, были изготовлены два идентичных образца ($T_0 = 150$ K), один из которых (холловский) служил для изучения полевой зависимости $\rho_h(H)$, а другой — для измерения намагниченности методом магнитооптического эффекта Керра. Результаты измерений при $T = 77$ и 300 K приведены на рис. 7.13, из которого следует, что, как и в ферромагнитных металлах, полевые зависимости $\rho_h(H)$ и $M(H)$ совпадают. Отметим, однако, что коэффициент АЭХ $R_s = \rho_h(H)/M(H)$ достигает при $T = 77$ K величины, равной $1.6 \cdot 10^{-7}$ Ом·см/Гс. Это на пять порядков превышает значение R_s в объемном железе. Столь сильное увеличение невозможно объяснить, рассматривая ЭХ в отдельных гранулах.

Обратимся к параметрической зависимости холловского сопротивления от продольного сопротивления (параметр температура) для диэлектрических образцов (см. рис. 7.9). Видно, что для всех образцов R_h увеличивается с ростом R_{xx} (т. е. с уменьшением температуры). Если аппроксимировать зависимости степенной функцией $R_h \propto R_{xx}^m$, показатель степени $m = (0.44—0.59)$; среднее значение $m \approx 0.5$, что заметно меньше, чем следует из моделей АЭХ в ферромагнитных металлах [98] ($m = 1$ при асимметричном рассеянии, либо $m = 2$ в случае боковых прыжков), где рассматривается зонная, а не прыжковая проводимость. Вместе с тем это согласуется с предсказаниями для случая прыжковой проводимости [76, 110].

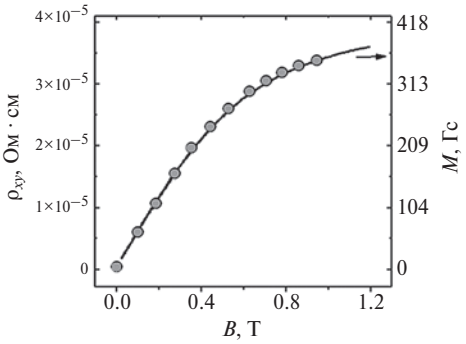


Рис. 7.13. Магнитополевые зависимости холловского сопротивления ρ_h (●) и намагниченности M (сплошная линия) при $T = 300$ K

Как уже упоминалось, в условиях прыжковой проводимости вклад в ЭХ возможен лишь при учете минимум трех центров [108]. Анализ холловской проводимости показал, что

при большом разбросе размеров магнитных наногранул и расстояний между ними существуют оптимальные треугольные конфигурации, с определенной длиной стороны l_H, дающие основной вклад в холловский ток [49, 76]. В этом приближении холловское сопротивление ρ_H можно представить в виде

$$\rho_H \propto \exp\left(\frac{l_H}{\lambda} + \frac{w_H}{kT}\right), \tag{24}$$

где $w_H = (e^2/\varepsilon a_H)[1 - (x/x_c)^{1/3}]$ — энергия активации электронного перехода между двумя первоначально нейтральными гранулами; a_H — размер гранулы; λ — характерная длина волновой функции электрона.

В этом приближении температурная зависимость холловского сопротивления описывается соотношением (23), совпадающим с «законом $-1/2$» (18), в котором, однако, характерную температуру следует заменить на $T_H = 2^{-3/2}T_0 \approx T_0/3$. Это приводит к скейлинговому соотношению: $\rho_H \propto \rho_{xx}^m$; $m \approx 0.6$, которое согласуется с экспериментом (см. рис. 7.9).

7.4. Квантоворазмерный переход металл — диэлектрик в нанокомпозитах

Рассмотрим свойства наногранулированного металла Fe/SiO_2 в непосредственной окрестности перехода металл — диэлектрик (см. рис. 7.7) при $(x - x_c)/x \ll 1$ [45]. Реально в исследованном образце толщиной 400 нм $x = 0.56 \approx x_c$, а металлический характер проводимости подтверждается данными, приведенными на рис. 7.14. Размер гранул Fe составляет ~4 нм (см. рис. 7.2). Действительно, проводимость плавно уменьшается в 3 раза в диапазоне температур 300—1.8 K, а при 300—70 K хорошо описывается соотношением $\sigma \propto \sqrt{T}$, соответствующим квантовым поправкам за счет электрон-электронного взаимодействия. Наблюдение квантовых поправок в гранулированных металлах при столь больших температурах не является удивительным в силу большой степени беспорядка в этих системах [45, 63, 79—81]. Ниже 70 K экспериментальные точки заметно отклоняются от этой зависимости в сторону больших сопротивлений, что может указывать на переход в диэлектрическое состояние.

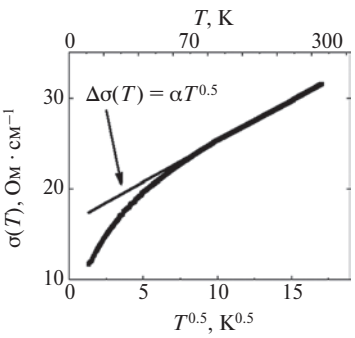


Рис. 7.14. Температурная зависимость проводимости пленки $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ с $x = 0.56 \approx x_c$

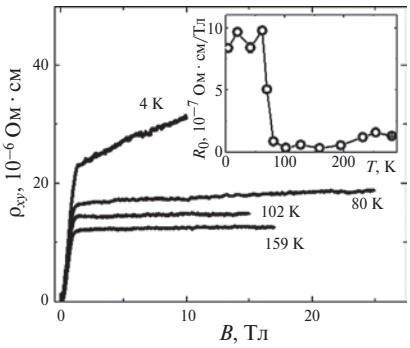


Рис. 7.15. Удельное холловское сопротивление $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ с $x = 0.56 \approx x_c$ в зависимости от магнитного поля. На вставке температурная зависимость коэффициента нормального эффекта Холла

При той же температуре $T_T \approx 60$—70 K наблюдаются заметные особенности в поведении ЭХ (рис. 7.15). Как видно из представленной на этом рисунке зависимости, наблюдаются два вклада в ρ_{xy}: нормальная ρ^o_{xy} и аномальная ρ^a_{xy} составляющие. Температурная зависимость ρ^o_{xy} в полях, превышающих поле насыщения намагниченности, показана на вставке рис. 7.15. Величина ρ^o_{xy} резко меняется в окрестности 60 K, в то время как выше и ниже этой критической температуры холловское сопротивление практически не зависит от температуры.

Резкий скачок более чем на два порядка при этой же температуре испытывает также спектральная плотность электрических шумов $S_v(f)$ (рис. 7.16). Как и для ЭХ, выше и ниже температуры $T_T \approx 60$ K уровень шумов практически постоянен, за исключением слабого роста при $T > 200$ K. В диапазоне температур 4—300 K спектральная плотность $S_v(f)$ пропорциональна $1/f^\beta$, где β близко к 1 (см. вставку на рис. 7.16). Это обычный $1/f$ шум, однако вблизи T_T неожиданно появляется негауссовская составляющая шумов большой амплитуды, которой определяются флуктуации сопротивления. В окрестности этой температуры наблюдается телеграфный шум с амплитудой $\Delta R/R \approx 4 \cdot 10^{-7}$ (рис. 7.17), что обычно характерно для перколяционных систем в точке перехода [110]. Все указанные особенности являются признаками перколяционного перехода или перестройки перколяционного кластера (ПК). Это очень

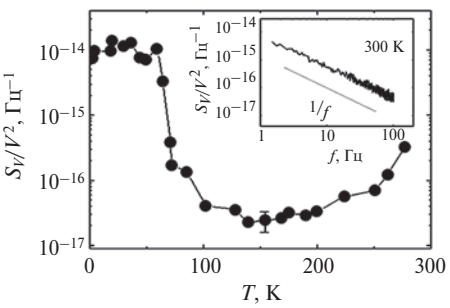


Рис. 7.16. Температурная зависимость спектральной плотности электрических шумов $S_v(f)$, измеренная на частоте 10 Гц. На вставке частотная зависимость этой же величины в двойном логарифмическом масштабе, измеренная при комнатной температуре, и для сравнения прямая соответствующая зависимости $1/f$

необычное поведение так как переход происходит не по мере изменения концентрации металла, а по температуре.

Для проверки данного предположения были проведены измерения температурной зависимости корреляционной длины ПК L_c [112]. Имеются две причины для появления ненулевого напряжения между холловскими контактами V_{Hp} в нулевом магнитном поле. Одна из них — тривиальное геометрическое несоответствие положения холловских контактов — около 5 мкм. Внутренняя неоднороность ПК на длинах меньших корреляционного радиуса также приводит к появлению V_{Hp} [112]. Предполагая, что при комнатной температуре V_{Hp} определяется геометрическим несоответствием контактов, можно найти вклад в V_{Hp} эффектов некогерентной мезоскопики, происходящих из-за электрической неоднородности ПК.

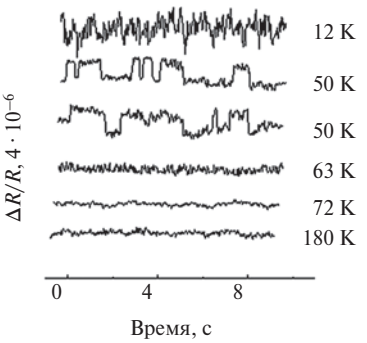


Рис. 7.17. Записи в реальном времени флуктуаций сопротивления пленки $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ с $x = 0.56 \approx x_c$ при различных температурах

На рис. 7.18 представлена температурная зависимость $\Delta V_{Hp}(T)$. Эта зависимость заметно отличается от аналогичной зависимости сопротивления всего образца, что свидетельствует о перестройке ПК. Значение ΔV_{Hp} может быть выражено через величину корреляционной длины L_c, $\Delta V_{Hp} \approx 2EL_c$ [112], где E — среднее поле в образце. Таким образом, из температурной зависимости напряжения $\Delta V_{Hp}(T)$ можно определить температурную зависимость изменений корреляционной длины ПК (см. вставку на рис. 7.18). Последняя, δL_c, демонстрирует пик при $T \approx T_T$. Оценка значения L_c в этой точке дает величину порядка 1 мкм. Это является сильным аргументом в пользу предположения о температурно индуцированном перколяционном переходе, поскольку, согласно теории, L_c расходится в точке перколяционного перехода.

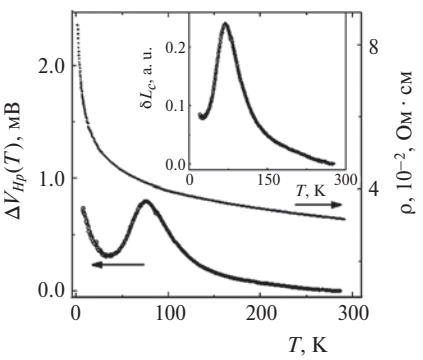


Рис. 7.18. Температурная зависимость напряжения ΔV_{Hp} между холловскими контактами, возникающего вследствие неоднородности перколяционного кластера, в сравнении с температурной зависимостью сопротивления всего образца $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ с $x = 0.56 \approx x_c$. На вставке показана температурная зависимость корреляционной длины перколяционного кластера

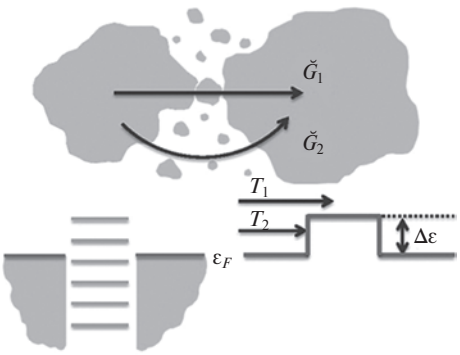


Рис. 7.19. Наглядная схематическая иллюстрация модели перехода металл — диэлектрик в пленке $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$ с $x = 0.56 \approx x_c$. В верхней части рисунка схематически изображено слабое звено перколяционного кластера. $\check{G}_1$ и $\check{G}_2$ — проводимости через слабое звено и шунтирующая ее прыжковая проводимость по диэлектрической фазе. Нижняя часть рисунка иллюстрирует возникновение барьера для электронов за счет размерного квантования их энергии в грануле слабого звена

Для объяснения природы данного перехода следует учесть наличие узких мостиков (слабых связей), соединяющих большие куски металлического кластера. Естественно предположить, что эти слабые связи образованы единичными металлическими гранулами (рис. 7.19). Такие геометрические сужения наблюдались в образце с помощью электронной микроскопии и их размер составлял величину порядка диаметра единичной гранулы железа (3—4 нм). Вклад в проводимость всего образца дают проводимость по металлическому ПК («бесконечному», связывающему контакты на краях образца) $\check{G}_1$ и прыжковая проводимость по диэлектрической фазе образца $\check{G}_2$, шунтирующая проводимость по слабым связям (см. рис. 7.19). В силу малого размера гранул энергия электрона в грануле квантуется и эффекты, связанные с размерным квантованием, следует учитывать. В итоге это приводит к образованию энергетического барьера $\Delta\varepsilon$ для электронов проводимости.

В простейшей модели высоту барьера можно оценить из соотношения $\Delta\varepsilon = 1/[N(\varepsilon_F)L^3] \sim \varepsilon_F/(k_FL)^3$, где $N(\varepsilon_F) \propto m^{3/2}\varepsilon_F{}^{1/2}/h^3$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми, здесь L — размер гранулы [113]. Отсюда, зная величину энергии Ферми и соответствующую плотность состояний, получаем оценку для высоты барьера порядка 10 мэВ при среднем размере гранул 3 нм, что согласуется с величиной $T_T \approx 70$ K. При низких температурах $T < T_T$ (температура T_2 на рис. 7.19) барьер препятствует дрейфовой проводимости через слабое звено. При более высоких температурах (температура T_1 на рис. 7.19) электроны свободно пролетают над барьером. Это приводит к кроссоверу от

туннельной проводимости к проводимости металлического типа. Таким образом, уменьшение температуры вызывает переход металл — диэлектрик, связанный с эффектами размерного квантования (квантоворазмерный переход). Обычно перколяционный переход вызывается изменением концентрации металла (от значений $x < x_c$ к значениям $x > x_c$). В данном случае переход происходит при изменении температуры, что отличается от обычной ситуации.

Как уже указывалось ранее, близость перколяционного перехода провоцирует андерсоновскую локализацию в слабых звеньях ПК. Это означает, что при низких температурах электроны в грануле, представляющей собой слабое звено, локализованы по Андерсону. Температура приводит к делокализации электронов, а ее увеличение вызывает рост концентрации свободных электронов. Последнее эквивалентно увеличению доли металла x, а это соответствует привычной ситуации перколяционного перехода, когда значение x начинает превышать x_c.

Температурная зависимость продольной проводимости позволила определить прыжковую проводимость $\breve{G}_2 \propto \exp\left(-\sqrt{T_0 / T}\right)$, где $T_0 = 12$ K. Вычитая из полной проводимости величину $\breve{G}_2$, находим температурную зависимость $\breve{G}_1$, представленную на рис. 7.20. Как следует из рис. 7.20, при температуре порядка T_T характер $\breve{G}_1(T)$ резко меняется. Если при низких температурах $\breve{G}_1$ практически не зависит от температуры, то при $T > T_T$ проводимость $\breve{G}_2 \propto \sqrt{T}$. Это находится в соответствии с представленной моделью перехода.

Действительно, при $T > T_T$ барьеры в слабых связях преодолеваются дрейфовым образом, проводимость имеет металлический характер, а ее температурная зависимость определяется квантовыми поправками. При низких температурах $\breve{G}_1$ определяется проводимостью слабых связей (гранул), которую можно рассматривать как проводимость точечных контактов, и она равна $\breve{G}_0 = e^2/h$ [61]. Ширина образца в 5 раз больше его толщины (пять параллельно соединенных образцов квадратного сечения), соответственно есть пять параллельных путей протекания и столько же параллельных точечных контактов. В итоге для сопротивления при $T \to 0$ K получаем 2.6 кОм, что согласуется с экспериментальным значением 3 кОм.

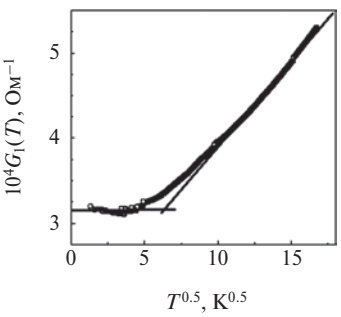


Рис. 7.20. Температурная зависимость металлической проводимости по перколяционному кластеру. Сплошные линии — проведены волюнтаристически (на глаз) для удобства читателя

Из температурной зависимости $\breve{G}_1$ (см. рис. 7.20) удается оценить распределение гра-

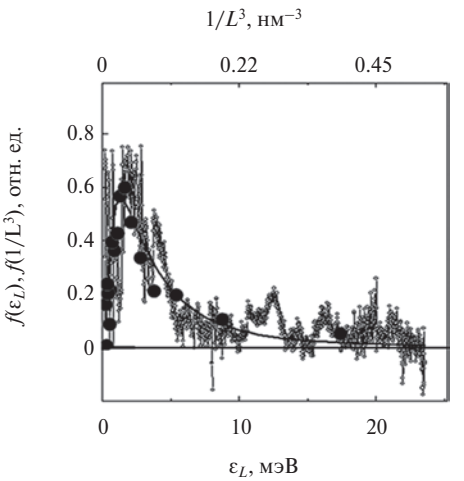


Рис. 7. 21. Функция распределения барьеров по энергии (маленькие кружки), найденная из температурной зависимости $\breve{G}_1$ (ширины перехода), и функция распределения гранул по размерам, найденная из данных электронной микроскопии (большие кружки). Сплошная линия — приближение экспериментальной кривой функцией $f(\varepsilon_L) \propto \exp[-\ln^2(\varepsilon_L/\varepsilon_0)/2\sigma^2]$, $\varepsilon = 1.35meV$, $\sigma = 1$

нул по размерам (рис. 7.21) [45]; результаты согласуются с данными электронной микроскопии. В рамках данной модели удается объяснить наблюденные особенности, а появление телеграфного шума объясняется влиянием на высоту барьера процессов зарядки-разрядки гранул в его окружении. Из температурной зависимости телеграфного шума находим энергию активации флуктуатора, за него ответственного (~100 мэВ). Эта величина находится в согласии с кулоновской энергией, необходимой для перезарядки одиночных гранул железа в изолирующей матрице.

7.5. Особенности магнитных нанокомпозитов на основе матрицы разбавленного магнитного полупроводника

В качестве матрицы был выбран магнитный полупроводник $Ga_{1-x}Mn_xSb$, который и сам по себе проявляет ферромагнитные свойства при температурах ниже 30 K. Даже в таком материале роль магнитных нанокластеров оказывается определяющей для магнитных и магнитотранспортных свойств.

Одной из основных задач спинтроники является получение магнитных полупроводников с высокой температурой Кюри. Преимуществом магнитных полупроводников перед металлическими магнетиками является возможность управлять свойствами этих материалов с помощью небольших внешних воздействий: электрическим полем или светом. Одним из способов повышения температуры Кюри в магнитных полупроводниках на основе соединений $A^{III}B^{V}$ (GaAs, GaSb, InSb) и других (Si, ZnO) может служить введение в них ферромагнитных кластеров. Свойства таких магнитных нанокомпозитов рас-

смотрим на примере $Ga_{1-x}Mn_xSb$ с магнитными нанокластерами MnSb (температура Кюри $T_c = 587$ K). Полученные выводы справедливы для большинства полупроводников с ферромагнитными нанокластерами.

Роль ферромагнитных кластеров в течение ряда лет была не вполне ясна, поскольку в большинстве экспериментов они давали вклад в сигнал намагниченности, но их наличие не отражалось на гальваномагнитных свойствах структур. В частности, в этих структурах отсутствовал аномальный эффект Холла (АЭХ), что свидетельствовало об отсутствии спиновой поляризации носителей заряда. Например, для кристаллов $Ga_{1-x}Mn_xSb$, выращенных методом Бриджмена ($x = 0.03$—0.14), на основании изучения температурной зависимости намагниченности сообщалось о проявлении ферромагнетизма с температурой Кюри $T_c \approx 540$ K, близкой к $T_c = 587$ K для MnSb [114]. Однако представленные в этой работе магнитополевые зависимости ЭХ линейны, в отличие от намагниченности, испытывающей насыщение.

Не было выявлено появления АЭХ в структурах GaMnSb [115] и GaMnAs [116, 117], содержащих ферромагнитные кластеры типа MnSb или MnAs, хотя вклад этих кластеров в намагниченность был существенным и наблюдался вплоть до комнатных температур. Поэтому не случайно в работах [115—121] предпочтение при определении T_c в материалах $(A^{III},Mn)B^{V}$ отдается исследованиям АЭХ, которые в случае однофазных растворов дают ту же величину T_c, что и исследования намагниченности [116—121]. Вопрос о причинах отсутствия в данных системах влияния на АЭХ ферромагнитных кластеров типа MnSb, MnAs оставался открытым, хотя в случае металлических ферромагнитных гранулированных сплавов АЭХ наблюдается достаточно хорошо, существенно превосходя по величине компоненту нормального ЭХ [122].

Напомним, что, как и в ферромагнитных металлах, холловское сопротивление R_{xy} подчиняется соотношению [98]:

$$R_{xy} = (R_0 B + R_s M)/d_c, \tag{25}$$

где d_c — толщина образца (канала проводимости). Это соотношение эквивалентно формуле (22), но здесь используется полное, а не удельное сопротивление. Важная роль АЭХ при исследованиях ферромагнетизма разбавленных магнитных полупроводников связана с тем, что этот эффект является мерой обменного взаимодействия носителей тока с магнитными ионами. Кроме того, в случае тонких пленок, когда велико влияние диамагнетизма подложек, АЭХ удобен для изучения в них магнитного упорядочения [121, 123, 124].

В работе [125] проведены исследования свойств магнитных нанокомпозитов на основе пересыщенных марганцем пленок GaMnSb, с общим содержанием Mn 10 % в матрице GaSb, полученных путем осаждения из лазерной плазмы

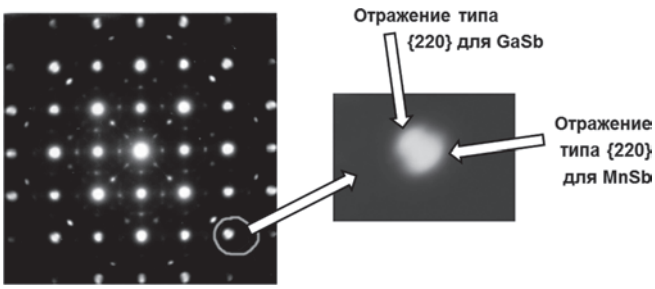


Рис. 7.22. Типичная электронограмма пленки (Ga,Mn)Sb (а) и увеличенное изображение обведенного участка электронограммы (б), показывающее близость матричных рефлексов типа {440} и рефлексов выделений {220}

(ОЛП). Структурные особенности и состав пленок были исследованы методами рентгенодифракционного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии (рис. 7.22 и 7.23). Было показано, что эти пленки представляли собой полупроводниковую матрицу $(Ga_{0.96}Mn_{0.04})Sb$, в которой находятся кластеры ферромагнитного металла MnSb.

Рисунок 7.22 демонстрирует достаточно высокое совершенство кристаллов и наличие рефлексов MnSb, свидетельствующих о присутствии этого материала. Его нанокластеры видны на изображении образца, полученного с помощью просвечивающего электронного микроскопа (рис. 7.23). Наличие MnSb кластеров подтверждается также данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [126].

Другая особенность этих пленок GaMnSb заключается в том, что они изначально имели *p*-тип проводимости даже в отсутствие Mn. Связано это с формированием в процессе роста пленок антиструктурных дефектов Ga_{Sb} (атомы Sb замещены атомами Ga), которые являются в GaSb мелкими акцепторами [127]. Нестехиометрия нанесенных слоев (величина отношения C_{Ga}/C_{Sb}) увеличивается с уменьшением температуры нанесения T_s. При этом удельное сопротивление ρ, измеренное при 300 K, в зависимости от T_s изменяется от $\rho = 4 \cdot 10^{-2}$ Ом · см ($T_s = 440$ °C) до $\rho = 3 \cdot 10^{-3}$ Ом · см ($T_s = 200$ °C). Это означает, что при увеличении отношения C_{Ga}/C_{Sb}, (с ростом T_s) возрастает концентрация дырок.

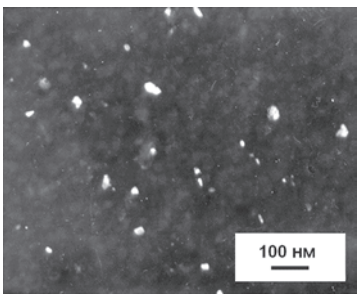


Рис. 7.23. Изображение образца GaMnSb в электронном микроскопе. Белые точки — гранулы MnSb

Результаты измерений намагниченности при комнатной температуре для пленок GaMnSb, полученных при разных T_s, приве-

дены на рис. 7.24. Видно, что, несмотря на существенные различия в проводимости пленок (концентрации дырок), значения намагниченности насыщения близки. В предположении, что магнитный момент определяется ионами марганца Mn^{2+} (полный спин $S = 5/2$), расчет дает их концентрацию $N_{Mn} = 1.1 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$ ($T_s = 200$ °C) и $N_{Mn} = 7.8 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ ($T_s = 440$ °C). Это согласуется с оценкой концентрации атомов Mn, выступающих в качестве примеси замещения Ga: $N_{Mn} = 7.1 \cdot 10^{20}$—$1.8 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$ при $x = 0.04$—0.10. Магнитные свойства этих пленок слабо зависят от концентрации дырок и содержат ферромагнитную фазу в приблизительно одинаковом количестве (см. данные по намагниченности на рис. 7.24). В этих условиях магнитные свойства структур естественно связать с наличием ферромагнитных кластеров MnSb [115—117]. Причем в пересчете на MnSb ($M_s = 71$ мТл [120]) объемное содержание ферромагнитной фазы составляет ≈0.07, т. е. заведомо меньше критической величины (≈0.6), отвечающей перколяционному переходу.

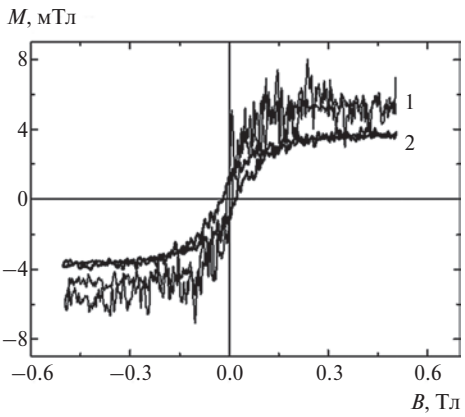


Рис. 7.24. Зависимости намагниченности от приложенного магнитного поля для пленок GaMnSb: 1 — толщина слоя 40 нм, $T_s = 200$ °C; 2 — толщина слоя 140 нм, $T_s = 440$ °C

В отличие от намагниченности, поведение ЭХ сильно зависело от концентрации дырок (температуры нанесения T_s). На рис. 7.25а, б представлены магнитополевые зависимости холловского сопротивления $R_{xy}(B)$. Концентрации носителей определялись по наклону зависимости $R_{xy}(B)$ в полях $B > 0.4$—0.5 Тл. Линейный характер этой зависимости в данном диапазоне полей демонстрируется на верхней вставке рис. 7.25б.

Из рис. 7.25 следует, что в образцах 1 и 2 ЭХ носит существенно аномальный характер в диапазоне $T = 77$—300 K, тогда как в образце 3, с наименьшей концентрацией дырок, ЭХ является нормальным. Из сопоставления данных рис. 7.25 для образцов 1 и 2 видно, что гистерезисный характер АЭХ подавляется с уменьшением концентрации дырок. Для образца 1 коэрцитивное поле достигает $B_c = 0.29$ Тл при $T = 77$ K и $B_c = 6.5$ мТл при $T = 300$ K (см. нижнюю вставку на рис. 7.25б). В то же время для образца 2 $B_c = 0.058$ Тл при $T = 77$ K, а при $T = 300$ K гистерезис в АЭХ не наблюдается. С помощью процедуры Arrott [128] (построение зависимости R_{xy}^2 от B/R_H) показано, что в образце 1 $T_c \approx 330$ K, в образце 2 $T_c \approx 180$ K, а для образца 3 она ниже 77 K.

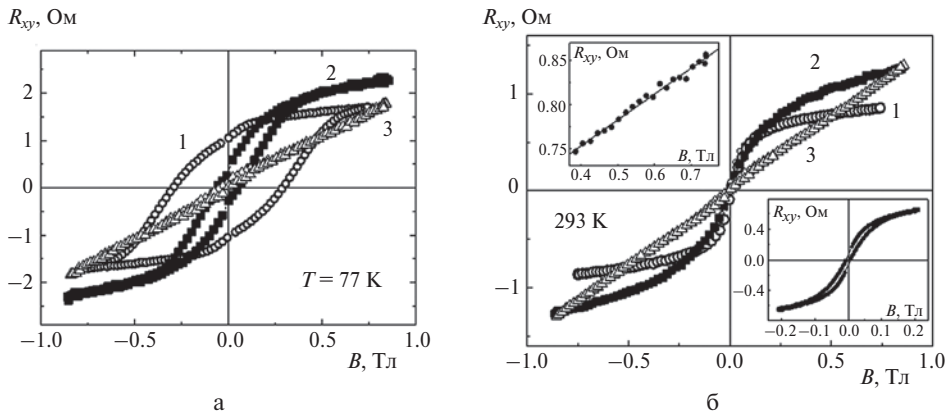


Рис. 7.25. Зависимости холловского сопротивления от приложенного магнитного поля для трех образцов структур GaMnSb/GaAs: 1 — $p = 5 \times 10^{20}$ см$^{-3}$, $T_s = 200$ °C, $d = 40$ нм; 2 — $p = 1.5 \times 10^{20}$ см$^{-3}$, $T_s = 200$ °C, $d = 70$ нм; 3 — $p = 3 \times 10^{19}$ см$^{-3}$, $T_s = 440$ °C, $d = 140$ нм. Номера кривых соответствуют номерам образцов. Температура измерений: а — 77 K; б — 293 K. На верхней вставке рис. 7.25б показана зависимость $R_H(B)$ образца 1 для значений B > 0.4 Тл, а на нижней вставке — для $-0.2 < B < 0.2$ Тл

Такое поведение АЭХ существенно отличается от его поведения в слоях GaMnSb, полученных МЛЭ при различных температурах выращивания [115]. При высоких температурах роста $T_s = 560$ °C в пленках, выращенных МЛЭ, Mn практически целиком находится в ферромагнитных MnSb кластерах. При этом концентрация дырок в GaSb матрице составила $2.4 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$ (для образца с суммарным содержанием Mn $x = 0.013$), а в ЭХ доминировала нормальная составляющая вплоть до $T \approx 10$ K. В данном случае (пленки GaMnSb получены по методу ОЛП) ЭХ является нормальным лишь в образце 3 с близкой концентрацией дырок ($p = 3 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$), существенно более низкой, чем в образцах 1 и 2.

Кардинальное же отличие образцов, данные которых представлены на рис. 7.22—7.25, проявляющееся в доминировании АЭХ при достаточно высоких температурах, от образцов, исследованных в [115], заключается в существенно большей концентрации дырок в GaSb матрице. Это связано с генерацией дефектов акцепторного типа (антиструктурных дефектов Ga_{Sb}) в процессе роста пленок методом ОЛП. С этим утверждением согласуется и сильная зависимость поведения АЭХ от концентрации носителей при постоянной концентрации ферромагнитной фазы (см. рис. 7.25).

В этой связи естественно предположить, что в полупроводниках с магнитными включениями взаимодействие носителей с ферромагнитными кластерами в значительной мере определяется наличием барьеров Шоттки на их

границе с полупроводниковой матрицей (в нашем случае на границе MnSb/GaSb). Соответственно, это взаимодействие зависит не только от содержания ферромагнитной фазы, но и от концентрации дырок, увеличение которой приводит к уменьшению ширины барьеров Шоттки.

Оценки показывают, что при концентрации ионизованных акцепторов $N_A^- \cong p = 10^{20}$ см$^{-3}$ ожидаемая ширина барьеров Шоттки должна составлять ≈2 нм. При оценке мы полагали, что высота барьеров Шоттки ф определяется положением максимума плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне GaSb, который в большинстве ковалентных полупроводников расположен от края валентной зоны на 1/3 от величины ширины запрещенной зоны E_g [113] (для GaSb $E_g = 0.7$ эВ). Между тем в этих условиях эффективная глубина l_ψ спада волновой функции тяжелых дырок ($m_{hh} = 0.23m_0$) под барьером составляет по оценке 1.3—2.5 нм, т. е. может оказаться даже больше ширины барьеров Шоттки при $p = 10^{20}$ см$^{-3}$ и ф $= (1/3) \cdot E_g$. При этом естественно ожидать сильного туннельного обмена между носителями матрицы и ферромагнитными кластерами[1]. Оценки l_ψ получены с использованием выражения для прозрачности треугольного барьера [113]; нижняя оценка l_ψ соответствует среднему электрическому полю области пространственного заряда слоя Шоттки, а верхняя — максимальному полю.

Таким образом, особенности поведения АЭХ в данном случае связаны с взаимодействием носителей заряда с ферромагнитными кластерами, которое в значительной мере определяется наличием барьеров Шоттки на их границе раздела с полупроводниковой матрицей, препятствующих этому взаимодействию. Взаимодействие носителей с ферромагнитными включениями и образование крупномасштабной ферромагнитной системы с дальнодействующим взаимодействием проявляется, когда с возрастанием концентрации дырок толщина барьеров Шоттки сравнивается с длиной волновой функции дырок (характерной длиной их туннелирования). Обсуждавшееся в литературе загадочное отсутствие АЭХ в магнитных полупроводниках с ферромагнитными включениями (нанокластерами MnSb или MnAs, обладающими высокими температурами Кюри) связано с наличием барьеров Шоттки на границах раздела металлических нанокластеров с полупроводниковой матрицей. Указан-

[1] Заметим, что среднее расстояние между ионизованными акцепторами при $p = 10^{20}$ см$^{-3}$ также оказывается около 2 нм. С учетом этого обстоятельства приведенные оценки фактически означают отсутствие барьеров Шоттки и наличие сильного обменного взаимодействия, приводящего к спиновой поляризации дырок, при этом происхождение АЭХ аналогично тому, что наблюдается в ферромагнитных полупроводниках.

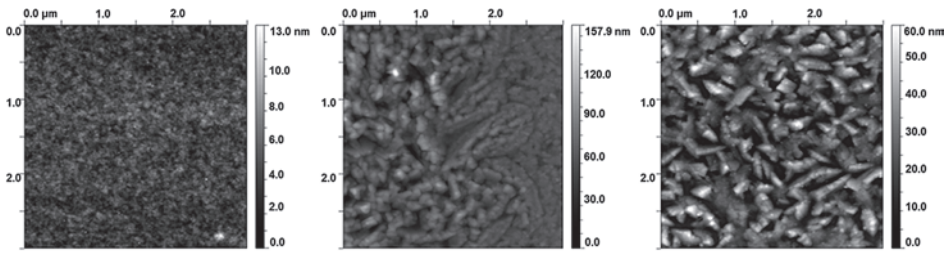
ные барьеры Шоттки при малых концентрациях носителей (~10^{19} $см^{-3}$) являются достаточно широкими и препятствуют взаимодействию носителей с ферромагнитными кластерами.

7.6. Магнитные нанокомпозиты на основе полимерной матрицы

В последнее время появилось много публикаций, касающихся магнитных и электрофизических свойств нанокомпозитов на основе полимерных матриц (см., например, [83, 84, 129—148]). Эластичность и пластичность этих материалов открывают ряд новых перспектив для их использования в электронике и сенсорике. Особое место в этом списке занимают приборы, называемые спиновым вентилем и использующие эффект гигантского магнетосопротивления [149]. Этот прибор состоит из двух ферромагнитных слоев (жесткого и мягкого ферромагнетика с большой и малой коэрцитивной силой) и немагнитного слоя, заключенного между ними. Именно такой элемент используется для считывания информации в системах с магнитной записью. В подавляющем большинстве работ, посвященных спиновым вентилям, использование полимера ограничивается промежуточным, немагнитным слоем (например, см. [149—152]). Однако с помощью магнитных нанокомпозитов на основе полимера с введенными в него магнитными атомами (Ni, Co, Fe) можно создать спиновый вентиль на основе единого материала, варьируя концентрацию магнитных частиц. С этой целью следует изучать магнитные и электрофизические свойства полимерных нанокомпозитов [83, 84, 134—137]. Важно, что такие материалы могут быть биосовместимыми. Один из наиболее перспективных материалов в качестве матрицы полимерного нанокомпозита — поли-пара-ксилилен (poly-p-xylylene, PPX). Именно магнитные нанокомпозиты на его основе обсуждаются в данном разделе.

Получение и структура пленок нанокомпозитов на основе полимеров

Наиболее эффективный и распространенный способ получения нанокомпозитов на основе PPX заключается в модификации синтеза из газовой фазы по методу Горхэма [153]. Этот метод, во-первых, позволяет получать пленки со строго контролируемой толщиной, высокой сплошностью и равномерностью нанесения на подложки со сложным рельефом поверхности и, во-вторых, является технологически совместимым с традиционными методами нанесения тонкопленочных покрытий — физическим и химическим осаждением из га-



а б в

Рис. 7.26. АСМ-изображения тонких пленок нанокомпозитов Ni-PPX с концентрацией металла 5 об.% (а), 7 об.% (б) и 9 об.% (в), толщина пленок ~300 нм. Размер изображений: 3 × 3 мкм

зовой фазы. Модификация метода Горхэма состоит в совместном осаждении паров металла и мономера п-ксилилена на подложку, охлажденную до 77 K в условиях высокого вакуума [154]. При разогреве соконденсата до комнатной температуры происходит полимеризация мономера с формированием матрицы PPX, которая препятствует агрегации наночастиц металла. Данный метод позволяет создавать гибридные композиты с размером наночастиц до 2 нм и узким распределением их по размерам. Более подробно методика синтеза нанокомпозитов изложена в работах [83, 84, 134, 135, 139, 155] и главе 5.

На рис. 7.26 представлены полученные с помощью АСМ изображения поверхности тонкопленочных нанокомпозитов Ni-PPX. Как видно из этих изображений, изменение содержания металла оказывает существенное влияние на структуру полимерной матрицы. Если при низкой концентрации никеля поверхность пленок нанокомпозитов однородная и локально гладкая (рис. 7.26а), то с увеличением концентрации Ni до 7 об.% начинает происходить полимеризация и кристаллизация PPX и образование супермолекулярных фрактальных структур (рис. 7.26б), которые при дальнейшем увеличении концентрации металла целиком покрывают поверхность пленки (рис. 7.26в). Данный эффект связан с влиянием металла на процессы полимеризации и кристаллизации PPX. Металлические частицы при этом играют роль центров полимеризации и кристаллизации.

Концентрация Ni (9 %), при которой супермолекулярные структуры (глобулы) полностью заполняют весь образец, коррелирует со значением порога перколяции в аналогичных системах [135]. Такая пространственная структура и расположение частиц металла (Ni) на поверхности полимерных глобул приводят к малому значению порога перколяции (≈8 об.%). Уменьшение значения этого порога в системе сферических металлических гранул в объеме диэлектрической матрицы, состоящей из глобул полимера, объяснено в модели «ядро-оболочка» («core-shell») [140, 141]. При концентрации Ni 9 % происхо-

дит переход к металлическому типу проводимости (см. ниже обсуждение электрофизических свойств).

При малых концентрациях никеля (5 %) размеры гранул малы (≈2 нм). За счет остаточного в объеме или проникающего с поверхности пленки кислорода Ni окисляется и в силу малости размера гранул доля неокисленного Ni оказывается малой, а структура гранул соответствует кристаллической решетке NiO. Об этом же свидетельствуют данные рентгеновских спектров поглощения при концентрации Ni менее 8 %. Если концентрация Ni превышает порог перколяции, доля NiO мала. При этом оксид покрывает лишь поверхность гранулы, не проникая внутрь, а поскольку размер гранул уже достигает 10 нм, оксид составляет лишь оболочку гранулы Ni, в то время как ее объем не окислен.

Отметим следующие особенности структуры композитов Ni-PPX: частицы Ni располагаются на поверхности полимерных глобул; подобная структура приводит к резкому снижению порога перколяции при значительном отношении объема полимера к объему металла; гранулы металла представляют собой металлическое ядро, окруженное поверхностной оболочкой окисла; при малой концентрации металла и, соответственно, малых размерах гранул весь объем гранулы окислен.

Магнитные свойства нанокомпозита Ni-PPX

Ферромагнитными свойствами обладают только композиты с содержанием магнитных металлов, превышающим порог протекания x_c. Как отмечено выше, в нанокомпозите Ni-PPX порог протекания сильно понижен и составляет величину около 8 об.%. Поэтому здесь мы рассмотрим свойства этих нанокомпозитов с $x > x_c$, а именно с концентрациями 15 об.% (не намного превышающей порог перколяции) и 30 об.%, которые мы будем обозначать как Ni15 и Ni30.

Представленные на рис. 7.27 и 7.28 кривые демонстрируют наличие ферромагнетизма и четкий гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой около 50 Э для образца Ni30 и 13 Э для образца Ni15. Намагниченность насыщения для образца Ni30 на порядок выше, а поле, в котором насыщение достигается (≈1 кЭ), больше, чем для образца Ni15 (≈100 Э). Это, а также разница в коэрцитивной силе соответствуют разнице в концентрации магнитных частиц

Кривая магнитного гистерезиса для образца Ni30 демонстрирует сужение в области нулевого значения магнитного поля. Это типичное поведение кривой намагниченности при наличии широкого распределения ферромагнитных частиц по размерам или, как в нашем случае, наличии частиц двух различных размеров (атомарные частицы и ферромагнитные кластеры) — двух

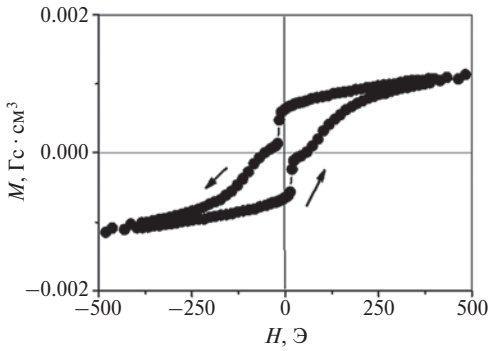


Рис. 7.27. Магнитополевая зависимость магнитного момента для образца Ni30. Кривые демонстрируют наличие ферромагнетизма и четкий гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой около 50 Э. Слабый наклон кривой в сильных магнитных полях связан с наличием диамагнитного вклада РРХ-матрицы в зависимость намагниченности от магнитного поля

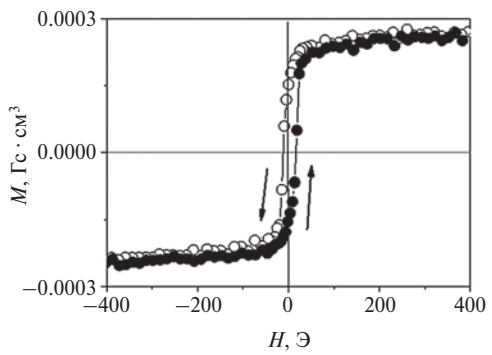


Рис. 7.28. Ферромагнитная составляющая магнитополевой зависимости магнитного момента для образца Ni15. Кривые демонстрируют четкий гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой около 13 Э. Диамагнитный вклад РРХ-матрицы в зависимость намагниченности от магнитного поля сравним по величине с ферромагнитным сигналом и вычтен из общей зависимости

различных вкладов в намагниченность образца. В образце Ni15 подобное сужение не наблюдается. При малой концентрации частиц и большом расстоянии между ними процесс образования кластеров затруднен и их мало.

Как уже было отмечено, гранулы никеля частично окислены даже при концентрации $x > x_c$, наличие относительного малого количества NiO было зафиксировано в ходе рентгеновских измерений. NiO — антиферромагнетик, и его присутствие должно приводить к сдвигу петли гистерезиса (exchange

bias) в сторону отрицательных значений магнитного поля. Мы не зафиксировали наличие этого эффекта в магнитометрических измерениях, но в аномальном эффекте Холла он обнаружен (см. ниже).

Значение коэрцитивной силы и величина магнитного момента свидетельствуют о том, что эти материалы в принципе могут быть использованы для магнитной записи информации, если будет разработана технология, позволяющая располагать их строгом порядке и на расстоянии, не допускающем их взаимодействия друг с другом.

Электрофизические свойства

Анализ электрофизических свойств полимерных нанокомпозитов на основе PPX с внедренными в него магнитными металлическими частицами Ni также проведем с помощью анализа свойств образцов Ni30 и Ni15.

При $x > x_c$ пленки демонстрируют металлический характер проводимости. Об этом свидетельствуют представленная на рис. 7.29 температурная зависимость продольного сопротивления R_{xx}, а именно рост R_{xx} с увеличением температуры и значение величины проводимости ($\approx 2 \cdot 10^{-3}$ Ом · см). Температурный коэффициент сопротивления таких пленок оказался равным $\alpha = 0.015\ \text{K}^{-1}$, что всего вдвое превышает значение α для чистого никеля.

Металлическое поведение пленок с содержанием Ni всего лишь 10—15 % объясняется тем, что за счет специфической пространственной структуры перколяционный порог понижается и подтверждает приведенные выше рассуждения относительно его значения в полимерных нанокомпозитах [140, 141].

Согласно выражению (22) в сильных полях в условиях насыщения намагниченности зависимость $R_H(B)$ линейна и определяется нормальной компонентой ЭХ, знак которой в нашем случае отрицательный и соответствует электронному типу проводимости, с концентрацией электронов $n = 5 \times 10^{19}$ см$^{-3}$. Обычно величину аномальной компоненты ЭХ находят путем вычитания вклада нормальной компоненты из полного холловского сопротивления. Последнюю определяют линейной подгонкой зависимости $\rho_{xy}(B)$ при больших значениях магнитного поля. Однако в данном случае аномальная компонента проявляется настолько ярко, что для ее

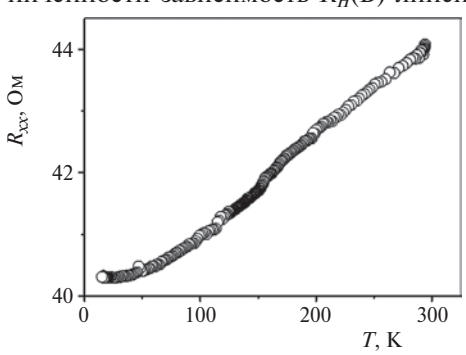


Рис. 7.29. Температурная зависимость сопротивления образца нанокомпозита Ni-PPX с содержанием никеля 30%. Характер этой зависимости типичен для металлических материалов

фиксации эта процедура излишня (рис. 7.30).

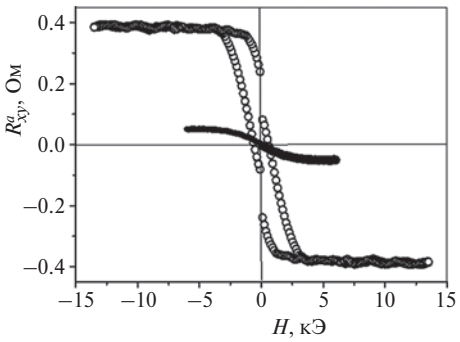


Рис. 7.30. Кривые зависимостей аномального эффекта Холла для образца Ni30 при температурах 300 K (сплошные кружки) и 4.2 K (пустые, светлые кружки)

При гелиевой температуре АЭХ в 7.7 раза превышает его амплитуду при комнатной температуре. Это указывает на сходное отношение намагниченностей насыщения при этих температурах. Такое сильное падение намагниченности насыщения говорит, что температура Кюри в исследованных пленках хотя и превышает комнатную, но незначительно. Данные на рис. 7.30 демонстрируют магнитный гистерезис при 4.2 K с коэрцитивной силой $H_c \sim 0.5$ кЭ, который отсутствует при комнатной температуре. Наблюдаемая петля магнитного гистерезиса немного смещена в сторону отрицательных значений магнитного поля, значения H_c составляют –0.56 и 0.61 кЭ. Такое обменное смещение наблюдается в ферромагнетиках, где наряду с ферромагнитной фазой присутствует и антиферромагнитная. Это согласуется с результатами наших недавних структурных исследований пленок, которые зафиксировали наличие антиферромагнитных включений NiO.

Из представленных данных вытекает, что знак АЭХ отрицателен и совпадает со знаком нормального ЭХ, и АЭХ в данном случае определяется взаимодействием носителей заряда с гранулами Ni. Наряду с АЭХ в этих пленках было зафиксировано хотя и слабое, но вполне измеримое ОМС, величина которого составляла 0.4 % в полях до 6 кЭ (рис. 7.31). Такое поведение присуще гранулированным металлам в условиях спин-зависящего рассеяния носителей заряда, когда величина ОМС пропорциональна M^2 (20). Сопротивление уменьшается при параллельной ориентации магнитных моментов гранул и максимально при $H = H_c$. В слабых магнитных полях наблюдается положительное магнетосопротивление, природа которого, скорее всего, связана с антилокализационными квантовыми поправками к проводимости [57—59].

Гигантское магнетосопротивление (ГМС) применительно к нанокомпозитам на полимерной основе было рассмотрено в работах [82, 86]. Анализировалась система, состоящая из ферромагнитных наночастиц, равномерно распределенных в неферромагнитной непроводящей матрице. То есть в данном случае эти наночастицы можно рассматривать как ферромагнитные электроды, равномерно распределенные по среде. Эта система располагалась между

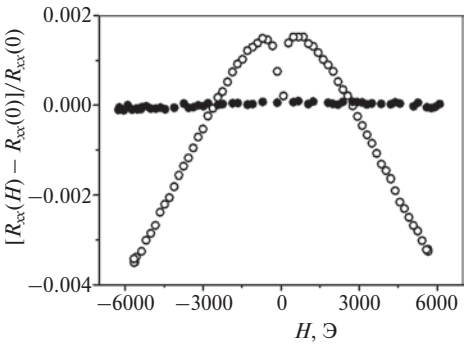


Рис. 7.31. Кривые магнетосопротивления для образца Ni30 до отжига (сплошные кружки) и после (пустые, светлые кружки)

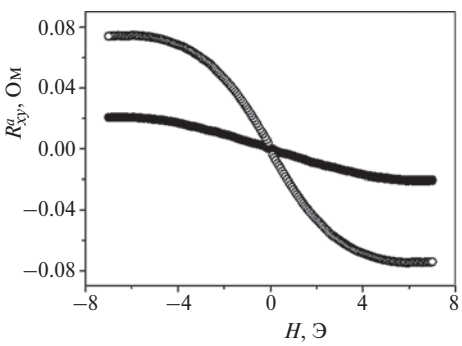


Рис. 7.32. Аномальные компоненты холловского сопротивления образца Ni30 до отжига (пустые кружки) и после (сплошные кружки)

двумя неферроманитными электродами [83, 84], в отличие от традиционных систем [13, 85], где ток протекал между двумя ферромагнитными электродами, разделенными неферромагнитной прослойкой.

Эксперименты показали [83, 84], что в РРХ с нанокластерами Fe_3O_4 с концентрацией железа 6 об.%, при комнатной температуре в магнитном поле 11 кЭ наблюдается ГМС величиной 20 %. Объяснение этим результатам было дано в работах [82, 86], где были получены выражения для гигантского магнетосопротивления в слабом, сильном и сверхсильном электрических полях. На основе проведенного рассмотрения был предложен метод перемагничивания наночастиц с помощью туннельного микроскопа с ферромагнитной иглой и показано, что этот метод может быть использован для записи информации с большой плотностью [87] (см. также главу 8).

Магнетосопротивление при отжиге возрастает (рис. 7.31), а после отжига сопротивление уменьшается с 40 до 8 Ом. Вид кривых зависимости сопротивления от магнитного поля типичен для анизотропного магнетосопротивления в системах магнитных композитов, когда магнитное поле перпендикулярно току [40, 89, 90]. После отжига уменьшается также величина АЭХ (рис. 7.32).

Этот эффект связан с возрастанием при отжиге размера гранул Ni.

7.7. Магнитополимерные микрокомпозиты: память формы и магнитоиндуцированная пластичность

Рассмотрим недавно обнаруженный и пока мало изученный эффект памяти формы, который проявляют мягкие магнитные эластомеры (ММЭ). Эти композиционные системы — один из новейших продуктов реализации идеи соз-

дания магнитоуправляемых (смарт) материалов путем добавления в их состав высокодисперсных магнетиков. Типичные современные ММЭ представляют собой мягкие (модуль упругости <100 кПа) эластомерные матрицы, наполненные микрочастицами низкокоэрцитивного магнетика. В качестве последнего обычно выступает карбонильное железо, хотя это может быть и феррит. Содержание магнитной фазы варьируется в широких пределах: от десятых долей до десятков объемных процентов. Практический предел составляет около 30 об.%, поскольку более насыщенные системы теряют способность деформироваться без разрушения. Полимерной основой ММЭ служат слабо сшитые каучуки [156—158], поливиниловый спирт [159], полиуретан [160, 161] и пр.

С точки зрения состава и морфологии в линейке магнитонаполненных композитов ММЭ располагаются в промежутке между давно и хорошо известными представителями этого семейства — магнитными резинами [162] и магнитореологическими суспензиями [163, 164], существенно отличаясь и от тех, и от других. В самом деле, хотя основой магнитных резин, как и ММЭ, являются эластомеры, однако ММЭ благодаря невысокой степени полимеризации имеют на два-три порядка меньшие значения модуля упругости. Это придает им способность к большим (до сотни процентов) обратимым механическим деформациям, что совершенно невозможно для магнитных резин.

С магнитореологическими суспензиями (МРС), где роль матрицы выполняет жидкость, ММЭ роднит способность к сильным структурным изменениям: в обеих системах намагничивание приводит к значительному агрегированию частиц. Результатом такой внутренней перестройки является сильная зависимость механических свойств от приложенного поля, т. е. магнитоуправляемая реология. Именно это особенность поведения делает указанные композиты чрезвычайно интересными объектами для приложений: на их основе разрабатываются датчики, демпферы, манипуляторы и пр. Принципиальное различие между ММЭ и МРС связано с тем, как протекает в них структурная релаксация. Действительно, матрица ММЭ представляет собой не жидкость, а высокоэластичную сетку, которая формируется при полимеризации прекурсора — взвеси порошка микрочастиц в жидком олигомере. В сшитом (полимеризованном) композите каждая феррочастица занимает внутри матрицы определенное положение; в отсутствие механических напряжений и магнитных полей это положение является для нее равновесным.

Внешние воздействия (магнитные и/или механические), налагаемые на образец ММЭ, изменяют пространственное распределение частиц и, тем самым, макроскопические свойства материала. Смещаясь из своих равновесных положений (например, собираясь в агрегаты), частицы создают в матри-

це упругие напряжения, существующие до тех пор, пока действует внешний фактор. После его снятия (например, выключение поля) происходит релаксация напряжений в матрице, в результате чего частицы возвращаются в свои равновесные положения, а материал восстанавливает исходные макроскопические свойства. В реальных ММЭ этот процесс хотя и не идеален, однако имеет высокую степень обратимости. Именно указанная обратимость принципиально отличает ММЭ от МРС, где вязкая матрица не создает возвращающих сил. В этих системах для возврата суспензии в исходное состояние приходится прибегать к внешним стимулам, например механически перемешивать среду или обрабатывать ее ультразвуком.

ММЭ — это гетерогенные системы, обладающие значительной структурной лабильностью. Поэтому понимание их макроскопических свойств, в число которых входит и эффект магнитной памяти формы, возможно только на основе мезоскопического подхода. Этот внутренний масштаб задается двумя характерными длинами: размером частиц и межчастичным расстоянием. Рассмотрим ММЭ наиболее распространенного типа — дисперсию микрочастиц карбонильного железа в слабо сшитом силиконовом каучуке [156—158, 165—167]. Размер частиц a здесь составляет 2—5 мкм, а межчастичное расстояние, оцениваемое как $\sim a/\phi^{1/3}$, где ϕ — объемная доля твердой фазы, при $\phi \approx 0.25$ имеет тот же порядок. Степень наполнения выбрана близкой к предельной, поскольку эффект памяти формы проявляют именно высоконаполненные ММЭ.

Порошки карбонильного железа, используемые при синтезе ММЭ, содержат частицы микронного размера, имеющие неправильную (rock-like) форму и не обладающие выраженной анизометричностью. Поскольку железо является низкокоэрцитивным (магнитомягким) ферромагнетиком, в отсутствие внешнего поля такие частицы находятся в многодоменном состоянии. Безгистерезисные кривые квазистатического намагничивания подтверждают этот вывод, т. е. в ненамагниченных ММЭ магнитное взаимодействие частиц отсутствует.

В поле частицы приобретают индуцированные магнитные моменты, и каждая из них сама становится источником поля, которое в самом грубом приближении можно полагать дипольным. В намагниченном ММЭ поля различных частиц взаимодействуют между собой, индуцируя, в силу анизотропии дипольного потенциала, сложное распределение сил притяжения/отталкивания. Под влиянием этих сил частицы стремятся перегруппироваться, чтобы понизить полную магнитостатическую энергию образца. Когда, следуя этой тенденции, частица сдвигается из своего положения равновесия, матрица создает силу упругого противодействия, тем более значительную, чем больше

величина смещения. Таким образом, новое состояние равновесия образца (в присутствии заданного поля) возникает как баланс между магнитостатическими (пондеромоторными) силами, которыми связаны частицы, и упругими силами, создаваемыми матрицей.

Указанная реакция на приложенное поле объясняет появление *эффекта магнитострикции* ММЭ (см., например, [168—170]). Он заключается в том, что при намагничивании образца, свободного от любой механической нагрузки, его размер в направлении поля изменяется. Поскольку коэффициент сжимаемости композита очень мал, то при этом меняются и размеры образца в поперечном направлении, а значит, и его форма. Перестройка мезоскопической структуры ММЭ, вызванная намагничиванием, проявляется не только в стрикционной деформации, но и в изменении модулей упругости материала [156, 168, 171, 172].

Эффект магнитоиндуцированной пластичности (магнитная память формы)

В подавляющем большинстве случаев приложение поля не сказывается на принципиальном характере отклика намагниченного образца ММЭ: его отклик на механическую нагрузку остается упругим, хотя и меняется по величине. Однако некоторые ММЭ обнаруживают уникальную способность в ответ на приложенное поле качественно менять характер своего механического отклика. Если в отсутствие поля образцы деформируются практически линейно-упруго, то, находясь под действием поля, они сохраняют значительную часть накопленной деформации и после полного снятия механической нагрузки. Величина этой остаточной деформации тем больше, чем сильнее приложенное поле [165, 173]. В достаточно сильном поле, такие образцы демонстрируют практически полный переход из упругого состояния в пластическое [166, 167].

В реальности такой материал, пока он намагничен, очень напоминает пластилин (рис. 7.33). Сминая комок ММЭ пальцами, ему легко можно придать произвольную форму. Эти очертания можно затем многократно изменять тем же способом, и каждый раз материал будет удерживать последнюю приданную ему конфигурацию. При выключении поля способность материала к пластической деформации исчезает: образец восстанавливает («вспоминает») свою первоначальную форму и свойства. Указанный эффект — его естественно называть *магнитоиндуцируемой пластичностью* или *магнитной памятью формы* [166] — вызван, очевидно, существенной перестройкой пространственной структуры наполнителя. В отличие от предтекстурованных материалов [156, 174, 175], где подобная структура создается на этапе полимеризации

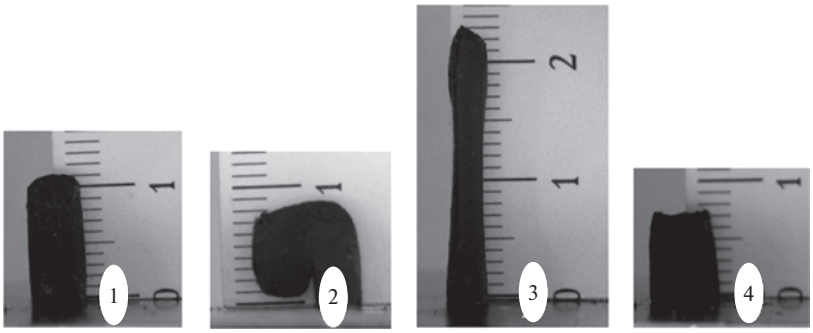


Рис. 7.33. Образец ММЭ в однородном поле переходит пластическое состояние (1) и сохраняет приданную ему форму после деформации с изгибом (2), вытяжки (3) или сжатия (4); иллюстрация смонтирована по материалам работы [160]

и является поэтому «вмороженной», изотропный ММЭ структурируется обратимо и немедленно утрачивает анизотропию при удалении поддерживавшего ее внешнего фактора.

Качественное рассмотрение

Принятая в настоящее время гипотеза связывает индуцированную пластичность ММЭ со структурными изменениями в ансамбле частиц наполнителя. Пусть магнитным наполнителем композита служат микрочастицы низкокоэрцитивного ферромагнетика (железо). При включении внешнего поля частицы намагничиваются (поляризуются) и каждая из них также становится источником неоднородного поля. Таким образом, локальное поле, самосогласованно определяющее магнитное состояние любой частицы ММЭ, представляет собой сумму внешнего поля и полей всех остальных частиц, кроме данной.

Ситуация усложнена тем, что, как указано выше, в высоконаполненных ММЭ межчастичные расстояния имеют тот же порядок, что и размеры самих частиц. В этих условиях при расчете пондеромоторных сил частицы следует рассматривать как протяженные объекты, намагниченность в которых распределена неоднородно. Это означает отказ от хорошо известного приближения парного дипольного потенциала в пользу мультипольных разложений высокого порядка в случае линейно намагничивающихся (парамагнитных) частиц [176] или использование нелинейной модели, учитывающей насыщение намагниченности, если материалом частиц является ферромагнетик [177].

Фундаментальным свойством пондеромоторного взаимодействия является его анизотропия. Простейший пример этой анизотропии — пара постоян-

ных диполей, где смена притяжения на отталкивание происходит при изменении угла между приложенным полем и направлением межцентрового вектора пары частиц. Аналогичным образом проявляет себя эта анизотропия и в системах индуцированных магнитных моментов, к которым относятся МРС и ММЭ. Так, в МРС, где частицы имеют трансляционную свободу, магнитные силы беспрепятственно собирают их в цепные агрегаты (жгуты, strands) вдоль направления приложенного поля [162, 163].

В ММЭ каждая частица имеет определенную локализацию внутри матрицы. Привязка к полимерному окружению может реализовываться как через химическую связь макромолекул с поверхностью частицы, так и в виде «ловушки», которую частица не может покинуть из-за того, что ее поперечник намного превышает размер ячейки полимерной сетки. Таким образом, в ММЭ, в отличие от МРС, магнитным силам, стремящимся собрать частицы в агрегаты, приходится преодолевать упругое сопротивление матрицы.

Однако силы магнитного притяжения быстро (как минимум, пропорционально $1/r^4$) нарастают при сближении частиц, и они почти всегда доминируют над упругими. Иными словами, мягкая полимерная сетка слабо препятствует агрегированию частиц. Существенно, однако, что сетка при этом не разрывается и сохраняет связь с частицами, т. е. свою топологию. По этой причине ММЭ, структурируясь при намагничивании подобно МРС, приобретает вместе со структурой еще и мелкомасштабное распределение высокоэластичных напряжений. В ответ на приложение внешней нагрузки в образце происходят и деформация полимерной сетки, и перегруппировка сильно взаимодействующих магнитных частиц и их агрегатов. Развитием этих процессов и определяет макроскопическое деформационное поведение ММЭ.

Дальнодействующий характер межчастичных магнитных сил приводит к индуцированному полем структурированию в ансамбле частиц на двух различных характерных масштабах. На мезоскопическом уровне небольшая группа близко соседствующих частиц при намагничивании уплотняется. Например, крупные частицы притягивают к себе те, что мельче [165], что не обязательно приводит к формированию сильно анизометричных кластеров. Заметное понижение локальной магнитостатической энергии может достигаться просто за счет сближения частиц, т. е. формирования, хотя и метастабильных, но достаточно устойчивых конфигураций. В макроскопическом аспекте структурирование ММЭ предполагает, что сформированные полем кластеры смещаются относительно друг друга, стремясь тем самым понизить магнитостатическую энергию образца в целом. Другими словами, кластеры выстраиваются в некоторую сверхструктуру (К-сетку), которая стремится вытянуть образец вдоль приложенного поля.

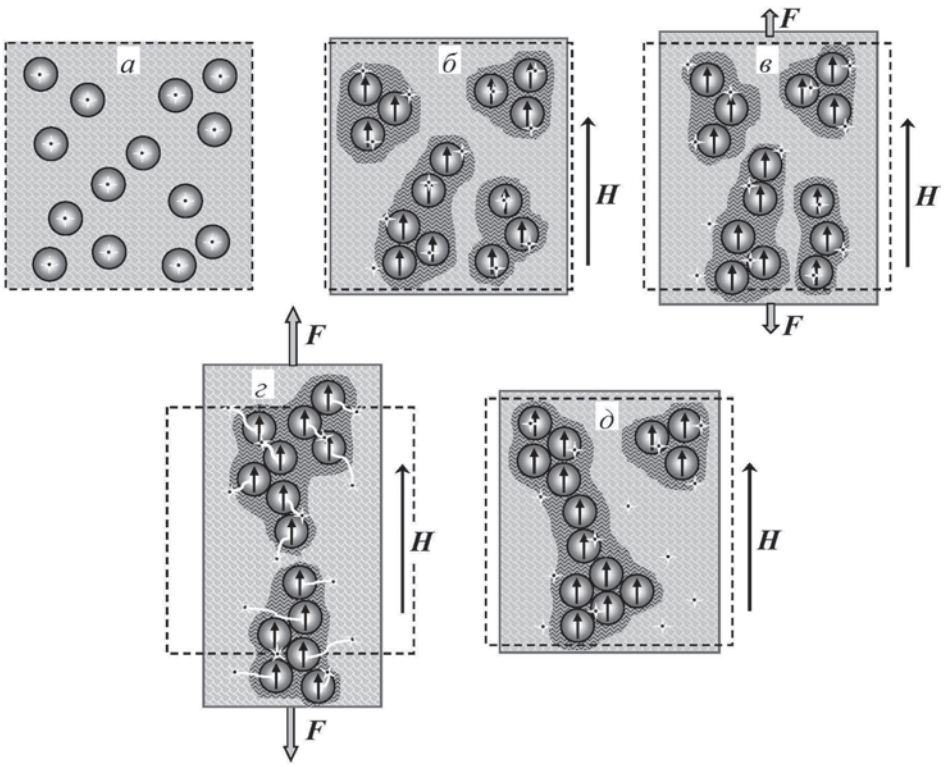


Рис. 7.34. Схема, иллюстрирующая возникновение индуцированной пластичности ММЭ при намагничивании и последующем наложении/снятии механической нагрузки (растяжение); штриховой квадрат — начальный контур образца; начальные положения частиц в предположении аффинного деформирования отмечены звездочками; на рисунке г белыми полосками показаны смещения частиц при деформировании образца

Очевидно, что если бы матрица полностью отсутствовала, то основным состоянием (абсолютным минимумом энергии) для К-сетки была бы цепь, в которой все магнитные частицы выстроены в нитку. Однако эта тенденция не может полностью реализоваться из-за того, что полимерная матрица (П-сетка) сопротивляется любым изменениям формы. Таким образом, равновесная деформация ММЭ возникает как результат баланса напряжений между К- и П-сетками. Если затем к системе приложить механическую нагрузку, то переход к новому состоянию равновесия изменит обе сетки.

Изложенные соображения иллюстрируют схемы на рис. 7.34. Пусть ненагруженный образец ММЭ (рис. 7.34а) помещен в постоянное однородное магнитное поле. Частицы наполнителя приобретают магнитные моменты, возникает конкуренция К- и П-сеток и, как следствие, макроскопическая де-

формация (магнитная стрикция) образца (рис. 7.34б). Приложение слабой механической нагрузки лишь незначительно изменяет внутреннюю структуру ММЭ, кластеры, возникшие при первичном намагничивании, сохраняют свою целостность (рис. 7.34в). Эффективный модуль упругости (наклон линии напряжение-деформация) намагниченного материала заметно увеличивается по сравнению со случаем нулевого поля, когда частицы наполнителя не взаимодействуют друг с другом.

Дальнейшее растяжение вызывает рост локальных напряжений, которые через П-сетку передаются на К-сетку. В этих условиях метастабильные кластеры должны удлиняться и переходить в конфигурации, отвечающие более глубоким энергетическим минимумам. Однако в ММЭ высокой плотности, где кластеры находятся в близком соседстве, больший выигрыш дает коллективная перестройка. Она осуществляется за счет разрыва первичных кластеров, а их фрагменты, перемещаясь, находят себе новых «партнеров». Такой распавшийся кластер локально разгружает полимер и создает в ММЭ очаг квазипластического течения. В этом отношении он подобен элементу сухого трения, на котором превышен предел текучести. В макроскопических наблюдениях отклик материала в режиме коллективной перестройки К-сетки выглядит как пластическое деформирование.

При остановке растяжения (рис. 7.34г) баланс упругих и магнитных напряжений сохраняется на достигнутом уровне и может изменяться разве что только под влиянием медленных процессов релаксации. Поскольку ММЭ не обладают заметной текучестью, то релаксация внутренних напряжений даже на больших временах не является для них определяющим фактором: в эксперименте это значение составило несколько процентов как для ММЭ на основе силиконового каучука [165, 178], так и для систем на основе полиуретана [179].

Обратный процесс (квазистатическая разгрузка) снижает внутренние напряжения. На этой стадии локальные напряжения, передаваемые П-сеткой на кластеры, вызывают «обратную» коллективную перестройку К-сетки. Вследствие этого сокращение длины образца также происходит в режиме упруго-пластичности. Структурные изменения протекают до снижения напряжений в П-сетке до уровня, ниже которого они утрачивают способность влиять на К-сетку.

В результате после завершения нагрузочного цикла (внешняя сила равна нулю) образец ММЭ накапливает некоторую остаточную деформацию (рис. 7.34д). Ее появление объясняется тем, что не все кластеры восстанавливают свою первоначальную структуру. В самом деле кластер, прошедший через несколько конфигураций, последовательно понижающих магнитную

энергию, уже не вернется в то метастабильное состояние, где находился в начале процесса. Таким образом, остаточная деформация ММЭ является равновесной, и избыточные (по сравнению с начальными) мезо- и макродеформации сетки поддерживаются внутренними напряжениями, которые создаются очень устойчивыми (т. е. находящимися в состоянии с минимальной магнитной энергией) кластерами. Напомним, что все представленные выше рассуждения относятся к случаю, когда на протяжении цикла приложенное магнитное поле остается постоянным.

Приведенные рассуждения относятся и к деформациям цилиндра из ММЭ, показанным на рис. 7.33, хотя последние и не являются результатами простого растяжения. Различие, однако, лишь в том, что каждую смену формы образца следует рассматривать как результат заданного цикла напряжения, а не деформации. Мультивариантность получаемых устойчивых конфигураций является следствием сильного энергетического вырождения многочастичной системы. В самом деле при размере частиц ~5 мкм и объемной концентрации дисперсного железа ~25 об.% в 1 см^3 композита содержится 10^9—10^{10} частиц.

При таком числе степеней свободы рассматриваемая система имеет множество близких по энергии состояний, разделенных потенциальными барьерами, величина которых много выше kT. В этих условиях вероятность спонтанного перехода между минимумами (надбарьерная диффузия) практически равна нулю, но систему легко вынудить к такому переходу, приложив небольшое внешнее напряжение. В качественном отношении ситуация сходна с той, что рассматривается в классической задаче о долговременной прочности [180], если положить, что альтернативным состоянием является не разрушение, а изменение формы. Наглядным, хотя и не полным, аналогом может служить комок, собранный из шариков магнитного конструктора: спонтанное изменение формы комка невозможно, однако для вынужденного изменения требуется минимальное усилие.

Феноменологическая модель

Формализовать приведенные выше соображения позволяет структурно-механическая модель (СММ), предложенная в [173, 178]. Она построена из известных элементов («примитивов»), используемых в классической реологии [181]. Эта схема (рис. 7.35) содержит две параллельные ветви, одна из которых — линейно-упругая пружина с жесткостью G_1. Вторая ветвь представляет собой последовательное соединение пружины с жесткостью G_2 и элемента сухого трения (элемент Сен-Венана), имеющего усилие сдвига S_2^*. Таким образом, образец ММЭ представлен как объединение двух подсистем, где цепь

1 — это П-сетка (эластомер, не содержащий частиц), а цепь 2 — это К-сетка (система жестких кластеров и связок между ними). Сетки вложены друг в друга и поэтому могут деформироваться только аффинно. Предполагается, что все введенные коэффициенты являются некоторыми функциями величины приложенного поля.

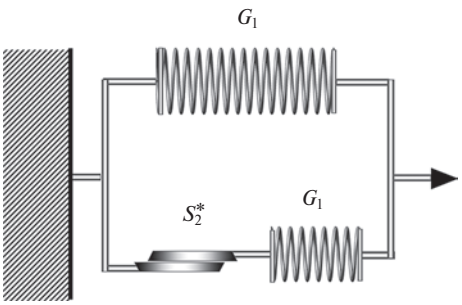


Рис. 7.35. Структурно-механическая схема ММЭ, обладающего индуцированной пластичностью

Покажем, как описывается цикл вынужденной деформации намагниченного ММЭ с помощью схемы на рис. 7.35. При малых растяжениях (напряжение в ветви 2 меньше S_2^*) «работают» только пружины 1 и 2, так что эффективная жесткость СММ равна $G_1 + G_2$. В момент, когда напряжение во второй ветви достигает S_2^*, сопротивление элемента Сен-Венана падает до нуля, и напряжение в ветви 2 перестает зависеть от деформации, сохраняя постоянное значение S_2^*. Деформация, соответствующая этому моменту:

$$\varepsilon_* = \frac{S_2^*}{G_2}, \tag{26}$$

а рост напряжения на СММ обусловлен только пружиной в ветви 1. При этом дифференциальный модуль упругости угол наклона прямой $dS/d\varepsilon$ уменьшается от $G_1 + G_2$ до G_1.

Остановим растяжение образца, когда деформация достигнет некоторой величины ε_m; при этом равновесное напряжение на СММ равно $S_m = G_1\varepsilon_m + S_2^*$. Хотя скольжение элемент Сен-Венана прекратилось, напряжение в цепи 2 остается равным S_2^*, теперь его создает пружина 2, деформированная до значения $\varepsilon_* < \varepsilon_m$, т. е. напряжение на СММ равно $S_m = G_1\varepsilon_m + G_2\varepsilon_*$.

При снижении нагрузки обе пружины стремятся вернуться в недеформированное состояние, так что дифференциальный модуль составляет $dS/d\varepsilon = -(G_1 + G_2)$. По достижении деформации $\varepsilon_m - \varepsilon_*$ (ветвь 2 СММ набрала ее в результате скольжения элемента Сен-Венана) пружина 2 восстановит свою исходную длину, но пружина 1 будет все еще растянута по сравнению со своим равновесным размером. При дальнейшей разгрузке пружина 1 продолжит сокращаться, сжимая при этом пружину 2. Напряжение в ветви 2 будет теперь иметь обратный знак по отношению к режиму растяжения. Поскольку линейная упругость симметрична по отношению к растяжению-сжатию, то

жесткость СММ при сжатии пружины 2 не изменится и останется равной $G_1 + G_2$. Когда и если сжатие в ветви 2 достигнет величины $-S^*$, то включится элемент Сен-Венана, и напряжение СММ станет равным $S = G_1\varepsilon - S_2^*$.

Сжатие системы остановится, когда напряжение на СММ обратится в нуль, т. е. напряжения в ветвях скомпенсируют друг друга. Этому состоянию соответствует остаточная деформация ε_r, величина которой зависит от того, включался ли элемент сухого трения на этапе разгрузки. Для такого события необходимо, чтобы напряжение в ветви 2 достигло значения $-S_2^*$. Такое возможно, если деформация, уменьшаясь, превысит по абсолютной величине значение $2\,\varepsilon_*$, т. е. ε_m перейдет через критическое значение

$$\varepsilon_c = \varepsilon_*\left(2 + \frac{G_1}{G_2}\right) = \left(\frac{1}{G_1} + \frac{2}{G_2}\right)S_2^*. \tag{27}$$

В общем случае остаточная деформация может быть представлена в виде

$$\varepsilon_r = \begin{cases} \dfrac{G_2}{G_1 + G_2}(\varepsilon_m - \varepsilon_*), & \text{при } \varepsilon_m < \varepsilon_c, \\ \dfrac{G_2}{G_1}\varepsilon_*, & \text{при } \varepsilon_m > \varepsilon_c. \end{cases} \tag{28}$$

Таким образом, при слабом растяжении остаточная деформация растет пропорционально приложенной, а при сильном — принимает постоянное значение.

Ввиду своей явной упрощенности модель рис. 7.35, конечно, не может претендовать на количественную точность при описании измерений. Однако она хорошо справляется с главной задачей — качественно верно представить эксперимент в целом. Это демонстрирует рис. 7.36; измерения проводились на цилиндрическом образце ММЭ состава силиконовый каучук/микропорошок карбонильного железа при объемной доле наполнителя 30 %. Другие

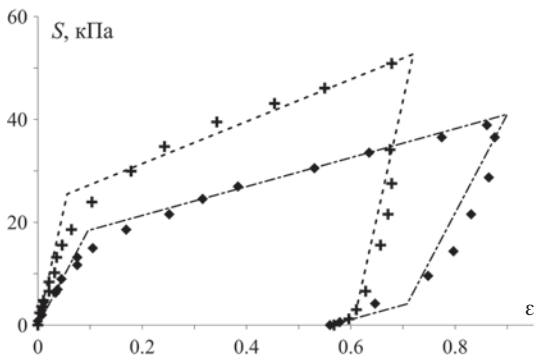


Рис. 7.36. Аппроксимация циклического растяжения цилиндра из намагниченного ММЭ с помощью структурно-механической схемы; внешнее поле равно H = 96 кА/м (левая панель) и H = 207 кА/м (правая панель). Экспериментальные данные — точки, жирные штриховые линии — модель, ее числовые параметры приведены в [168]

примеры применения модели для интерпретации экспериментов по пластическому деформированию ММЭ приведены в [178]. Сопоставляя графики на рис. 7.36, можно заметить, что в поле 96 кА/м модуль упругости $dS/d\varepsilon$ на участке завершения цикла значительно уменьшается. Между тем в поле 207 кА/м этот эффект практически отсутствует. Вероятной причиной такого поведения являются медленные релаксационные процессы в ММЭ (вязкоупругость), которые моделью не учитывались.

Мезоскопическая магнитомеханика частиц в полимерной матрице

Последовательная мезоскопическая теория магнитоиндуцированной пластичности (памяти формы) ММЭ еще не построена. В настоящее время основной рабочей гипотезой, является представление о «магнитных скрепках» (magnetic staples) — прочных кластеров, в которые объединяются частицы при намагничивании композита. Именно такая модель описана в предыдущем разделе и проиллюстрирована на рис. 7.35. Для многочастичной системы с дальнодействующими взаимодействиями к этому типу относятся как магнитные, так и упругие силы, определяющие магнитомеханику ММЭ — рассчитывать на решение задачи в полной постановке представляется маловероятным из-за ее чрезвычайной сложности. Однако понять физическую причину возникновения аналога сухого трения, на который опирается гипотеза «скрепок», вполне возможно.

Следуя работе [182], представим ситуацию в максимально упрощенном виде. Пусть две одинаковые сферические частицы с радиусами a и объемами $V = (4\pi/3)a^3$ прикреплены к концам линейной пружины с жесткостью k и длиной l. В центры частиц поместим индуцированные диполи с магнитными моментами $\mu = \chi HV$, параллельными оси пружины и направленными в одну сторону. Поскольку диполи находятся друг относительно друга в конфигурации «голова-хвост», то они испытывают взаимное притяжение. В предположении, что система одномерна, единственной модой отклика пружины на силы, создаваемые частицами, является ее сжатие. Равновесная длина l_* пружины определяется минимизацией полной (магнитная + упругая) энергии системы, а безразмерное значение $\rho = l_*/(l + 2a)$ этой длины определяется из уравнения

$$\rho^4(1 - \rho) = Q, \tag{29}$$

с параметром $Q = 6(\chi HV)^2/k(l + 2a)^5$. Как видно, условие $\rho = 1$ соответствует недеформированному состоянию пружины, а $\rho = 0$ — предельному сближению (контакту) частиц.

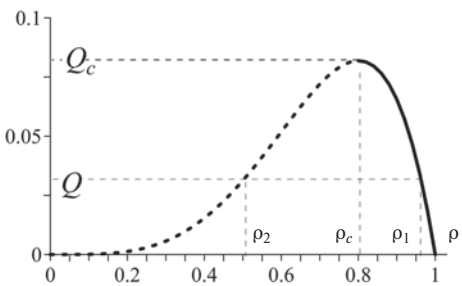


Рис. 7.37. Графический анализ уравнения (29); штриховые горизонтали — различные значения параметра Q; колоколообразная кривая изображает функцию, стоящую в левой части уравнения, ее сплошная ветвь соответствует линии устойчивых решений, штриховая — области неустойчивых решений

Рисунок 7.37 иллюстрирует графическое решение уравнения (29). Как видно, оно имеет положительные решения только при $Q \leqslant Q_c = 4^4/5^5 \approx 0.082$, где критическому значению параметра магнитного взаимодействия соответствует размер пары $\rho_c = 4/5$. Из двух решений, имеющихся в области $Q < Q_c$, т. е. при не слишком большом магнитном поле, только одно является устойчивым. Как видно, это решение означает слабое сжатие пружины ($\rho = \rho_1$) и, таким образом, малое изменение межчастичного расстояния. Усиление магнитного взаимодействия (перемещение вверх горизонтальной линии $Q = \text{const}$ на рис. 7.37) приводит к исчезновению устойчивого решения. Физически, это означает, что магнитные силы существенно превалируют над упругими и единственным возможным состоянием пары является коллапс: «падение» частиц друг на друга.

В работах [176, 177] модель [182] была существенно усложнена. Магнитное взаимодействие было рассчитано с учетом неоднородностей намагниченности, которые возникают в близко лежащих частицах (взаимная индукция). Как оказалось, этот эффект приводит к очень значительной (в несколько раз) перенормировке сил притяжения/отталкивания по сравнению с дипольной моделью. Для описания упругого взаимодействия были рассчитаны силы, действующие на частицы, смещающиеся внутри полимерного массива на расстояния порядка нескольких собственных радиусов. Был использован формализм нелинейной теории упругости (большие смещения) и нелинейное уравнение состояние матрицы (модель Муни — Ривлина [181]), учитывающее, что жесткость полимера возрастает с ростом степени деформации.

Несмотря на большие количественные различия, в качественном отношении выводы работ [176, 177] подтверждают скачкообразный характер перехода пары магнитомягких частиц в состояние плотного кластера при увеличении поля [182]. Эффект имеет гистерезисный характер [176, 177].

В многочастичной полидисперсной системе, какой является реальный ММЭ, должен возникать целый спектр парных кластеров и многочастичных агрегатов. Эти объекты, состоящие из частиц, прочно связанных магнитными

силами, играют роль «магнитных скрепок», которые, с одной стороны, делают материл жестче, а с другой — сообщают ему пластичность. Пороговая реакция «скрепок» на намагничивающее поле и на механическое воздействие, например растяжение, создает аналог сухого внутреннего трения в ММЭ, существующего в присутствии внешнего поля и полностью исчезающего при его выключении.

Заключение

Проведенное рассмотрение показало, что спектр магнитных и электрофизических свойств магнитных нанокомпозитов чрезвычайно широк и их можно целенаправленно варьировать, применяя различные материалы для металлических магнитных наногранул, типы матриц и управляя технологическими параметрами (скорость, температура осаждения, отжиг, материал подложки и т. д.). Однако эти материалы чувствительны к внешним воздействиям, таким как магнитное и электрическое поля, температура, давление (тактильное воздействие). Все это, а также простота технологии получения этих материалов открывают широкие возможности для использования этих материалов в различных приборных приложениях.

Значительная часть результатов, изложенных в данной главе, получена в НИЦ «Курчатовский институт» при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ № 15-29-01267. Оригинальные работы, посвященные моделированию материалов с магнитной памятью формы, результаты которых изложены в настоящей книге, выполнены в Институте механики сплошных сред Уральского отделения РАН при финансовой поддержке проектов РФФИ 14-02-96003 и МИГ С26/617 Министерства образования и науки Пермского края.

Авторы благодарны А.Д. Аронзону и Л.Б. Аронзон за помощь в подготовке этой главы. Ю.Л. Райхер благодарен Г.В. Степанову за полезные обсуждения.

Авторы

Аронзон Борис Аронович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией, НИЦ «Курчатовский институт» (Москва). Область научных интересов: физика неупорядоченных сред, полупроводники (в том числе магнитные), низкоразмерные системы.

Райхер Юрий Львович, д.ф.-м.н., зав. лабораторией, Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН (г. Пермь). Область научных интересов: физика мягкого магнитного вещества, физика магнитных наночастиц.

Литература

1. *Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., Arie Y.* Temperature dependence of the electrical conductivity of granular metal films. — Adv. Phys., 1975, **24**, 407.
2. *Denardin J.S., Knobel M., Dorneles L.S., Schelp L.F.* Structural, magnetic and transport properties of discontinuous granular multi-layers. — Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, **294**, 206—212.
3. *Beloborodov I.S., Lopatin A.V., Vinokur V.M., Efetov K.B.* Granular electronic systems. — Rev. Mod. Phys., 2007, **79**, 469—518
4. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В.* Новые направления физического материаловедения. — Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета, 2000. — 360 с.
5. *Гантмахер В.Ф.* Электроны в неупорядоченных средах. — М.: Физматлит, 2003. — 176 с.
6. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. — Acta Mater., 2000, **48**, 1.
7. *Poole C.P. Jr, Owens F.J.* Introduction to Nanotechnology. — N.Y.: John Wiley and Sons, 2003. — 378 p.; Нанотехнология. — М.: Техносфера, 2004. — 328 с.
8. Springer Handbook of Nanotechnology / ed. by B. Bushan. — Berlin: Springer, 2004. — 1500 p.
9. Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology / ed. by Goddard et al. — Boca Ration Fl.: CRC press, 2002. — 848 p.
10. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology / ed. by N.S. Halwa — N.Y.: ASP, 2011. — 15 volume set.
11. *Ajayan P.M., Shadler L.S., Braun P.V.* Nanocomposite Science and Technology. — N.-Y.: Wiley-VCH & Co. KgaA., 2003. — 230 p.
12. *Chien C.L.* Magnetism and giant magneto-transport properties in granular solids. — Annual Review of Materials Science, 1995, **25**, pp. 129—160.
13. *Babich M.N., Broto J-M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattice. — Phys. Rev. Lett., 1988, **66**, 2472.
14. *Goldanskii V.I., Trakhtenberg L.I., Fleurov V.N.* Tunneling Phenomena in Chemical Physics. — N.Y.: Gordon and Breach Science Publ., 1989. — 336 p.
15. *Murray C., Kagan C., Bawendi M.* Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. — Annual Review of Materials Science, 2000, **30**, 545.
16. *Помогайло А.Д.* Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. — Успехи химии, 2000, **69**, 60.

17. *Mirkin C.A.* Dip-pen nanolithography: Automated fabrication of custom multicomponent sub-100-nanometer surface architectures. — MRS Bulletin, 2001, **26**, 535.
18. *Kunze U.* Invited Review Nanoscale devices fabricated by dynamic ploughing with an atomic force microscope. — Superlattices and Microstructures, 2002, **31**, 3.
19. *Meyer E., Hug H.J., Bennewitz R.* Scanning probe microscopy. The Lab on a Tip. — Berlin: Springer, 2003. — 211 pp.
20. *Chik H., Xu J.M.* Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects. — Material Science and Engineering R., 2004, **43**, 103.
21. *Rehn L.E., Kestel B.J., Baldo P.M.* Self-organized porous-alumina implantation masks for generating nanoscale arrays. — Nuclear Instruments and Methods Physics Research, 2003, **206**, 490.
22. *Пархоменко Ю.Н., Белогорохов А.И., Герасименко Н.Н., Иржак А.В., Лисаченко М.Г.* Свойства самоорганизованных SiGe наноструктур, полученных методом ионной имплантации. — ФТП, 2004, **38**, 593–598.
23. *Гурович Б.А., Долгий Д.И., Кулешова Е.А., Велихов Е.П., Ольшанский Е.Д., Домантовский А.Г., Аронзон Б.А., Мейлихов Е.З.* Управляемая трансформация электрических, магнитных и оптических свойств материалов ионными пучками. — УФН, 2001, **171**, 105.
24. *Chou S.Y.* Nano-imprint lithography and lithographically assembly. — MRS Bulletin, 2001, **26,** 512.
25. Handbook of Microlithography, Micromashining and Microfabrication/edited by *Rai-Shoudhury P.* — Bellingham: SPIE Optical Engineering Press, 1997. — 596 p.
26. *Седова М.* Формирование и исследование магнитных тонкопленочных структур с заданными высокочастотными свойствами: канд. дис. физ.-мат. наук. М., 2005.
27. *Rostovshikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Nevskaya S.M., Nikolaev S.A., Lokteva E.S.* Nanostructured metal films: Fabrication and catalytic properties. — Catalisys Today, 2005, **105**, 344.
28. *Закгейм Д.А., Рожанский И.В., Смирнова И.П., Гуревич С.А.* Температурная зависимость проводимости композитных пленок Cu-SiO_2 — эксперимент и численное моделирование. — ЖЭТФ, 2000, **91**, 553.
29. *Lin X., Jaeger H.M., Sorensen C., Klabunde K.* Formation of long-range-ordered nanocrystal superlattices on silicon nitride substrates. — J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 3353.
30. *Yu D., Wang C., Wehrenberg B. L., Guyott-Sionnest P.* Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids. — Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, 216802.

31. *Zakheim D.A., Rozhansky I.V., Gurevich S.A.* Field effect in granular metal films. — Nanotechnology, 2003, **14**, 366.
32. *Stauffer D., Aharony A.* Introduction to the percolation theory. 2nd ed. — London: Taylor and Francis, 1992. — 192 p.
33. *Shklovskii B.I., Efros A.L.* Electronic properties of doped semiconductors. Volume 45 of Springer Series in Solid State Sciences — Berlin: Springer Verlag, 1984. — 216 p.
34. *Кирпатрик С.* Перколяция и проводимость // Теория и свойства неупорядоченных материалов / ред. В.Л. Бонч-Бруевич. — М.: Мир, 1977. — 449 с.
35. *Федер Е.* Фракталы. — М.: Мир, 1991. — 254 с.
36. *Abeles B., Pinch H.L., Gittelmann J.L.* Percolation conductivity in W-Al_2O_3 granular metal films. — Phys. Rev., 1975, **35**, 247.
37. *Sheng P.* Effective-medium theory of sedimentary rocks. — Phys Rev B, 1990, **41**, 4507–4512.
38. *Toker D., Azulay D.*, *Simoni N., Balberg I., Millo O.* Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials. — Phys. Rev. B, 2003, **68**, 041403(R).
39. *Saito T., Kitakami O., Shimada Y.* Magnetic properties and microstructure of FePt–SiO_2 nanocomposite films fabricated by nanocluster beam technology. — J. Magn. Magn. Mater., 2002, **239**, 310.
40. *Аронзон Б.А., Варфоломеев А.Е., Ковалев Д.Ю., Ликальтер А.А., Рыльков В.В., Седова М.А.* Проводимость, магнетосопротивление и эффект Холла в гранулированных пленках Fe/SiO_2. — ФТТ, 1999, **41**, 944.
41. *Вонсовский С.В.* Современное учение о магнетизме. — М.-Л. 1952. — 440 с.
42. *Honda S., Okada T., Nawate M., Takumoto M.* Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous Fe-SiO2 granular films. — Phys. Rev. B, 1997, **56**, 14566.
43. *Ferrari E.F., da Silva F.C.S., Knobel M.* Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. — Phys. Rev. B, 1997, **56**, 6086.
44. *Мейлихов Е.З.* Туннельное магнитосопротивление и эффект Холла гранулированных ферромагнитных металлов. — Письма в ЖЭТФ, 1999, **69**, 579.
45. *Raquet B., Goiran M., Negre N., Leotin J., Aronzon B., Rylkov V., Meilikhov E.* Quantum size effect transition in percolating nanocomposite films. — Phys. Rev. B, 2000, **62**, 17144.
46. *Мейлихов Е.З.* Долговременная релаксация намагниченности и туннельного магнитосопротивления гранулярных ферромагнетиков. — ЖЭТФ, 2000, **117**, 1136.
47. *Мейлихов Е.З.* Магнитные свойства гранулярных ферромагнетиков. — ЖЭТФ, 1999, **116**, 2182.

48. *Negre N., Raquet B., Goiran M. Leotin J., Meilikhov E.,* Magnetic properties of granular ferromagnetics. — Physica B, 2001, **298**, 515.
49. *Аронзон Б.А., Ковалев Д.Ю., Лагарьков А.Н., Мейлихов Е.З., Рыльков В.В., Седова М.А., Negre N., Goiran M., Leotin J.* Аномальный эффект Холла в гранулированных пленках Fe/SiO_2 в условиях туннельной проводимости. — Письма в ЖЭТФ, 1999, **70**, 83.
50. *Рыльков В.В., Аронзон Б.А., Давыдов А.Б., Ковалев Д.Ю., Мейлихов Е.З.* Долговременная релаксация магнитосопротивления в гранулярном ферромагнетике. — ЖЭТФ, 2002, **121**, 879.
51. *Escrig J., Landeros P., Retamal J.C., Altbir D., d'Albequerque C.J.* Magnetic behavior of nanoparticles in patterned thin films. — Appl. Phys. Lett., 2003, **82**, 3478.
52. *Meilikhov E.Z., Farzetdinova R.M.* Magnetic properties of regular arrays of nonspherical ferromagnetic nanogranules. — Microlectronic Engeneering, 2003, **69**, 288.
53. *Aronzon B., Davydov A., Kovalev D., Meilikhov E., Rylkov V., Sedova M., Leotin J.* Slow magnetoresistance relaxation in Fe/SiO_2-nanocomposites. — J. Magn. Magn. Mater., 2002, **242—245**, 631.
54. *Phillips W.A.* Two-level states in glasses. — Rep. Progr. Phys., 1987, **50**, 1657.
55. *Kirkpatrik S.* Percolation and conduction. — Rev. Mod. Phys., 1973, **45**, 574.
56. *Sarychev A.K., Brouers F.* New scaling for ac properties of percolating composite materials. — Phys. Rev. Lett., 1994, **73**, 2895.
57. *Altshuler B.L., Aronov A.G.* Electron-electron interaction in disordered conductors. 1—153. — in Electron-Electron Interaction in Disordered Systems / ed. by A.L. Efros and M. Pollak. — Amsterdam; North-Holland, 1985. — 699 p.
58. *Abrikosov A.A.* Fundamentals of the Theory of Metals. — Amsterdam: North-Holland, 1988. — 692 p.
59. *Lee P.A., Ramakrishnan T.V.* Disordered electronic systems. — Rev. Mod. Phys., 1985, **57**, 287.
60. *Имри Й.* Введение в мезоскопическую физику. — М.: Физматлит, 2004. 304 с.
61. *Buttiker M.* Quantized transmission of a saddle-point constriction. — Phys. Rev. B, 1990, **41**, 7906.
62. *Duke C.B.* Tunneling Phenomena in Solids / ed. By E. Burstein and S. Lundqvist. New York Plenum, 1969. — 582 c.
63. *Carl A., Dumpich G., Wassermann E.F.* Significance of quantum size effects in the conductivity of granular Pd_xC_{1-x} films. — Phys. Rev. 1994, **50**, 4802.
64. *Pakhomov A.B., Yan X.* Critical behavior of resistivity and Hall resistivity in percolating ferromagnetic metal-insulator films. — Phisica A, 1996, **229**, 402.

65. *Zhang X.X., Chuncheng Wan, Liu H., Li Z.Q., Ping Sheng*. Giant Hall effect in nonmagnetic granular metal films. — Phys. Rev. Lett., 2001, **86**, 5562.
66. *Хмельницкий Д.Е.* Андерсеновская локализация в протекательной структуре. — Письма в ЖЭТФ, 1980, **32**, 248—251.
67. *Gershenzon M. E., Echetrnach P. M., Bozler H. M., Bogdanov A. L., Nilsson B.* Quantum effects in the resistivity of percolated metal networks. — Phys. Rev. Lett., 1995, **74**, 446.
68. *Аронзон Б.А., Чумаков Н.К., Дитл Т., Вробель И.* Двухъямное отрицательное магнетосопротивление и квантовые эффекты в проводимости компенсированных кристаллов InSb. — ЖЭТФ, 1994, **105**, 405.
69. *Sheng P.* Physical phenomena in granular metals. — Phil. Mag., 1992, **65**, 357.
70. *Дыхне А.М.* Проводимость двумерной двухфазной системы. — ЖЭТФ, 1970, **59**, 110—115.
71. *Adkins C.J.* Hopping Conductivity in Granular Metals Revisited 191—211. — in Metal-Insulator transitions revisited / ed. by P.P. Edwards and C.N.R. Rao. — London, Bristol, PA.: Taylor & Francis, 1995. — 401 p.
72. *Zvyagin I.P., Keieper R.* Conduction in granular metals by hopping via virtual states. — Phyl. Mag. B, 2001, **81**, 997.
73. *Aronzon B.A., Likalter A.A., Rylkov V.V., Sarychev A.K., Sedova M.A., Varfolomeev A.E.* Studies of Magnetoresistance and Hall effect in Insulating Fe/SiO_2 granular films. — Phys. Stat. Sol. (b), 1998, **205**, 151.
74. *Sheng P., Abeles B., Arie Y.* Hopping conductivity in granular metals. — Phys. Rev. Lett., 1973, **31**, 44.
75. *Мейлихов Е.З.* Термоактивированная проводимость и вольтамперная характеристика диэлектрической фазы гранулированных металлов. — ЖЭТФ, 1999, **115**, 1484.
76. *Аронзон Б.А., Грановский А.Б., Ковалев Д.Ю., Мейлихов Е.З., Рыльков В.В., Седова М.А.* Концентрационная зависимость аномального эффекта Холла в гранулированных пленках Fe/SiO_2 ниже порога протекания. — Письма в ЖЭТФ, 2000, **71**, 687—692.
77. *Ioselevich A.S., Feigel'man M.V.* Coulomd blocade for tunneling through a long islands. — Phys. Rev. B, 2014, **90**, 115108.
78. *Feigel'man M. V., Ioselevich A.S.* Variable range cotunneling and conductivity of a granular metal. — JETP letters, 2005, **81**, 277—283.
79. *Carl A., Dumpich G., Hallfarth D.* Antilocalization and electron-electron interaction in thin granular palladium-carbon mixture films. — Phys. Rev. B, 1989, **39**, 3015.
80. *Savvides N., McAlister S. P., Hurd C. M., Shiozaki I.* Localization in the metallic regime of granular $Cu-SiO_2$ films. — Solid Stat. Commun., 1982, **42**, 143.

81. *Koike Y., Okamura M., Fukase T.* Weak and strong localization in three-dimensional granular bismuth films. — J. Phys. Soc. Jpn., 1985, **54**, 3018.
82. *Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И.* Проводимость композитов, содержащих ферромагнитные наночастицы. Роль магнитного поля. — ЖЭТФ, 2010, **138**, 1144—1151.
83. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства. — Журн. физ. химии, 1999, **73**, 264—276.
84. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N.* Metal containing polymers: cryochemical synthesis, structure and physico-chemical properties // Metal/Polymer Nanocomposites / ed. by G. Carotenuto & L. Nicolais. — N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 302 p.
85. *Binach G., Grunberg P., Creuzetetal G.* Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. — Phys. Rev. B, 1989, **39**, 4828.
86. *Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I.* Charge transfer in composites «dielectric + metal nanoparticles». Effect of electric and magnetic fields. — Int. J. of Quantum Chemistry, 2012, **112**, 2904—2914.
87. *Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И.* Перемагничивание ферромагнитной наночастицы, индуцированное током поляризованных электронов. — Письма ЖЭТФ, 2014, **99**, 237.
88. *Gitelman J.L., Goldstein Y., Bozovski S.* Magnetic properties of granular nickel films. — Phys. Rev., 1972, **5**, 3609.
89. *Milner A., Gerber A., Groisman B., Karpovsky M., Gladkih A.* Spin-dependent electronic transport in granular ferromagnets. — Phys. Rev. Lett., 1996, **76**, 475.
90. *Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., Gladkih A. and Sulpice A.* Magnetoresistance of granular ferromagnets. — Phys. Rev. B, 1997, **55**, 6446.
91. *Yakushiji K., Matani S., Takanashi K., Ha J.-G., Fujimori H.* Composition dependence of particle size distribution and giant magnetoresistance in Co-Al-O granular films. — J. Magn. Magn Mater., 2000, **212**, 75.
92. *Xu C., Hui P.M., Li Z.Y.* Dependence of the giant magnetoresistance on the concentration of magneticparticles in granular composites. — J. Appl. Phys., 2001, **90**, 365—369.
93. *Mitani S., Takahashi S., Takanashi K., Yakushiji K., Maekawa S., Fujimori H.* Enhanced magnetoresistance in insulating granular systems: evidence for higher-order tunneling. — Phys. Rev. Lett., 1998, **81**, 2799.
94. *Zhu T., Wang Y.J.* Enhanced tunneling magnetoresistance of $Fe{-}Al_2O_3$ granular films in the Coulomb blockade regime. — Phys. Rev., 1999, **60**, 11918.

95. *Ju Y., Xu C., Li Z.-Y.* Temperature dependence of giant magnetoresistance in CoAg granular composite. — J. Magn. Magn. Mater., 2001, **223**, 267—272.
96. *Meilikhov E.Z., Raquet B.* Магнетосопротивление нанокомпозита с несферическими гранулами ферромагнитного металла. — ЖЭТФ, 2001, **119**, 937.
97. *Кучис Е.В.* Гальваномагнитные явления и методы их исследования. — М.: Наука, 1990. — 264 с.
98. *Ведяев А.В., Грановский А.Б., Котельникова О.А.* Кинетические явления в неупорядоченных ферромагнитных сплавах. — М.: Изд-во МГУ, 1992. — 156 с.
99. *Mott N.F., Devis E.A.* Electron Processes in Non-Crystalline Materials. — Oxford.: Clarendon Press, 1979. — 582 p.
100. *Гальперин Ю.М., Герман Е.П., Карпов В.Г.* Эффект Холла в условиях прыжковой проводимости. — ЖЭТФ, 1992, **99**, 1991.
101. *Pakhomov A.B., Yan X., Zhao B.* Observation of giant Hall effect in granular magnetic films. — J. Appl. Phys., 1996, **79**, 6140—6142.
102. *Pakhomov A.B., Yan X.* Resistivity and Hall resistivity in percolating (NiFe)-SiO_2 films. — Solid State Commun., 1996, **99**, 139.
103. *Pakhomov A.B., Yan X., Wang N., Jing X.N., Zhao B., Fung K.K., Xhie J., Hung T.F., Wong S.K.* On the origin of the giant Hall effect in magnetic granular metals. — Physica A, 1997, **241**, 344.
104. *Pakhomov A.B., Yan X., Zhao B.* Giant Hall effect in percolating ferromagnetic granular metal–insulator films. — Appl. Phys. Lett., 1995, **67**, 3497—3499.
105. *Zhang X. X., Wan C., Liu H., Li Z. Q., Sheng P.* Giant Hall effect in nonmagnetic granular metal films. — Phys. Rev. Lett., 2001, **86**, 5562.
106. *Ying X.N., Wang N., Pakhomov A.B., Fung K.K., Yan X.* Effect of annealing on the giant Hall effect. — Phys. Rev. B , 1996, **53**, 14032.
107. *Овешников Л.Н., Кульбачинский В.А., Давыдов А.Б., Аронзон Б.А.* Аномальный эффект Холла в 2D гетероструктуре: квантовая яма GaAs/InGaAs/GaAs с отдаленным δ-слоем Mn. — Письма в ЖЭТФ**,** 2014, **100**, 648—653.
108. *Holstein T.* Hall Effect in impurity conduction. — Phys. Rev., 1961, **124**, 1329.
109. *Ведяев А.В., Грановский А.Б.* Аномальный эффект Холла в условиях прыжковой проводимости. — ФТТ, 1986, **28**, 2310.
110. *Liu X.-J., Liu X., Sinova J.* Scaling of the anomalous Hall effect in the insulating regime — Phys. Rev. B, 2011, **84**, 165304.
111. *Lust L. M., Kakalios J.* Dynamical percolation model of conductance fluctuations in hydrogenated amorphous silicon. — Phys. Rev. Lett., 1995, **75**, 2192–2195.

112. *Aronzon B.A., Rylkov V.V., Vedeneev A.S., Leotin J.* Incoherent mesoscopic phenomena in semiconductor structure of macroscopic size. — Physica A**,** 1997, **241**, 259.
113. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. — М.: Мир, 1984. — 456 с.
114. *Adhikari T., Basu S.* Carrier induced ferromagnetic ordering in Ga1-xMnxSb, a new III-Mn-V semimagnetic semiconductor. — J. Magn. Magn. Mater., 1996, **161**, 282—286.
115. *Abe E., Matsukura F., Yasuda H., Ohno H.* Molecular beam epitaxy of III-V diluted magnetic semiconductor (Ga,Mn)Sb. — Physica E, 2000, **7,** 981–985.
116. *Dietl T., Ohno H., Mutsukura F.* Hole mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. — Phys. Rev. B, 2001, **63**, 195205–195205—21.
117. *Ohno H., Matsukura F.* A ferromagnetic III-V semiconductor: (Ga,Mn)As. — Solid State Commun, 2001, **117**, 179–183.
118. *Jungwirth T., Jairo Sinova, Masek J., Kucera J., MacDonald A.H.* Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors — Rev. Mod. Phys., 2006, **78**, 809.
119. *Sato K., Bergqvist L., Kudrnovsk´y J., Dederichs P.H., Eriksson O., Turek I., Sanyal B., Bouzerar G., Katayama-Yoshida H., Dinh V.A., Fukushima T., Kizaki H., Zeller R.* First-principles theory of dilute magnetic semiconductors — Rev. Mod. Phys., 2010, **82**, 1633.
120. *Edmonds K.W., Boguslavski P., Wang K.Y. et al.* Mn Interstitial Diffusion in (Ga,Mn)As. — Phys. Rev. Lett., 2004, **92**, 037201.
121. *Nazmul A.M., Sugahara S., Tanaka M.* Ferromagnetism and high Curie temperature in semiconductor heterostructures with Mn δ-doped GaAs and *p*-type selective doping. — Phys. Rev. B., 2003, **67**, 241308®.
122. *Gerber A., Milner A., Karpovsky M., Sulpice A., Tuaillon-Combes J., Mélinon P., Perez A.* Anomalous magnetization of nanoscale ferromagnet/normal-metal systems: Possible evidence of the electronic spin polarization. — Phys. Rev. B, 2004, **69**, 134422—134422—4.
123. *Chiba D., Ohno H., Matsukura F., Omiya T., Dietl T.* Anomalous Hall effect in field-effect structures of (Ga,Mn)As. — Phys. Rev. Lett., 2010, **104**, 106601.
124. *Яковлева Е.И., Овешников Л.Н., Кочура А.В., Лисунов К.Г., Лахдеранта Э., Аронзон Б.А.* Аномальный эффект Холла в разбавленном магнитном полупроводнике $In_{1-x}Mn_xSb$ с кластерами MnSb. — Письма в ЖЭТФ**,** 2015, **101**, 136.
125. *Рыльков В.В., Аронзон Б.А., Данилов Ю.А., Дроздов Ю.Н., Лесников В.П., Маслаков К.И., Подольский В.В.* Особенности эффекта Холла в слоях GaMnSb, полученных осаждением из лазерной плазмы. — ЖЭТФ, 2005, **127**, 838.

126. *Yablonskikh M.V., Yarmoshenko Yu.M., Gerasimov E.G., Korotin M. A., Kurmaev E. J., Bartkowski S., Neumann M.* Local magnetic moments at X-ray spectra of 3d metals. — J. Magn. Magn. Mater., 2003, **256**, 396—403.
127. *Dutta P.S., Bhat H.L., Kumar V.* The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. — J. Appl. Phys., 1997, **81**, 5821.
128. *Arrott A.* Criterion for ferromagnetism from observation of magnetic isotherms. — Phys. Rev., 1957, **108**, 1394—1397.
129. *Sergeev G., Zagorskii Z., Petrukhina M., Zav`yalov S., Grigoriev E., Trakhtenberg L.* Preliminary study of the interaction of metal nanoparticle-containing poly-p-xylylene films with ammonia. — Anal. Comm., 1997, **34**, 113—114.
130. *Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Трахтенберг Л.И.* Газочувствительные и каталитические свойства ансамбля взаимодействующих наночастиц палладия. — Ж. физ. химии, 1998, **72**, 1912—1914.
131. *Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Николаева Е.В., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И.* Влияние света и адсорбции газов на электропроводность наногетерогенных металл-полимерных материалов. — Хим. физика, 1998, **17**, 168—173.
132. *Герасимов Г.Н., Николаева Е.В., Смирнова Е.И., Сочилин В.А., Трахтенберг Л.И.* Влияние концентрации металла и структуры матрицы на формирование наночастиц серебра при криохимическом синтезе полимерных композитов. — Доклады РАН, 2001, **380**, 213.
133. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Aleksandrova L.N., Potapov V.K.* Photo and radiation cryochemical synthesis of metal-polymer films: structure, sensor and catalytic properties. — Radiation Physics & Chemistry, 2002. **65**. 479.
134. *Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I.* Vapor Deposited Composite Films Consisting of Dielectric Matrix with Metal/Semiconductor Nanoparticles. 456—503. — in Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces / ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin and O.J. Ilegbusi. — Amsterdam: Elsevier Inc., 2007. — 785 p.
135. *Streltsov D.R., Mailyan K.A., Gusev A.V., Ryzhikov I.A., Erina N.A., Su C., Pebalk A.V., Ozerin S.A., Chvalun S.N.* Electrical properties, structure, and surface morphology of poly(p-xylylene)-silver nanocompoites synthesized by low-temperature vapor deposition polymerization. — Applied Physics A, 2013, **110**, 413.
136. *Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* Влияние магнитного поля на проводимость поли-п-ксилиленовых пленок, содержащих наночастицы железа и никеля. — Высокомолекулярные соединения, серия А, 2003, **45**, 1—8.

137. *Choudhury P. K., Ramaprabhu S., Ramesh K. P., Menon R.* Correlated conformation and charge transport in multiwall carbon nanotube-conducting polymer nanocomposites. — J. Phys.: Condensed Matter, 2011, **23**, 265303.
138. *Zavyalov S.A., Grigoriev E.I., Misurkin I.A., Titov S.V.* Structure and properties of titanium-polimer thin films nanocomposites. — Int. J. Nanoscience, 2005, **4**, 149—161.
139. *Vaeth K.M. and Jensen K.F.* Transition metals for selective chemical vapor deposition of parylene-based polymers. — Chem. Mater. 2000, **12**, 1305—1313.
140. *Mamunya Ye.P., Davydenko V.V., Pissis P., Lebedev E.V.* Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. — Europ. Polymer J., 2002, **38**, 1887—1897.
141. *Godovski D. Yu.* Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites 79—122. — in Advances in Polymer Science Ser., vol. 119. «Thermal and Electrical Conductivity of Polymer Materials» / ed. by Y.K. Godovski and V.P. Privalko. — Berlin, Heidelberg; Springer, 1995. — 130 p.
142. *Григорьев Е.И., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Чвалун С.Н.* Влияние адсорбции на проводимость самоорганизованных металл-поли-пара-ксилилен нанокомпозитов. — Письма в ЖТФ, 2002, **28**, 15.
143. *Хныков А.Ю., Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Лотонов А.М., Воронцов П.С., Чвалун С.Н.* Влияние влажности воздуха на диэлектрический отклик нанокомпозитов поли-пара-ксилилен/оксид титана. — Письма в ЖТФ. 2013, 39, 15.
144. *Gence L., Callegari V., Demoustier-Champagne S., Duvail J.-L.* Engineering nonlinear electrical behavior with asymmetric multi-segmented polymer–metal nanowires. — J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 9385—9394.
145. *Pozhar L.A.* Virtual Synthesis of Nanoscale Systems with Pre-Designed Properties: Fundamentals and Applications, Elsevier, Amsterdam: 2015, 382 p.
146. *Callegari V., Gence L., Melinte S., Demoustier-Champagne S.* Electrochemically template-grown multi-segmented gold-conducting polymer nanowires with tunable electronic behavior. — Chemistry of Materials, 2009, **21**, 4241—4247.
147. *Mingebach M., Walter S., Dyakonov V., Deibel C.* Direct and charge transfer mediated hotogeneration in polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. — Appl. Phys. Lett., 2012, **100**, 193302.
148. *Bag M., Narayan K.S.*, Universality in the intensity-modulated photocurrent in bulk-heterojunction polymer solar cells. — Phys. Rev. B, 2010, **82**, 075308.
149. *Hirota E., Sakakima H., Inomata K.*, Giant Magnetoresistance Devices. Berlin, Springer: 2002, 177 p.

150. *Dejene F.K., Flipse J., Bauer G.E.W., van Wees B.J.* Spin heat accumulation and spin-dependent temperatures in nanopillar spin valves. — 2013. — arXiv1301.2640D.
151. *Sayani M., Himadri S. M., Laiho R., Osterbacka R.* Organic spin valves: effect of magnetic impurities on the spin transport properties of polymer spacers. — New J. Phys., 2009, **11**, 013022.
152. *Liu Y., Watson S.M., Lee T., Gorham J.M., Katz H.E., Borchers J.A., Fairbrother H.D., Reich D.H.* Correlation between microstructure and magnetotransport in organic semiconductor spin-valve structures. — Phys. Rev. B, 2009, **79,** 075312.
153. *Gorham W.F.* A new, general synthetic method for the preparation of linear poly-p-xylylenes. — J. Polym. Sci. Part A, 1966, **4**, 3027—3039.
154. *Alexandrova L.N., Sochilin V.A., Gerasimov G.N., Kardash I.E.* Low-temperature polymerization of solid p-xylylene and producing of new Mg-containing poly-p-xylylene. 150—151. — in Proceedings of International Symposium on Polymers. — Mexico: 1—5 November, 1993.
155. *Streltsov D.R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Bessonova N.P., Kamasa P., Ivanov D.A., Chvalun S.N.* A study of p-xylylene polymerization kinetics by isoconversional analysis. — Thermochimica Acta 2013, **573**, 175–180.
156. *Jolly M.R., Carlson J.D., Mũnos B.C., Bullions T.A.* Magnetoviscoelastic resonse of elastomer composites consisting of ferrous particles embedded in a polymer matrix. — J. Intell. Mater. Syst. and Struct. 1996, **7**, 613.
157. *Никитин Л.В., Миронова Л.С., Степанов Г.В., Самусь А.Н.* Влияие магнитного поля на упругие и вязкие свойства магнитоэластиков. — Высокомолекулярные соединения, серия А, 2001, 43, 698.
158. *Никитин Л.В., Миронова Л.С., Корнев К.Г., Степанов Г.В.* Магнитные, упругие, структурные и магнитодеформационные свойства магнитоэластиков. — Высокомолекулярные соединения, серия А, 2004, **46**, 498.
159. *Ramanujan R.V., Lao L.* The mechanical behavior of smart magnet–hydrogel composites. — Smart Mater. Struct. 2006, **15**, 952.
160. *Hu Y., Wang Y.L., Gong X.L., Gong X.Q., Zhang X.Z., Jiang W.Q., Zhang P.Q., Chen Z.Y.* New magnetorheological elastomers based on polyurethane/Si-rubber hybrid. — Polymer Testing, 2005, 24, 324.
161. *Xu Y., Gong X., Xuan S.* Soft magnetorheological polymer gels with controllable rheological properties. — Smart Mater. Struct. 2013, **22**, 075029.
162. *Алексеев А.Г., Корнев А.Е.* Магнитные эластомеры. — М.: Химия, 1987. — 238 с.
163. *De Vicente J., Klingenberg D. J., Hidalgo-Alvarez R.* Magnetorheological fluids: A review. — Soft Matter, 2011, **7**, 3701.

164. *Wereley N.* Magnetorheology: Advances and Applications. — Royal Society of Chemistry, RSC Smart Materials, Cambridge, 2014. — 324 p.
165. *Stepanov G.V., Borin D. Yu., Raikher Yu.L., Melenev P.V., Perov N.S.* Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers. — J. Phys.: Cond. Matter, 2008, **20**, 204121.
166. *Nikitin L.V., Stepanov G.V., Mironova L.S., Gorbunov A.I.* Magnetodeformational effect and effect of shape memory in magnetoelastics. — J. Magn. Magn. Mater. 2004, **272—276**, 2072.
167. *Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D., Stepanov G., Nikitin L.V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M.* Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: part I. Material behavior in a magnetic field. — Polym. Adv. Tech., 2007, **18**, 883.
168. *Ginder J.M., Clark S.M., Schlotter W.F., Nichols M.E.* Magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers. — Int. J. Mod. Phys. B, 2002, **16**, 2412.
169. *Райхер Ю.Л., Столбов О.В.* Моделирование магнитострикционных деформаций в мягких магнитных эластомерах. — Вычислительная механика сплошных сред, 2009, **2**, 85.
170. *Stolbov O.V., Raikher Yu.L., Balasoiu M.* Modelling of magnetodipolar striction in soft magnetic elastomers. — Soft Matter, 2011, **7**, 8484.
171. *Stepanov G.V., Abramchuk S.S., Grishin D.A., Nikitin L.V., Kramarenko E. Yu., Khokhlov A.R.* Effect of a homogeneous magnetic field on the viscoelastic behavior of magnetic elastomers. — Polymer, 2007, **48**, 488.
172. *Ivaneyko D., Toshchevikov V., Borin D., Saphiannikova M., Heinrich G.* Mechanical properties of magneto-sensitive elastomers in a homogeneous magnetic field: Theory and experiment. — Macromolecular Symposia, 2014, **338**, 96.
173. *Melenev P.V., Raikher Yu.L., Rusakov V.V., Stepanov G.V.* Field-induced plasticity of soft magnetic elastomers. — J. Phys.: Conf. Series, 2009, **149**, 012094.
174. *Bellan C., Bossis G.* Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers. — Int. J. Mod. Phys. B, 2002, **16**, 2447.
175. *Abramchuk S., Kramarenko E., Grishin D., Stepanov G., Nikitin L.V., Filipcsei G., Khokhlov A.R., Zrínyi M.* Novel highly elastic magnetic materials for dampers and seals: part II. Material behavior in a magnetic field. — Polym. Adv. Tech., 2007, **18**, 513.
176. *Biller A.M., Stolbov O.V., Raikher Yu.L.* Modeling of particle interactions in magnetorheological elastomers. — J. Appl. Phys., 2014, **116**, 119404.
177. *Biller A.M., Stolbov O.V., Raikher Yu.L.* Mesoscopic magnetomechanical hysteresis in a magnetorheological elastomer. – Phys. Rev. E, 2015, **92**, 023202.

178. *Меленев П.В., Ковров В.Н., Райхер Ю.Л., Русаков В.В., Степанов Г.В., Полыгалова Л.С., Крамаренко Е.Ю.* Структурно-механическая модель упруго-пластического поведения мягких магнитных эластомеров. — Вычислительная механика сплошных сред, 2014, **7**, 423.
179. *Xu Y., Gong X., Xuan S., Li X., Quina L., Jiang W.* Creep and recovery behaviors of magnetorheological plastomer and its magnetic-dependent properties. — Soft Matter, 2012, **8**, 8483.
180. *Журков С.Н., Нарзуллаев Б.Н.* Временная зависимость прочности твердых тел. — Журн. техн. физики, 1953, **23**, 1677.
181. *Виноградов Г.В., Малкин А.Я.* Реология полимеров. — М.: Химия, 1977. — 437 с.
182. *Melenev P.V., Rusakov V.V., Raikher Yu.L.* Magnetic behavior of in-plane deformable dipole clusters. — J. Magn. Magn. Mater., 2006, **300**, 187.

ГЛАВА 8

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО МОМЕНТА ФЕРРОМАГНИТНОЙ НАНОЧАСТИЦЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ТОКА

Кожушнер М.А.[1], *Гатин А.К.*[1], *Гришин М.В.*[1], *Шуб Б.Р.*[1], *Ким В.П.*[2], *Хомутов Г.Б.*[2], *Гуляев Ю.В.*[3], *Трахтенберг Л.И.*[1]

[1] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

[2] Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

[3] Институт радиоэлектроники им. В.А. Котельникова РАН

Эффект зависимости величины тока между двумя ферромагнитными электродами, разделенными тонким слоем изолятора или немагнитного металла, от взаимной ориентации намагниченностей в электродах — эффект гигантского магнитного сопротивления (ГМС) — известен с 1988 г. [1, 2] и активно используется для считывания в системах магнитной записи информации. Теория этого явления для различных направлений тока относительно электродов, параллельного и перпендикулярного, была в основном построена в течение нескольких следующих лет, с 1989 по 1993 г. [3—5]. Имеется достаточно полный обзор экспериментальных и теоретических работ по проводимости и ГМС в неорганических композитах [6] (см. также главу 7).

Другая схема расположения электродов при изучении ГМС была предложена позднее [7]. При этом рассматривалась система, состоящая из ферромагнитных наночастиц, равномерно распределенных в неферромагнитной непроводящей матрице. То есть в данном случае эти наночастицы можно рассматривать как ферромагнитные электроды, равномерно распределенные по среде. В отличие от традиционных систем [1, 2], где ток протекал между двумя ферромагнитными электродами, разделенными неферромагнитной прослойкой (рис. 8.1а), эта система располагалась между двумя неферроманитными электродами [7, 8] (рис. 8.1б). Эксперименты показали [7, 8], что в полипараксилилене с нанокластерами Fe_3O_4 с концентрацией железа 6 об.% при комнатной температуре в магнитном поле 11 кЭ наблюдается ГМС величиной 20 %. Объяснение этим результатам было дано в работах [9, 10] (см. также главу 7), где рассматривалась проводимость композитов, содержащих ферро-

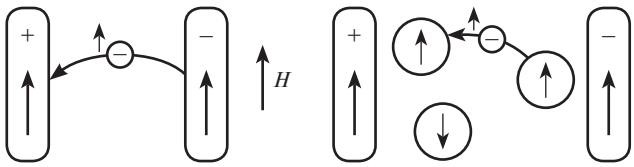


Рис. 8.1. Схема расположения электродов при изучении гигантского магнетосопротивления: а — традиционная схема расположения электродов. Ток проходит между двумя ферромагнитными электродами в магнитном поле H; б — альтернативная схема расположения электродов. Пространство между неферромагнитными электродами заполнено ферромагнитными наночастицами (промежуточными электродами) с преимущественным направлением магнитнитных моментов по полю. Ток проходит между этими электродами в магнитном поле H. Спины электронов в обоих случаях ориентированы по полю

магнитные наночастицы в электрическом и магнитном полях. Были рассмотрены три возможных режима протекания тока:

1) режим слабого электрического поля — изменение энергии электрона во внешнем поле при переносе с одной частицы на другую много меньше его тепловой энергии;
2) режим сильного электрического поля — изменение энергии электрона во внешнем поле при переносе с одной частицы на другую много больше тепловой энергии;
3) режим сверхсильного электрического поля — изменение энергии электрона во внешнем поле при переносе с одной частицы на другую заметно превышает энергию, необходимую для отрыва электрона от наночастицы.

В результате для рассмотренных случаев были найдены зависимости проводимости от температуры и магнитного поля, а также получены выражения для ГМС [9, 10]. Ранее первые два режима уже рассматривались в научной литературе [11, 12], но более полное и современное описание, а также решение задачи для третьего режима позволило обсудить новые эффекты [9, 10], которые не могли проявиться в работах [6, 11, 12].

Возможное теоретическое решение в некотором роде обратной задачи — перемагничивания магнитного домена поляризованным током, т. е. потоком электронов с преимущественным направлением спина, было предложено в 1996 г. [13].

Рассматривался ток при баллистическом пролете электронов из одного ферромагнитного электрода в другой. Было показано, что взаимодействие спинового магнитного момента токовых электронов, параллельного магнит-

ному моменту исходного ферромагнитного катода, с магнитным моментом ферромагнитного анода может привести к изменению направления намагниченности анода. Приблизительно в то же время Бергером обсуждалась возможность возбуждения магнона в ферромагнетике поляризованным током [14]. Учитывалось, что при возбуждении магнона намагниченность домена уменьшается на один магнитный момент электрона.

Изучалось также перемагничивание током доменов в массивной ферромагнитной среде [15] (в работе [13] рассматривалась наноразмерная слоистая среда). С этой целью было модифицировано кинетическое уравнение Ландау — Лифшица для перемагничивания домена. В этом модифицированном уравнении учитывалось взаимодействие магнитного момента поляризованного тока с магнитным моментом домена. Такое взаимодействие может привести к изменению стационарной намагниченности домена.

Возможность перемагничивания массивного магнитного домена, поперечный размер которого составлял порядка микрона, а толщина была порядка 10 нм, поляризованным током была экспериментально показана в работах [16—18]. Так, поляризованный ток, впрыскиваемый через точечный контакт, вызывал поворот намагниченности в $(Co\text{-}Cu)_N$-многослойных сэндвичах [16]. Наблюдалось также переключение ориентации магнитных моментов в (Co-Cu-Co)-сэндвичевой структуре при перпендикулярных электрических токах по всей плоскости домена [17]. В более поздней работе [18] изменение поляризации магнитного домена происходило за счет диффузионного потока поляризованных электронов через немагнитный проводник из другого ферромагнетика.

Стандартной процедурой исследования и изменения намагниченности наночастиц является использование зонда сканирующего микроскопа, АСМ или СТМ, обладающего собственной намагниченностью. Например, было изучено перемагничивание упорядоченного массива наночастиц диаметром 5—20 нм и высотой около 100 нм, состоящих из кобальта и сплава железо-хром, полем постоянного магнита на зонде атомно-силового микроскопа [19]. Показано, что эта методика позволяет как проводить диагностику векторов намагниченности, так и осуществлять эффективное воздействие на них. Двойные цепочки атомов Co, состоящих из нескольких десятков атомов и расположенных на поверхности Ir(001) с реконструкцией (5×1) и обладающие собственным вектором намагниченности, подвергались воздействию магнитного острия СТМ, изготовленного из хрома [20]. При этом фиксировалось изменение намагниченности цепочек.

Однако возможен и альтернативный вариант исследования магнитных наночастиц и воздействия на их магнитные характеристики, основанный на облуче-

нии образца током спин-поляризованных электронов. С помощью такой методики в работе [21] были исследованы магнитные свойства наноструктурированного покрытия, состоящего из наночастиц железа размером 20—40 нм и высотой менее 1 нм, нанесенного на монокристаллическую поверхность W(001). В частности, были установлены структура и электронное строение такого покрытия, их зависимость от положения на подложке, вектор намагниченности. В последнем случае использовался спин-поляризованный туннельный ток, полученный с помощью вольфрамового острия, покрытого слоем железа.

Дальнейшее развитие описанной выше методики привело к созданию метода спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии (SP-STM), который позволяет исследовать и проводить модификацию магнитных моментов наноструктур. Так, при достаточно высоких плотностях туннельного тока перемагничивался островок, состоящий из 100 атомов железа [22]. В дальнейшем было показано, что метод SP-STM позволяет обратимо намагничивать островок размером около 2 нм, состоящий из 40 атомов железа, причем пороговое значение туннельного тока в этом случае составляет около 1 мкА [23]. В продолжение вышеперечисленных работ исследовались также эффекты вращения магнитного момента суперпарамагнитных наноостровков Co, обусловленные воздействием туннельного тока [24].

Согласно работам [22—24] предполагаемый механизм перемагничивания ферромагнитных нанокластеров в СТМ включает его нагрев током. Даже небольшой нагрев, на величину порядка 1 K (ток 600 нА), при температуре образца 30 K [24] оказывал влияние на стабильность направления намагниченности малого, порядка нескольких десятков атомов, ферромагнитного островка. При этом для изучаемых в этих работах частиц размером около 2 нм и высотой менее 1 нм типичные рабочие значения составляют: спин-поляризованный туннельный ток — микроамперы, длительность импульса — сотни миллисекунд [23].

Отметим, что в основе теории [13—15] лежало следующее предположение: полный спиновый момент электронов тока, направленный вдоль намагниченности ферромагнитного катода, сохраняется и внутри домена — анода с другим направлением намагниченности. Процесс перемагничивания описывался как результат взаимодействия двух макроскопических магнитных моментов — момента самого домена и момента тока, т. е. предполагалось, что спиновые моменты токовых электронов остаются когерентными и внутри анода.

Другой подход, с учетом результатов работ [9, 10], к описанию перемагничивания отдельной наночастицы током был предложен в работе [25], где перемагничивание ферромагнитной наночастицы в СТМ рассматривалось на

основе кинетического уравнения для числа электронных спинов, направленных по и против направления намагниченности, которые при прохождении тока через домен отличны от равновесных значений. Было найдено, что перемагничивание наночастицы возможно лишь при токе, большем, чем некоторый критический ток I_{cr}. Величина I_{cr} зависит от размера наночастицы и степени намагниченности материала иглы и наночастицы, а время перемагничивания t_{mr} стремится к бесконечности, когда величина тока приближается к I_{cr}. Оценка I_{cr} для размера ферромагнитной наночастицы ~10 нм давала величину порядка 10нА [25].

В отличие от экспериментов [22—24], где перемагничивались маленькие ферромагнитные нанокластеры, в данной главе рассмотрено перемагничивание массивной наночастицы (~$15 \times 50 \times 50$ нм^3). Используется сканирующий туннельный микроскоп, где в качестве одного электрода служит ферромагнитная игла, а другим электродом является ферромагнитная наночастица, находящаяся на графитовой подложке. Рассматриваются следующие задачи: проводится перемагничивание наночастицы потоком электронов из ферромагнитной иглы, т. е. вначале игла является анодом и намагниченности в игле и наночастице направлены в одну сторону, а затем, спустя некоторое время, оказываются противоположными. При изменении электрической полярности, когда игла представлет собой катод, в результате протекания тока намагниченности наночастицы и иглы становятся направленными в одну сторону. Кроме того, измерены критические токи перемагничивания.

8.1. Теория перемагничивания массивных наночастиц поляризованным током

Развита теория изменения магнитного момента ферромагнитной наночастицы под воздействием электрического тока. Найдены условия перемагничивания наночастицы, находящейся между двумя электродами, один из которых ферромагнитен. Показано, что характерные времена перемагничивания заметно зависят от размера наночастицы, величины тока и времени релаксации спина электрона в наночастице.

Поляризованные токи через ферромагнитную наночастицу

Рассмотрим металлическую ферромагнитную наночастицу, расположенную между двумя проводящими электродами, один из которых также ферромагнитен. Пусть между электродами и наночастицей находятся тонкие слои изолятора, например слои окисла с толщинами l_1, $l_2 \leqslant 1$ нм. Тогда ток между электродами и наночастицей является туннельным. Наночастица из ферро-

магнитного металла ведет себя как ферромагнетик при диаметре наночастицы $d \geqslant d_{cr}$, где критический диаметр $d_{cr} \approx 3 \div 5$ нм [26, 27]. При этом, пока размер частицы меньше микрона, она представляет из себя единый магнитный домен и намагниченность направлена вдоль оси легкого намагничивания.

Найдем потоки электронов из ферромагнитного электрода с направлениями спина по и против ферромагнитной поляризации спинов в наночастице. При комнатных температурах характерное время релаксации энергии и импульса электрона, протуннелировавшего из одного электрода в другой, и оставшейся в первом электроде дырки ~10^{-15}—10^{-14} с. При этом длина пробега, на которой происходит изменение импульса, энергии и проекции спина электрона из-за столкновения с другими электронами, равна ~1 нм, т. е. при толщине наночастицы — электрода ~1 нм энергия и проекция спина влетевшего в наночастицу токового электрона прибавляются к сответствующим величинам в наночастице. Туннельные токи, которые в дальнейшем будут рассматриваться, составляют $I \leqslant 10^{-7}$ А. Среднее время между прохождениями электронов оказывается при этом $\tau_{inter} \geqslant 10^{-12}$ с. Поэтому туннельный ток протекает между электродами, которые находятся в энергетически равновесном состоянии.

Пусть направление намагниченности в ферромагнитном электроде составляет угол θ с направлением намагниченности наночастицы. Амплитуды туннельного перехода электрона из одного ферромагнетика в другой приведены в работе [9]. Полные токи электронов со спинами + и –, т. е. направленными по и против поляризации наночастицы, входящие из ферромагнитного катода в наночастицу, равны (здесь и в дальнейшем используется атомная система единиц)

$$I_{+}^{ent} = 2\pi \int d\varepsilon \overline{\left|B(\varepsilon, \nu_i, \nu_f)\right|^2} \exp\{-2\beta(\varepsilon)l\} \left\{\rho^{+}(\varepsilon)\rho_p^{+}(\varepsilon)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \rho^{-}(\varepsilon)\rho_p^{+}(\varepsilon)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right\} \times$$

$$\times \Big[f(\varepsilon - E_F, k_B T) - f(\varepsilon - E_F + U, k_B T) \Big], \qquad (1)$$

$$I_{-}^{ent} = 2\pi \int d\varepsilon \overline{\left|B(\varepsilon, \nu_i, \nu_f)\right|^2} \exp\{-2\beta(\varepsilon)l\} \left\{\rho^{-}(\varepsilon)\rho_p^{-}(\varepsilon)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \rho^{+}(\varepsilon)\rho_p^{-}(\varepsilon)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right\} \times$$

$$\times \Big[f(\varepsilon - E_F, k_B T) - f(\varepsilon - E_F + U, k_B T) \Big]. \qquad (1a)$$

Здесь верхний индекс *ent* в $I_{+,-}^{ent}$ означает вход тока в наночастицу; коэффициент $B(\varepsilon, \nu_i, \nu_f)$ зависит от энергии ε и орбитальных квантовых чисел начального и конечного состояния электрона; β(ε) — эффективный туннельный показатель, зависящий от электронной структуры разделяющего ферромагнетики изолятора с толщиной l (см. [28, 29]); $\rho^{+,-}(\varepsilon)$ и $\rho_p^{+,-}(\varepsilon)$ — плотности

состояний электронов со спинами по и против поляризации в катоде и наночастице соответственно; $f(\varepsilon - E_F, k_BT)$ — фермиевская функция распределения электронов, энергия Ферми E_F сдвинута в наночастице на напряжение U между катодом и наночастицей. Знак усреднения в подынтегральном выражении означает усреднение величины $\left|B(\varepsilon, \nu_i, \nu_f)\right|^2$ по орбитальным квантовым числам при данной энергии.

Интегрирование в выражениях (1), (1а) происходит примерно в интервале $[E_F + k_BT,\ E_F - U - k_BT]$. Поскольку в рассматриваемой задаче $U \ll E_F$, где E_F отсчитывается от дна зоны проводимости ферромагнитных d-электронов, то можно считать все величины, стоящие перед квадратными скобками в интегралах в выражениях (1) и (1а), при $\varepsilon = E_F$. Тогда вместо формул (1) и (1а) получаем

$$
\begin{aligned}
I_+^{ent} &= \tilde{R}U\left\{\rho^+\rho_p^+\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \rho^-\rho_p^+\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right\},\\
I_-^{ent} &= \tilde{R}U\left\{\rho^-\rho_p^-\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \rho^+\rho_p^-\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)\right\},
\end{aligned}
\tag{2}
$$

где $\widetilde{R} = 2\pi\overline{\left|B(E_F, \nu_i, \nu_f)\right|^2 \exp\left\{-2\beta(E_F)l\right\}}$, а $\rho^{+,-}$ и $\rho_p^{+,-}$ — плотности состояний на поверхности Ферми. Из-за стонеровского смещения дна зоны проводимости для плотностей d-электронов существует соотношение $n^- < n^+$ и $n_p^- < n_p^+$, поэтому $\rho^- < \rho^+$ и $\rho_p^- < \rho_p^+$. Записывая закон дисперсии d-электронов в ферромагнитной наночастице $\varepsilon = p^2/2m^*$ (где m^* – эффективная масса электрона), получаем, исходя из выражения для плотности состояний ферми-газа [30]:

$$
\rho_p^{+,-} = \frac{3^{1/3}}{\pi^{4/3}} m^* (n_p^{+,-})^{1/3}. \tag{3}
$$

Так как плотность состояний d-электронов на поверхности Ферми существенно больше, чем s-электронов, то можно считать, что весь ток I между электродами — это ток d-электронов. Тогда, учитывая, что $I = I_+^{ent} + I_-^{ent}$, из выражений (2) следует

$$
\begin{aligned}
I_+^{ent} &= I\frac{\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \alpha\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}{(1+\alpha\alpha_p)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + (\alpha+\alpha_p)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)},\\
I_-^{ent} &= I\frac{\alpha\alpha_p\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \alpha_p\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}{(1+\alpha\alpha_p)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + (\alpha+\alpha_p)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}.
\end{aligned}
\tag{4}
$$

В формулах(4) введены обозначения $\alpha = \rho^-/\rho^+$ и $\alpha_p = \rho_p^-/\rho_p^+$. Нетрудно получить выражения и для токов, выходящих из наночастицы в неферромагнитный электрод (см. также обзор по спинтронике [31]):

$$I_+^{ex} = \frac{I}{1+\alpha_p}, \qquad I_-^{ex} = \frac{I\alpha_p}{1+\alpha_p}. \tag{5}$$

Зная выражения для входящих и выходящих поляризованных токов, можно рассчитать кинетику перемагничивания.

Кинетика перемагничивания наночастицы

Найдем изменение под действием тока числа противоположно поляризованных электронов в наночастице. Обозначим N_+ и N_- числа электронов, спины которых направлены по и против направления первоначальной поляризации. Ясно, что токи $I_{+,-}^{ent}$ увеличивают эти величины, а токи $I_{+,-}^{ex}$ уменьшают их. Кроме того, необходимо учитывать релаксацию поляризации в ферромагнетике к равновесному значению. Такая релаксация осуществляется за счет рассеяния электрона с изменением направления спина, что возможно при спин-орбитальном взаимодействии. Поскольку электроны в ферромагнетике орбитально некогерентны, то вероятность рассеяния с изменением спина не должна зависеть от макроскопической спиновой поляризации. Время релаксации τ в наночастице по порядку величины должно совпадать с характерным временем перемагничивания домена в массивном ферромагнетике.

Естественно, что $N = N_+ + N_-$ остается неизменным. Для анализа кинетики перемагничивания удобно ввести безразмерную величину $x = (N_+ - N_-)/N$, а также параметр b, характеризующий равновесную намагниченность наночастиц, $b = N_-^{eq}/N_+^{eq} < 1$. Тогда $x^{eq} = (1-b)/(1+b)$, и, учитывая соотношения (4) и (5), получаем уравнение для x:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{I}{N}\left\{\frac{(1-\alpha\alpha_p)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)+(\alpha-\alpha_p)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)}{(1+\alpha\alpha_p)\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)+(\alpha+\alpha_p)\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} - \frac{(1-\alpha_p)}{(1+\alpha_p)}\right\} - \frac{1}{\tau}\left(x - \frac{1-b}{1+b}\right), \tag{6}$$

$$x(0) = x^{eq} = \frac{1-b}{1+b}. \tag{6a}$$

Необходимым условием возможности перемагничивания наночастицы током является отрицательность коэффициента перед током в уравнении (6), что приводит к неравенству

$$\tanh^2\left(\frac{\theta}{2}\right) > 1, \qquad \text{или} \qquad \theta > \frac{\pi}{2}. \tag{7}$$

Достаточное условие перемагничивания определяется величиной тока. Для простоты рассмотрим случай $\theta = \pi$, т. е. начальная намагниченность наночастицы противоположна намагниченности катода. Из формулы (3) и определений α_p и x получаем $\alpha_p = \left(\frac{1-x}{1+x}\right)^{1/3}$, и кинетическое уравнение (6) принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{I}{N}\left\{\frac{\alpha - \left(\frac{1-x}{1+x}\right)^{1/3}}{\alpha + \left(\frac{1-x}{1+x}\right)^{1/3}} - \frac{1 - \left(\frac{1-x}{1+x}\right)^{1/3}}{1 + \left(\frac{1-x}{1+x}\right)^{1/3}}\right\} - \frac{1}{\tau}\left(x - \frac{1-b}{1+b}\right), \qquad (8)$$

а начальное условие задается выражением (6а). Перемагничивание достигается, когда под действием тока получается $x < 0$. После этого ток можно выключить, и за счет релаксации через время τ намагниченность станет равновесной и противоположной начальному направлению. Из уравнения (8) следует достаточное условие перемагничивания

$$I > I_{cr} = \frac{N}{\tau}\frac{(1-b)(1+\alpha)}{(1+b)(1-\alpha)}. \qquad (9)$$

Оценим величину критического тока I_{cr} в формуле (9). В наночастице железа диаметром 10 нм $N \approx 5 \cdot 10^4$, а время $\tau \approx 10^{-6}$—10^{-5} с [32, 33]. Подставляя эти величины в формулу (9), получаем, что при $\tau = 10^{-6}$ с ток перемагничивания $I_{cr} \geqslant 5$ нА, что является типичной величиной туннельного тока в сканирующем туннельном микроскопе. Критический ток тем больше, чем меньше намагниченность электрода и чем больше намагниченность наночастицы. При токе, несколько большем I_{cr}, время перемагничивания порядка τ, и оно резко уменьшается с увеличением тока. Итак, при намагниченностях катода и наночастицы, направленных противоположно ($\theta > \pi/2$), ток, достаточный по величине, $I > I_{cr}$, приводит к повороту намагниченности наночастицы к направлению, близкому к намагниченности катода (угол между намагниченностями $\theta_{fin} = \pi - \theta$).

Рассмотрим теперь случай изначально одинакового направления намагниченностей ферромагнитных иглы и наночастицы. Тогда необходимо изменить направление тока, т. е. ферромагнитная игла должна стать анодом. При этом число электронов с противоположным направлением спина, попадающих из неферромагнитной подложки в наночастицу, будет одинаковым, а выходить из ферромагнитной наночастицы в иглу будет больше электронов со спином, направленным по намагниченности иглы (эффект отрицательного

магнетосопротивления [1, 2]). В результате направление спиновой поляризации наночастицы под действием тока изменяется и становится противоположным направлению поляризации ферромагнитной иглы.

Из выражений (6), (6а) нетрудно видеть, что при $\theta < \pi/2$ и изменении направления тока, т. е. когда ферромагнитная игла становится анодом, направление спиновой поляризации наночастицы под действием тока изменяется и становится противоположным направлению ферромагнитного электрода. В этом случае в уравнении (6) надо изменить знак слагаемых в фигурных скобках. При $\theta = 0$ в первой дроби в фигурной скобке в кинетическом уравнении (6) в числителе и знаменателе останутся только первые слагаемые, в отличие от вторых слагаемых при $\theta = \pi$ (см. выражение (8)). В этом случае кинетика перемагничивания будет описываться уравнением

$$\frac{dx}{dt} = \frac{I}{N}\left\{\frac{1-\alpha_p}{1+\alpha_p} - \frac{1-\alpha\alpha_p}{1+\alpha\alpha_p}\right\} - \frac{1}{\tau}\left(x - \frac{1-b}{1+b}\right) \qquad (10)$$

с начальным условием (6а).

Однако критерий (9) для величины критического тока остается прежним. Именно такая неустойчивость разнонаправленных поляризаций катода и промежуточного ферромагнетика (в нашем случае — наночастицы) и однонаправленных поляризаций анода и промежуточного ферромагнетика наблюдалась в работе [17].

Характерное время перемагничивания наночастицы t_1^0 при токе электронов из ферромагнитного катода, т. е. время достижения точки $x = 0$, рассчитывается из решения уравнения (8). Точно так же при обратном направлении тока (ферромагнитный электрод — анод) решение уравнения (10) для x, когда начальные намагниченности наночастицы и анода совпадают, позволяет определить время перемагничивания t_2^0 в этом случае.

Таблица 8.1. Зависимости t_1^0/τ и t_2^0/τ от отношения I/I_{cr} для наночастицы с параметрами $N \approx 5 \cdot 10^4$ и $b = 0.67$ при разных значениях параметра α

$I/I_{cr} \rightarrow$	**1,000005**		**1,05**		**2**		**5**		**10**		**100**	
$\alpha\downarrow$	t_1^0/τ	t_2^0/τ	t_1^0/τ	t_2^0/τ	t_1^0/τ	t_2^0/τ	t_1^0/τ	t_2^0/τ	t_1^0/τ	t_2^0/τ	t_1^0/τ	t_2^0/τ
0.5	5.69	5.93	1.2	1.24	0.274	0.281	0.088	0.90	0.042	0.043	0.004	0.004
0.7	5.74	5.87	1.21	1.23	0.276	0.279	0.089	0.90	0.042	0.042	0.004	0.004
0.9	5.79	5.83	1.22	1.222	0.277	0.278	0.089	0.089	0.042	0.042	0.004	0.004

Как следует из табл. 8.1, характерные времена t_1^0 и t_2^0 очень мало отличаются друг от друга и быстро уменьшаются с увеличением тока.

8.2. Синтез наночастиц магнетита

Для синтеза ферромагнитных наночастиц использовались соли $FeCl_3$, $FeCl_2$ фирмы Fluka без дополнительной очистки. Синтетические процедуры велись с ультрачистой водой с удельным сопротивлением 18 МОм · см, полученной с помощью системы очистки воды Milli-Q фирмы Millipore. Синтез наночастиц магнетита Fe_3O_4 проводился по методу Массарта [34]. Соответствующее уравнение химической реакции имеет вид:

$$2FeCl_3 + FeCl_2 + 8NH_4OH \rightarrow Fe_3O_4 + 8NH_4Cl + 4H_2O.$$

Для обеспечения необходимого соотношения количеств ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в реакционной системе смешивание водных растворов солей $FeCl_2$ и $FeCl_3$ проводилось в соотношении: 2.5 мл 2М раствора $FeCl_2$ к 10 мл 1М раствора $FeCl_3$. В получившийся раствор солей добавляли 125 мл водного раствора 0.7М NH_4OH и смесь интенсивно перемешивали в течение 30 мин. Далее с помощью магнита из реакционной смеси выделялась магнитная фракция (примагничивалась самарий-кобальтовым магнитом с напряженностью поля около 1000 Э к стенке сосуда, в котором находилась реакционная смесь). Затем полученные наночастицы промывались деионизованной водой два раза и помещались в деионизованную воду объемом 125 мл с образованием суспензии.

Далее суспензия синтезированных коллоидных наночастиц магнетита стабилизировалась электростатически добавлением раствора соляной кислоты (конечная величина pH в суспензии наночастиц 3.6—3.8). В конце полученная суспензия наночастиц магнетита подвергалась ультразвуковому воздействию в течение 15 мин. По результатам исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке LEO 912AB, IOME GA и динамического светорассеяния на установке Brookhaven instruments corporation 90 Plus средний размер синтезированных наночастиц магнетита составил 10 нм (рис. 8.2), а электростатический поверхностный дзэта-потенциал (ζ-потенциал) наночастиц, измеренный при pH = 3.8, равен +20.5 мВ.

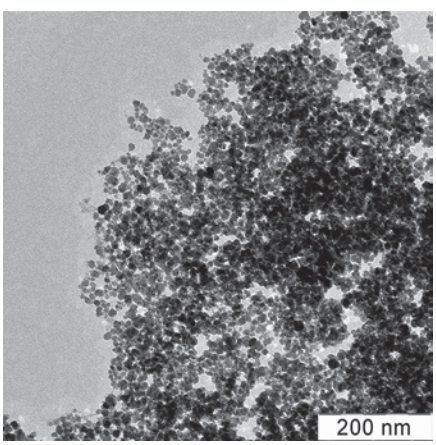


Рис. 8.2. Характерное электронно-микроскопическое изображение синтезированных коллоидных наночастиц магнетита Fe_3O_4. Изображение получено методом просвечивающей электронной микроскопии

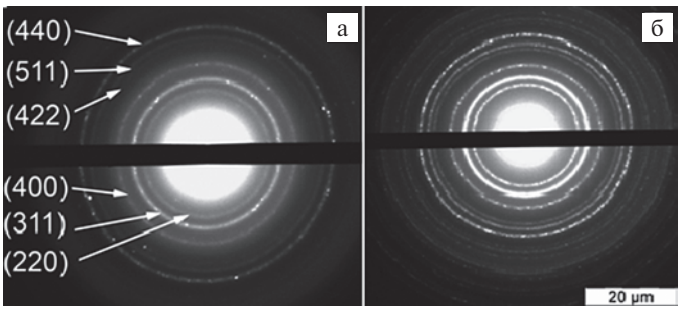


Рис. 8.3. Дифрактограммы электронов в образце стандартных коллоидных наночастиц магнетита (а) и синтезированных в работе наночастиц (б). Цифрами указаны номера кристаллографических плоскостей кристаллической фазы магнетита, обусловливающих соответствующие рефлексы

Изоэлектрическая точка (точка нулевого заряда) магнетита $pI = 6.8$, поэтому при значениях величины pH в растворе, меньших 6.8, коллоидные наночастицы магнетита имеют положительный заряд и могут быть эффективно стабилизированы посредством межчастичного электростатического отталкивания.

Для изменения концентрации суспензии коллоидных наночастиц магнетита, в частности для разбавления такой суспензии с целью адсорбции на поверхность графита индивидуальных магнитных наночастиц, в суспензию добавляли деионизованную воду с величиной pH в диапазоне 3.6—3.8.

С целью установления структуры синтезированных наночастиц методом ПЭМ были получены картины электронной дифракции на наночастицах. Характерное изображение такой электронограммы представлено на рис. 8.3.

При сравнении экспериментальной и эталонной дифрактограмм образца наночастиц магнетита наблюдалось совпадение положения дифракционных рефлексов и их интенсивностей, что свидетельствует о том, что полученные наночастицы представляют собой нанофазный магнетит. Ввиду того, что характеристики кристаллической решетки другого магнитного оксида железа — маггемита Fe_2O_3 — очень близки параметрам решетки магнетита, не исключено присутствие в образце примесей магнитной нанофазы маггемита.

8.3. Перемагничивание наночастиц поляризованным током

Перемагничивание ферромагнитной наночастицы Fe_3O_4 объемом порядка нескольких тысяч кубических нанометров спин-поляризованным током изучено в высоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе, где один из

электродов — игла из намагниченной железной проволоки, а второй электрод — ферромагнитная наночастица на подложке из графита. Для обнаружения изменения намагниченности наночастицы использовался эффект ГМС. Определен пороговый ток перемагничивания — наименьшее значение тока, при котором происходит перемагничивание.

Условия проведения эксперимента

Эксперименты по изменению намагниченности наночастиц оксида железа, локализованных на поверхности проводящей немагнитной подложки, были выполнены на СТМ в условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов в камере СТМ составляет $P = 2 \times 10^{-10}$ Торр). Для этого взвесь оксида железа в воде наносилась на поверхность высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и высушивалась при комнатной температуре. Подготовленный образец устанавливался в камеру СТМ и прогревался до $T = 600$ К.

Для исследования структуры и электронного строения образцов были использованы стандартные методики сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Сканирование поверхности образца осуществлялось в режиме постоянного тока при значениях туннельного тока $I = 2$—20 нА и напряжения на наноконтакте, т.е разности потенциалов между иглой и подложкой, U от -2 до $+2$ В. Намагниченность наночастиц и ее изменение определялись по вольт-амперным зависимостям туннельного тока СТМ, измеряемым в различных точках на поверхности образца (как покрытых наночастицами оксида железа, так и свободных от них) непосредственно во время сканирования.

Для измерения вольт-амперных зависимостей использовалась следующая спектроскопическая процедура. Острие СТМ, которое изготавливалось из железной проволоки диаметром $d = 0.3$ мм, предварительно намагниченной в поле постоянного магнита, «замораживалось» над поверхностью образца, после чего к наноконтакту СТМ прикладывалось напряжение, изменяемое в задаваемых пределах, и измерялась величина туннельного тока. По окончании этой процедуры острие СТМ «размораживалось» и перемещалось в следующую точку, где снова проводились измерения.

Эффект ГМС использовался для определения направления намагниченности наночастицы до и после прохождения через наночастицу сильного, больше критического, поляризованного тока. Последовательность измерений была такова.

1-й этап — при достаточно большом удалении иглы СТМ от наночастицы снимается вольт-амперная характеристика (ВАХ) тока через наночастицу.

2-й этап — игла приближается к наночастице и пропускается сильный ток, так, чтобы поляризованные электроны летели из иглы в наночастицу (игла — катод).

3-й этап — игла поднимается и при слабых токах снимается ВАХ. Если ВАХ оказывалась прежней, то это значит, что направление намагниченностей иглы и ферромагнитной наночастицы было до второго этапа одинаковым.

4-й этап — игла приближается к наночастице и пропускается сильный ток, но уже в направлении, противоположном направлению на втором этапе, т. е. теперь игла-анод и электроны летят из наночастицы в иглу.

5-й этап — игла удаляется от наночастицы и снимается ВАХ. Если теперь сопротивление туннельного контакта игла — наночастица заметно увеличивается по сравнению с третьим этапом, то, согласно закономерностям ГМС, направления намагниченностей иглы и наночастицы после четвертого этапа стали противоположными, т. е. сильный ток перевернул намагниченность ферритной наночастицы. Затем процедура повторялась и сильный ток электронов из иглы — катода опять переворачивал намагниченность наночастицы.

Результаты и обсуждение

На рис. 8.4 представлено топографическое изображение поверхности ВУПГ размером 1.6 × 1.6 мкм и профиль образца вдоль линии 1, указанной на рис. 8.4а. Объект, профиль которого указан на рис. 8.4б, состоит из двух близкорасположенных наночастиц оксида железа. Топографические измерения показали, на поверхности графита образовались островки неправильной фор-

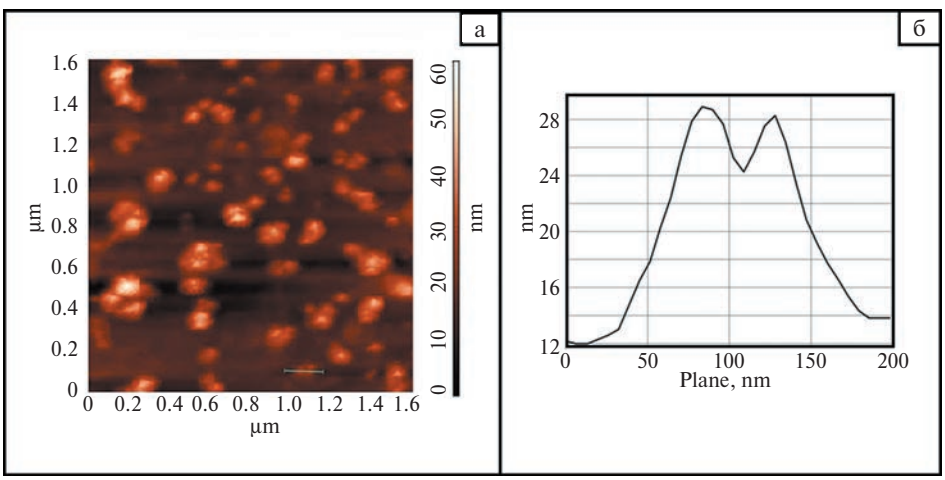


Рис. 8.4. Поверхность ВУПГ, содержащая наноструктуры наночастиц оксида железа: а — топографическое изображение; б — профиль

мы максимальной протяженностью около 200 нм, состоящие из наночастиц, чей латеральный размер не превышает 20—30 нм.

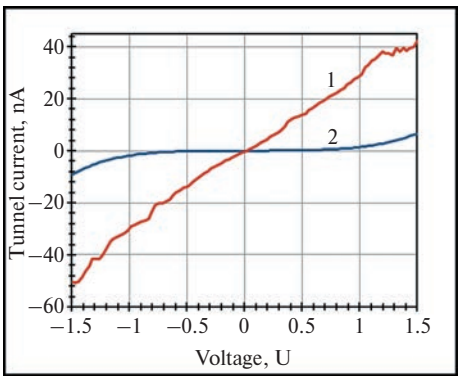


Рис. 8.5. Вольт-амперные зависимости, измеренные на наночастице оксида железа (кривая 1) и свободном от наночастиц участке графита (кривая 2)

На рис. 8.5 представлены вольт-амперные зависимости туннельного тока СТМ, измеренные при сканировании намагниченной железной иглой участка поверхности графита размером 50×50 нм, содержащего единичную наночастицу оксида железа (кривая 1). Для сравнения на этом же рисунке приведены вольт-амперные зависимости туннельного тока СТМ, измеренные на участке ВУПГ, свободном от оксида железа, при тех же параметрах сканирования (кривая 2). Эти кривые существенно различаются как качественно, так и количественно. Во-первых, кривая 2, соответствующая ВУПГ, имеет *S*-образную форму, которая обычно формируется для наноконтакта СТМ с чистым графитом. Форма кривой 1, соответствующая наночастице оксида железа, представляет собой почти прямую линию. Во-вторых, по абсолютному значению величина туннельного тока на кривой 2 в несколько раз меньше величины туннельного тока на кривой 1. То есть проводимость туннельного контакта, образованного железным острием и графитом, оказывается ниже проводимости туннельного контакта, включающего островок наноструктуры оксида железа.

Для изменения магнитного момента наночастиц оксида железа использовалась следующая процедура. При сохранении значения напряжения на наноконтакте СТМ ($U = +2$ В, т. е. ферромагнитная игла была анодом) увеличивалось значение туннельного тока до 30 нА. Для этого игла СТМ приближалась к поверхности образца на расстояние $\Delta Z \approx 0.1$ нм. Сканирование изучаемой поверхности проводилось со средней скоростью $V_{scan} \approx 140$ нм/с. Нетрудно видеть, что при размере наночастицы $l \approx 20$ нм (рис. 8.4) время протекания тока через наночастицу $t = l/V_{scan} \approx 0.14$ с, что сравнимо со временем около 0.2 с, используемым в методе SP-SPM [23]. Это время на много порядков больше характерных времен перемагничивания наночастицы, оценка которых проведена в работе [25], и, следовательно, если ток будет больше критического, наночастица заведомо успеет перемагнититься. После завершения цикла игла отодвигалась от поверхности об-

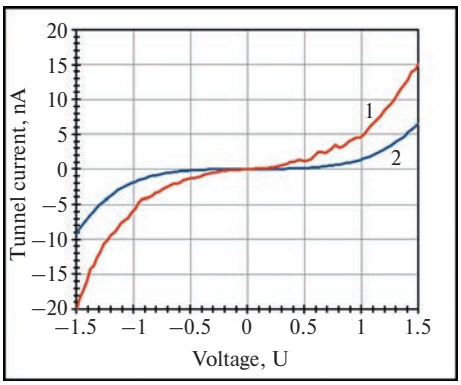


Рис. 8.6. Вольт-амперные зависимости, измеренные на наночастице оксида железа (кривая 1) и свободном от наночастиц участке графита (кривая 2) после воздействия током туннелирующих электронов, $I = 20$ нА, $U_{bias} = +2$ В

разца в первоначальное положение, и вновь проводились измерения вольт-амперных зависимостей. Результаты этих измерений представлены на рис. 8.6.

Как следует из рис. 8.6, вольт-амперная зависимость, соответствующая островку наноструктурированной пленки оксида железа (кривая 1), по форме и интенсивности приблизилась к вольт-амперной зависимости, соответствующей ВУПГ (кривая 2). При этом катодом — источником электронов была графитовая подложка. Из сравнения проводимости системы до воздействия сильного тока (кривая 1 на рис. 8.5) и после такого воздействия (кривая 1 на рис. 8.6) видно, что проводимость после воздействия тока уменьшилась. В соответствии с теорией ГМС [1, 2] (см. также [9]) проводимость уменьшается, когда намагниченности ферромагнитных электродов становятся антипараллельными. Это значит, что до воздействия сильного тока намагниченности иглы и наночастицы были приблизительно параллельны, а после воздействия тока они стали антипараллельны (см. раздел 8.1). Приближение ферромагнитной иглы СТМ к образцу без одновременного увеличения туннельного тока не приводит к описанным выше эффектам. Это означает, что в этом случае игла не перемагничивает наночастицу.

Вернуть направление вектора магнитного момента наночастицы к первоначальному значению можно, пропустив через наночастицу сильный ток в обратном направлении. Для этого была проведена описанная выше процедура приближения острия СТМ к поверхности образца, но направление тока туннелирующих электронов было изменено в результате изменения знака напряжения на туннельном наноконтакте СТМ, т. е. ферромагнитная игла стала катодом. Величина этого напряжения составляла $U = -2$ В. Результат такого воздействия приведен на рис. 8.7.

На рис. 8.7 представлены две вольт-амперные зависимости туннельного тока СТМ, измеренные на наночастице оксида железа (кривая 1) и свободной от адсорбата поверхности ВУПГ (кривая 2). Кривая 2 (ВУПГ) не изменила своей формы и интенсивности, в то время как кривая 1 (ток через оксид желе-

за) вновь превратилась в почти прямую линию. При этом, как и на рис. 8.5, абсолютные значения туннельного тока на кривой 1 значительно превышают значения туннельного тока на кривой 2 во всем диапазоне напряжений. Таким образом, можно заключить, что в результате описанного выше воздействия направление магнитного момента наночастицы оксида железа вернулось в исходное состояние.

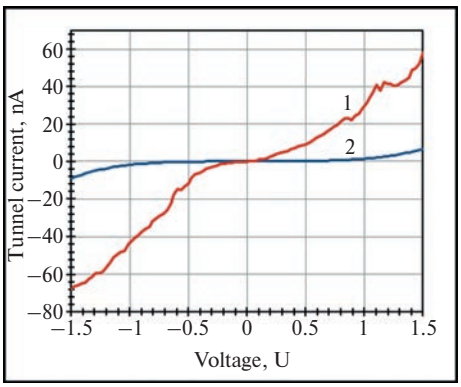


Рис. 8.7. Вольт-амперные зависимости, измеренные на наночастице оксида железа (кривая 1) и свободном от наночастиц участке графита (кривая 2) после воздействия током туннелирующих электронов, $I = 20$ нА, $U_{bias} = -2$ В

Были также определены пороговые значения туннельного тока для изменения направления магнитного момента наночастицы оксида железа. Для этого использовалась описанная выше процедура: проводилось сканирование поверхности образца с постоянными средней скоростью ($V_{scan} \approx 140$ нм/с) и значением приложенного к наноконтакту СТМ напряжения ($U = +2$ В). Величина туннельного тока — тока «перемагничивания» — при этом варьировалась в диапазоне 2—20 нА с шагом 2 нА.

После завершения каждого однократного сканирования выбранного участка поверхности образца игла отодвигалась, так что туннельный ток над чистым графитом возвращался к исходному значению ($I = 2$ нА при напряжении 2 В), и измерялись вольт-амперные зависимости туннельного тока через наночастицу в диапазоне -2 В $\leqslant U \leqslant +2$ В. Значение туннельного тока во время процедуры, когда наблюдался переход формы и интенсивности вольт-амперных зависимостей от типа, соответствующего кривой 1 на рис. 8.5 и 8.7, к типу, представленному кривой 1 на рис. 8.6, рассматривалось нами в качестве порогового. На рис. 8.8 дана зависимость величины туннельного тока при $U = +1$ В, измеренного после процедуры изменения магнитного момента наночастицы от величины тока «перемагничивания».

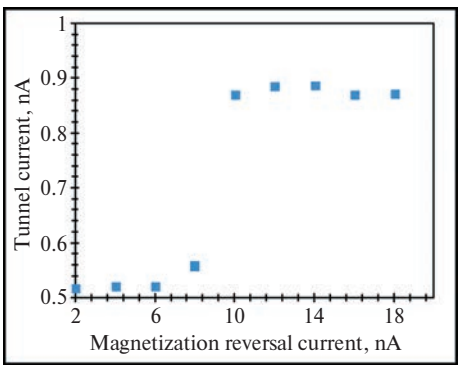


Рис. 8.8. Зависимость туннельного тока от тока «перемагничивания»

Пороговая величина туннельного тока составляет $I_{tresh} \approx 9$ нА, что по порядку величины соответствует значениям, полученным теоретически (раздел 8.1). При таких малых токах нагревом образца можно пренебречь, тем более, что эксперимент проводится при комнатной температуре, а это заметно превышает температуру образцов в работе [24]. Измеренная пороговая величина тока существенно, примерно на два порядка, меньше, по сравнению с литературными данными [22—24], а размер перемагничиваемой ферромагнитной наночастицы существенно больше, чем в работах [22—24]. Причины такого различия следующие.

Число поляризованных электронов в нанокластере [22—24] намного меньше, чем в наночастице Fe_3O_4, изучаемой в данной работе. Поэтому, казалось бы, и пороговый ток для переполяризации нанокластера должен быть меньше. Однако необходимо принимать во внимание, что толщина рассматриваемых нанокластеров железа составляет всего несколько ангстрем [22—24], а длина спин-обменного рассеяния электронов в поляризованном токе на электронах нанокластера гораздо больше. Другими словами, в тонкой частице влетающие спин-поляризованные электроны по большей части не успевают провзаимодействовать с электронами нанокластера, а проскакивают сквозь него. Поэтому для переворота каждого спина нанокластера нужен больший удельный ток, так как только малая доля спиновой поляризации тока остается в тонком нанокластере.

Вторая, не менее существенная причина состоит в том, что в чистом железе нанокластера [22—24] с очень маленькой коэрцетивной силой характерное время спиновой релаксации τ на несколько порядков меньше, чем в наночастицах Fe_3O_4 с большой коэрцитивной силой, т. е. широкой петлей гистерезиса, исследованных в данной работе. Так, измеренное в работе [33] характерное время перемагничивания домена, по порядку величины совпадающее с τ [25], в магнитно мягких феррит-гранатовых пленках оказывалось меньше или порядка 10^{-8} с. Пороговый ток перемагничивания, согласно [25], пропорционален $1/\tau$, и поэтому он больше для нанокластера железа, чем для наночастицы окиси железа.

Заключение

Теоретически предсказана и экспериментально доказана возможность изменения магнитного момента наночастиц оксида железа электрическим током между ферромагнитным острием СТМ и ферромагнитной наночастицей на неферромагнитной (графитовой) подложке. Найдены условия перемагничивания наночастицы. Оказалось, что на характерные времена перемагничива-

ния заметно влияют размер наночастицы, величина тока и время релаксации спина электрона в наночастице. Факт изменения знака магнитного момента определяется по изменению проводимости при слабых токах согласно теории ГМС.

Проведено измерение тока между ферромагнитными иглой СТМ и наночастицей при различных направлениях намагниченностей и тока. Изменение направления намагниченности наночастицы происходит при изменении направления тока в СТМ. Определено пороговое значение туннельного тока для наночастиц $\sim 3 \cdot 10^3$ нм^3 (при высоте порядка 15 нм и латеральном диаметре 50 нм). Пороговое значение, равное 9 нА, и изменения величин токов для изучаемого размера наночастиц соответствуют предсказаниям теории.

Рассматриваемый процесс может быть использован как метод записи и считывания информации. Действительно, намагничивание ферромагнитной наночастицы возможно в двух направлениях вдоль оси, соединяющей иглу и наночастицу. Пусть одно из направлений ↑, а второе — ↓, что соответствует 0 и 1 в двоичной системе. Считывание осуществляется следующим образом. Если ферромагнитная игла СТМ намагничена в направлении ↑, то при подходе иглы к частице с намагниченностью ↑ ток больше, чем при взаимодействии с частицей с намагниченностью ↓. Тогда 0 и 1 различаются по величине туннельного тока.

Для записи информации через наночастицу с намагниченностью ↑ проще всего пропустить сильный ток из иглы СТМ с намагниченностью ↓. При токе ~1 мкА за время $\sim 10^{-13}$ с в наночастице добавляется один электрон с намагниченностью ↓, а за время $\sim 10^{-11}$ с, отношение $n_\downarrow/n_\uparrow$ заведомо должно превысить 1. В результате произойдет переход наночастицы из состояния ↑ в состояние ↓, т. е. будет записан 1 бит информации.

Характерное время записи информации определяется обратными скоростями подвода иглы к наночастице и перемагничивания иглы СТМ. Оценки показывают, что это время соответствует десятым долям секунды. Плотность записи определяется расстоянием между соседними наночастицами (L). При $L = 10$ нм плотность записи оказывается $\sim 10^{12}$ бит/см^2.

Авторы

Кожушнер Мортко Аврумович, д.ф.-м.н., проф., главный научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физика наносистем, химическая физика поверхности, туннельные явления.

Гатин Андрей Константинович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физико-химические свойства наночастиц, адсорбция, гетерогенный катализ.

Гришин Максим Вячеславович, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физика наночастиц и наноструктур, химическое взаимодействие на поверхности, туннельная микроскопия и спектроскопия.

Шуб Борис Рувимович, д.х.н., профессор, зав. лаб. ИХФ РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, физико-химические свойства наночастиц и наноструктурированных покрытий.

Ким Виталий Павлович, аспирант физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: физика и химия наноматериалов, нанобиотехнология.

Хомутов Геннадий Борисович, д.ф.-м.н., доцент физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: физика и химия наноматериалов, биомиметические подходы в наноинженерии, биофизика, нанобиотехнология.

Гуляев Юрий Васильевич, д.ф.-м.н., академик РАН, научный руководитель ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Область научных интересов: акусто- и пьезоэлектроника, акустооптика, фотопроводимость, электронные и магнитные свойства углеродных нанотрубок и нанокластеров.

Трахтенберг Леонид Израйлевич, д.ф.-м.н., проф., зав. лаб. ИХФ РАН. Область научных интересов: физика наносистем, физика и химия сенсорных явлений, туннельные явления.

Литература

1. *Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J.* Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr magnetic superlattices. — Phys. Rev. Lett., 1988, **61**, 2472.
2. *Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn W.* Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. — Phys. Rev. B, 1989, **39**, 4828.
3. *Camley R.E. Barnas J.* Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling. — Phys. Rev. Lett. 1989, **63**, 664—667.
4. *Levy P.M., Zhang S., Fert A.* Electrical conductivity of magnetic multilayered structures. Phys. Rev. Lett. — 1990, **65**, 1643—1646.
5. *Valet T., Fert A.* Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers. — Phys. Rev. B, 1993, **48**, 7099—7113.
6. *Yakushiji K., Mitani S., Ernult F., Takanashi K., Fujimori K.* Spin-dependent tunneling and Coulomb blockade in ferromagnetic nanoparticles. — Phys. Reports, 2007, **451**, 1—35.

7. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства. — Журн. физ. химии, 1999, **73**, 264—276.
8. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N.* Metal containing polymers: cryochemical synthesis, structure and physico-chemical properties. 37—74. — in Metal/Polymer Nanocomposites /edited by G. Carotenuto & L. Nicolais. — N.-Y.: John Wiley & Sons Inc., 2005. 300 p.
9. *Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И.* Проводимость композитов, содержащих ферромагнитные наночастицы. Роль магнитного поля. — ЖЭТФ, 2010, **138**, 1144—1152.
10. *Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I.* Charge transfer in composites «dielectric + metal nanoparticles». Effect of electric and magnetic fields. — Int. J. of Quantum Chemistry, 2012, **112**, 2904—2914.
11. *Sheng P., Abeles B., Arie Y.* Hopping conductivity in granular metals. — Phys. Rev. Lett. 1973, **31**, 44—47.
12 *Helman J.S., Abeles B.* Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films. — Phys. Rev. Lett. 1976, **37**, 1429.
13. *Slonczewski J.C.* Current-driven excitations of magnetic multilayers. — J. of Magnetism and Magnetic Materials, 1996, **159**, L1.
14. *Berger L.* Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. — Phys. Rev. B, 1996, **54**, 9353.
15. *Bazaliy Ya.B., Jones B.A., Zhang S.-C.* Modification of the Landau-Lifshitz equation in the presence of a spin-polarized current in colossal- and giant-magnetoresistive materials. — Phys. Rev. B, 1998, **57**, R3213.
16. *Tsoi M., Jansen A.G.M., Bass J., Chiang W.-C., Seck M., Tsoi V., Wyder P.* Excitation of a magnetic multilayer by an electric current. — Phys. Rev. Lett., 1998, **80**, 4281.
17. *Myers E.B., Ralph D.C., Katine J.A., Louie R. N., Buhrman R.A.* Current-induced switching of domains in magnetic multilayer devices. — Science, 1999, **285**, 867.
18. *Yang T., Kimura T., Otani Y.* Giant spin-accumulation signal and pure spin-current-induced reversible magnetization switching. — Nature Physics, 2008, **4**, 851.
19. *Chang J., Yi H., Koo H.C., Mironov V.L., Gribkov B.A., Fraerman A., Gusev S.A., Vdovichev S.N.* Magnetization reversal of ferromagnetic nanoparticles under inhomogeneous magnetic field. — J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, **309**, 272.
20. *Dupé B., Bickel J.E., Mokrousov Y., Otte F., von Bergmann K., Kubetzka A., Heinzeand S., Wiesendanger R.* Giant magnetization canting due to symmetry breaking in zigzag Co chains on Ir(001). — New J. Phys. 2015, 02301417.

21. *von Bergmann K., Bode M., Wiesendanger R.* Magnetism of iron on tungsten (001) studied by spin-resolved scanning tunneling microscopy and spectroscopy. — Phys. Rev. B, 2004, **70**, 174455.
22. *Wiesendanger R.* Spin mapping at the nanoscale and atomic scale. — Reviews of Modern Physics, 2009, **81**, 1495.
23. *Herzog G., Krause S., Wiesendanger R.* Heat assisted spin torque switching of quasi stable nanomagnets across a vacuum gap. — Appl. Phys. Lett., 2010, **96**, 102505.
24. *Krause S., Herzog G., Schlenhoff A., Sonntag A., Wiesendanger R.* Joule heating and spin-transfer torque investigated on the atomic scale using a spin-polarized scanning tunneling microscope. — Phys. Rev. Lett., 2011, **107**, 186601.
25. *Кожушнер М.А., Трахтенберг Л.И.* Перемагничивание ферромагнитной наночастицы, индуцированное током поляризованных электронов. — Письма ЖЭТФ, 2014, **99**, 237.
26. *Губин С.П., Кошкаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. – Успехи химии, 2005, **74**, 539.
27. Magnetic nanoparticles /edited by S.P. Gubin. — Weineim: Wiley-VCH Verlag, 2009. — 460 p.
28. *Иванов Г.К., Кожушнер М.А.* Теория межпримесного туннелирования электронов в твердых телах. — ФТТ, 1978, **20**, 9.
29. *Bolgov D.I., Kozhushner M.A., Muriasov R.R., Posvianskii V.S.* Multicenter scattering theory of mediator effect in electron tunneling transitions. — J. Chem. Phys., 2003, **119**, 3871.
30. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория, т. 3. — М.: ГИФМЛ, 1963. — 702 с.
31. *Žutić I., Fabian J., Das Sarma S.* Spintronics: Fundamentals and applications — Reviews of Modern Physics, 2004, 76, 323.
32. *Рандошкин В.В., Салецкий А.М., Усманов Н.Н.* Релаксация при импульсном перемагничивании монокристаллических пленок $(Bi,Lu)_3(Fe,Ga)_5O_{12}$ с ориентацией (210). — ФТТ, 2002, **44**, 717.
33. *Логунов М.В., Рандошкин В.В.* О динамике доменных стенок в пленках феррит-гранатов в сильных магнитных полях. — ЖТФ, 1988, **58**, 1237.
34. *Massart R.* Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. — IEEE Transactions on Magnetics, 1981, **17**, 1247—1248.

ГЛАВА 9

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ФЕРРОМАГНЕТИК/ОКСИД АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ИЗОЛИРУЮЩИХ ПОДЛОЖЕК

Бугаев А.С.[1,2]*, Веденеев А.С.*[2]*, Напольский К.С.*[3]*,*
Рыльков В.В.[2,4]

[1] Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, Россия

[2] Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 141190, пл. Введенского, 1, Фрязино, Московская область, Россия

[3] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

[4] Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, пл. Курчатова, 1, Москва, Россия

Применение нелитографических, основанных на принципах самоорганизации методов получения упорядоченных массивов наноструктур является одним из ключевых направлений современной твердотельной наноэлектроники [1—3]. Техника анодного окисления алюминия использовалась для получения защитных и декоративных покрытий без малого сто лет тому назад [4]. К настоящему времени она получила развитие в связи с продемонстрированной в 1995 г. возможностью синтеза пленок анодного оксида алюминия с упорядоченной пористой структурой [1], что обеспечило прорыв в технологии формирования материалов с узким распределением пор по размеру.

Пленки анодного оксида алюминия (АОА) относятся к числу самоорганизующихся систем, структуру которых можно представить в виде гексагональной упаковки цилиндрических пор, расположенных перпендикулярно по-

верхности пленки. Уникальность данной системы обусловлена возможностью варьирования в широких пределах параметров структуры: диаметра пор (10—100 нм) и их глубины (вплоть до 300 мкм), а также расстояния между соседними каналами (20—600 нм).

По этой причине в настоящее время активно исследуются перспективы применения пористых пленок АОА в качестве жидкостных или газовых мембран [5—7]. Кроме того, пленки АОА активно используются как шаблоны (матрицы) для синтеза упорядоченных массивов наноструктур с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией. Это световоды в матрице АОА, углеродные нанотрубки, магнитные нанопроволоки, фотонные кристаллы и др. [3, 8—14].

Значимое направление использования пленок АОА связано с перспективами синтеза упорядоченных массивов магнитных наностержней (проволок, цилиндров) с регулируемой высотой на поверхности полупроводниковых структур вблизи двумерных каналов проводимости. Существенное внимание при этом уделяется формированию и исследованиям пространственно-упорядоченных композитов на основе магнитных нанопроволок из магнито-жестких материалов, представляющих интерес для создания устройств обработки и хранения информации с высокой плотностью записи [3, 12—14]. Гибридные системы ферромагнетик/полупроводник могут обладать весьма необычными свойствами интерфейса, в частности гигантским магниторезистивным эффектом, достигающим 10^5 % при комнатной температуре [15]. В структурированных магнитных нанокомпозитах типа АОА(Co) [16], в отличие от неупорядоченных [15], можно контролируемым образом изменять параметры гистерезиса намагниченности, что обусловливает привлекательность создания гибридных систем на их основе.

Проблемам синтеза пористых пленок анодного оксида алюминия и создания массивов наноструктур на их основе посвящена настоящая глава. Развит подход к получению пористых слоев АОА на резистивных (изолирующих и полупроводниковых) подложках [17, 18]. Анодное окисление пленок алюминия на поверхности таких подложек выполняется в два этапа: сначала на поверхности Al формируется тонкий слой плотного оксида, после локального пробоя которого в сильном электрическом поле проводится окончательное окисление металла. Слои оксида алюминия демонстрируют квазиупорядоченную структуру пор с диаметром 40—100 нм, регулируемым условиями электрохимического окисления. Обеспечивается окисление алюминия вплоть до изолирующей подложки и отсутствие остаточных включений металлической фазы на ее поверхности.

В разделе 9.1 рассмотрены технологические приемы, развитые для получения пленок АОА с высокоупорядоченной пористой структурой, а также способы синтеза металл/оксидных нанокомпозитов на основе матриц из анодного оксида алюминия. В разделах 9.2 и 9.3 изложены подходы к получению на поверхности GaAs-структур с тонким проводящим n-GaAs слоем структурированных магнитных нанокомпозитов в виде квазирегулярных ансамблей наноцилиндров Co контролируемой высоты в порах анодного оксида алюминия [16, 19]. Заполнение пор оксида алюминия осуществляется путем электроосаждения кобальта из электролита на основе $CoCl_2$, чем обеспечивается равномерное заполнение каналов матрицы. Установлено, что даже при небольшом (≈2) отношении длины Co наноцилиндров к их диаметру преимущественное направление намагниченности совпадает с осью наноцилиндров, т. е. оно перпендикулярно к поверхности АОА(Co)/GaAs структур.

В разделе 9.3 также рассмотрены проблемы синтеза слоев АОА путем анодного окисления тонких пленок алюминия на поверхности полупроводниковых n-GaAs/i-GaAs структур. Достижение подложки фронтом анодирования алюминия сопровождается ее электрохимическим окислением, а также образованием на дне пор АОА барьерного слоя, осложняющего последующее гальваническое осаждение металла (Co) в поры АОА. Для решения этих проблем предложено введение стоп-слоя — тонкой (~3 нм) пленки тугоплавкого металла (Ta) на границе алюминий/подложка [20]. На завершающей стадии анодного окисления алюминия эта пленка образует плотный оксидный слой, препятствующий разрушению подложки. Этот слой, обладая ионной проводимостью, при своей малой толщине не препятствует последующему гальваническому осаждению металла в поры АОА.

9.1. Методы синтеза структурированных нанокомпозитов на основе матриц из пористого оксида алюминия

Пористые пленки оксида алюминия с регулируемыми параметрами распределения пор получают электрохимическим окислением (анодированием) алюминия в кислых растворах электролитов. В электронной технике такие пленки востребованы не только как диэлектрические слои, но и как матрицы для формирования металл-оксидных нанокомпозитов путем заполнения пор металлом.

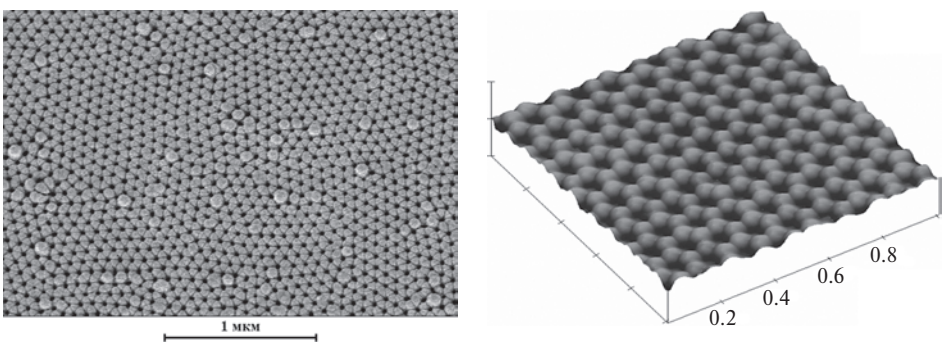
Методы получения слоев оксида алюминия с упорядоченным распределением пор и электрохимического осаждения в них металлов успешно отрабо-

таны на примере алюминиевых пластин (фольг) и подробно описаны в обзорах и методических пособиях (см., например, [21—23]). Ниже дано краткое описание базовых подходов, развитых для получения структурированных металл-оксидных нанокомпозитов, включающих формирование пористых пленок анодного оксида алюминия (АОА) и электрохимическое заполнение их каналов металлами.

Методика формирования слоев пористого оксида алюминия

Пленки анодного оксида алюминия (АОА) получают электрохимическим (анодным) окислением алюминия в водных растворах различных кислот. В зависимости от электролита формируются АОА двух типов. Плотные АОА барьерного типа образуются в электролитах, не растворяющих оксид ($5 < p\text{H} < 7$), например в растворах лимонной или борной кислоты. Напротив, в электролитах, способных растворять формирующийся анодный оксид алюминия, таких как растворы серной, фосфорной или щавелевой кислоты, образуются пленки пористого типа. В определенных условиях анодирования возможно формирование АОА, обладающего упорядоченной пористой структурой с гексагональным расположением каналов в плоскости пленки (см. рис. 9.1 и сайт [24]).

При образовании АОА барьерного типа в электролитах, не растворяющих оксид, плотность анодного тока в условиях постоянного напряжения спадает со временем вследствие ее экспоненциальной зависимости от напряженности электрического поля в оксиде (см. работу [21]). Скорость процесса формирования АОА в этом случае ограничена транспортом ионов через оксид, который спадает по мере увеличения толщины АОА из-за уменьшения напряжен-



а б

Рис. 9.1. Поверхность пористой пленки АОА, полученной в 0.4 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В: результаты растровой электронной (а) и атомно-силовой (б) микроскопии. Масштаб по вертикали — 100 нм, в плоскости — 1 мкм

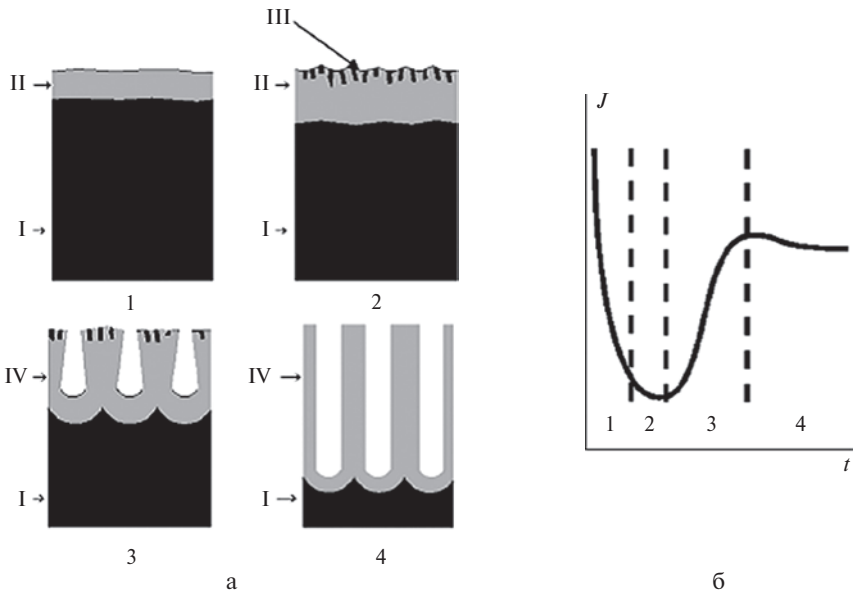


Рис. 9.2. Стадии анодного окисления алюминия (а) и зависимость силы анодного тока *J* от времени *t* (б): I — алюминий, II — плотный АОА барьерного типа, III — зародыши пор, IV — пористый АОА

ности поля. Толщина таких пленок АОА практически определяется напряжением анодирования и при 500—700 В может достигать ~1 мкм.

Толщина пленок АОА пористого типа, получаемых в электролитах, растворяющих оксид, напротив, в основном определяется временем и плотностью тока анодирования и может составлять десятки (сотни) микрон, тогда как напряжение анодирования (обычно менее 200 В) в основном определяет диаметр пор и расстояние между ними [25, 26].

Процесс образования пленок АОА этого типа имеет несколько стадий. На первой стадии (1 на рис. 9.2а) формируется оксид барьерного типа (слой II), в котором затем зарождаются хаотически расположенные поры малого диаметра (стадия 2), далее (стадия 3) зародыши постепенно развиваются и, наконец, начинается стационарный рост вертикальных каналов (стадия 4). Зависимость плотности анодного тока от времени иллюстрирует рис. 9.2б. Как и в случае пленок барьерного типа, плотность тока сначала спадает (область 1), затем проходит минимум (область 2), возрастает до максимума (область 3) и, наконец, стабилизируется на более низком уровне (область плато 4). Эти области соответствуют стадиям роста изначально плотного оксида (II на рис. 9.2а), образования зародышей пор (III), их развития и роста пор (IV) вглубь алюминия по нормали к поверхности [2, 12, 17, 18].

В узком, эмпирически подобранном диапазоне условий анодирования на стадии 4 анодного окисления происходит постепенное самоупорядочение-пор с образованием регулярной структуры. К часто используемым условиям формирования пленок с высокоупорядоченной структурой относится анодирование в 0.3 М растворе H_2SO_4 при 25 В и в 0.3 М растворе $H_2C_2O_4$ при 40 В. При этом, несмотря на долгую историю изучения процесса анодного окисления алюминия, механизм самоупорядочения пористой структуры до сих пор доподлинно не известен, что связано с одновременным влиянием большого количества факторов и сложностью количественного определения степени порядка.

Для получения слоев АОА с высокоупорядоченным расположением пор используют изложенную ниже «двухстадийную» методику окисления, иллюстрируемую рис. 9.3 (см. [21]). На первой стадии поверхность высокочистого Al (содержание металла не менее 99.99 %) очищают с помощью ацетона, а также путем травления в смеси кислот $HF/HNO_3/HCl$. Затем алюминиевую подложку подвергают отжигу (в течение 3 ч. при 500 °C), чем обеспечивается разрастание зерен металлического алюминия. Размер зерен Al после рекристаллизационного отжига может достигать в латеральном направлении нескольких миллиметров, что способствует увеличению размеров доменов (областей с упорядоченным расположением пор) в АОА (рис. 9.1а). Для уменьшения шероховатости поверхности алюминия обычно проводят механическую или электрохимическую полировку, например в смеси $1/4HClO_4 + 3/4C_2H_5OH$.

После предварительной подготовки поверхности проводят *первичное* анодное окисление алюминия. Напряжение анодирования, состав электролита, и

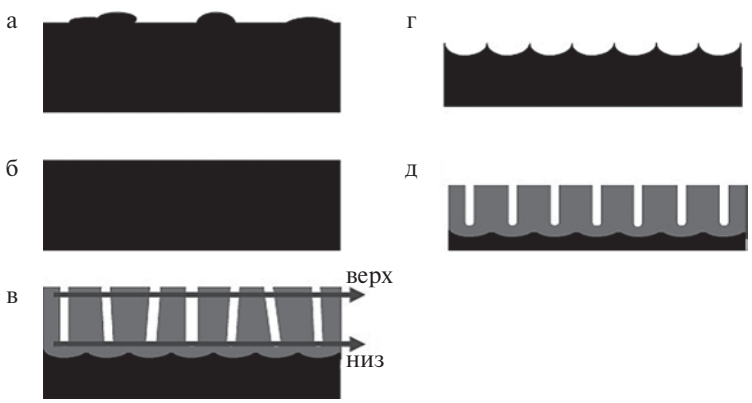
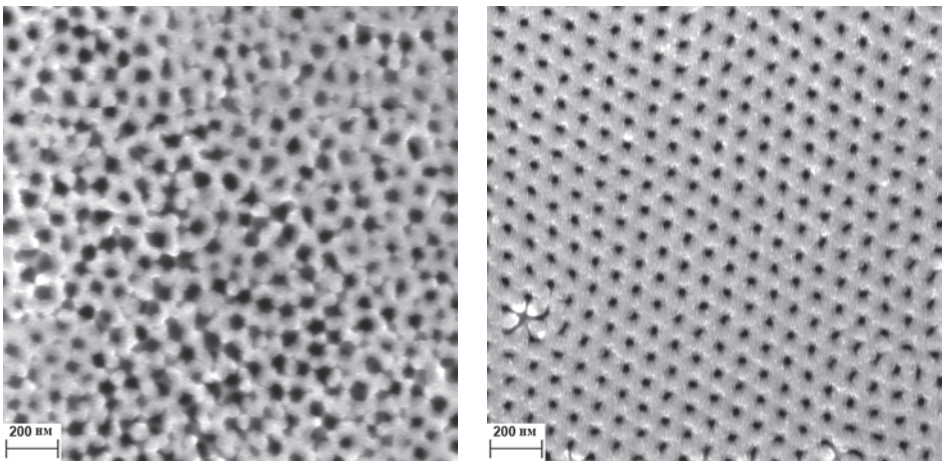


Рис. 9.3. Схема двухстадийной методики получения АОА с высокоупорядоченной пористой структурой



а б

Рис. 9.4. Данные растровой электронной микроскопии для пленки пористого АОА после первичного анодного окисления при 40 В в 0.3 М растворе $H_2C_2O_4$: а — верхняя поверхность АОА; б — нижняя поверхность АОА после селективного растворения алюминия и удаления барьерного слоя

его температура определяют среднее расстояние между порами и их диаметр в получаемом слое АОА. Зависимость расстояния между порами АОА от напряжения анодирования в разных кислотах анализируется в [21, 25, 26]. В частности, при анодировании в 0.3 М растворе щавелевой кислоты при температуре 0—4 °С и напряжении 40—100 В среднее расстоянии между порами АОА составляет ~100—200 нм, а их средний диаметр ~40—100 нм.

На начальной стадии процесса образуется плотный слой АОА с зародышами, имеющими квазиупорядоченное распределение (рис. 9.3в и 9.4а). В ходе процесса окисления постепенно образуется самоупорядоченная периодическая пористая структура с двумерной гексагональной упаковкой (рис. 9.3в).

После первичного анодного окисления (на глубину в десятки микрон) пленку АОА стравливают (в смеси CrO_3/H_3PO_4), не затрагивая слой Al, в результате чего на поверхности алюминия получают реплику нижней поверхности пленки АОА, имеющую гексагонально упорядоченную структуру (рис. 9.3г и 9.4б).

Последующее (*вторичное*) анодное окисление алюминия обычно проводят в тех же условиях, что и при *первичном* окислении, используя поверхностную реплику (рис. 9.3г) как зародыше-образующую для формирования пор в АОА с высокой степенью упорядочения по всей толщине пленки (рис. 9.3д). При необходимости поры равномерно расширяют химическим травлением, на-

пример, в 0.5—1 М фосфорной кислоте [21]. Вариация условий анодирования, например ступенчатым снижением напряжения в ходе окисления, приводит к «ветвлению» пор, приобретающих Y-образную форму [28].

Методика электроосаждения металлов в поры анодного оксида алюминия

Для получения нитевидных наноструктур металлов в порах АОА используют метод электроосаждения [21—23]. При катодной поляризации прохождение электрического тока через электролит приводит к электрохимическому восстановлению ионов с образованием металла на поверхности электрод/электролит. При этом масса электроосажденного металла, по закону Фарадея, определяется зарядом, прошедшим через границу электрод/электролит. Таким образом, на основе АОА может быть синтезирован структурированный металл-оксидный нанокомпозит путем гальванического осаждения металла в поры АОА. Варьируя состав электролита и режим электроосаждения, возможно получение массивов наноструктур нитевидной (нанопроволоки [21—23]) или трубчатой [29] формы, а также ансамблей частиц переменного состава. При этом диаметр наноструктур и их взаимное расположение задаются матрицей пористого АОА, а их геометрическая анизотропия (или высота) определяется зарядом, протекшим в процессе электроосаждения.

Следует отметить, что электрохимическое получение нитевидных наноструктур в матрице пористого АОА осложнено наличием барьерного слоя на нижней поверхности оксидной пленки (см. рис. 9.3д), который, являясь диэлектриком, препятствует зарождению и росту металлических частиц внутри пор. В связи с этим барьерный слой удаляют травлением АОА, например в 5 масс.% растворе H_3PO_4 при 60 °С в течение 5 минут [21]. Этот прием, однако, применим лишь после отделения оксидной пленки от алюминия, что трудно реализуемо при работе с тонкими пленками.

Общую схему формирования АОА и синтеза на его основе структурированного металл-оксидного нанокомпозита иллюстрирует рис. 9.5 (см. работу [21]). Сначала на поверхности алюминиевой пластины (фольги) по методике двухстадийного анодного окисления формируют пленку АОА с высокоупорядоченной пористой структурой. При этом пленку АОА обычно отделяют от Al подложки и на одну из ее поверхностей наносят металлический электрод. В качестве материала этого электрода используют инертный металл, например золото или платину.

Типичный вид зависимости тока от времени при потенциостатическом электроосаждении металла в поры АОА приведен на рис. 9.6. На начальном участке происходит образование зародышей металлических частиц, переходящее в рост нитевидных наноструктур металла в порах АОА, сопровождаю-

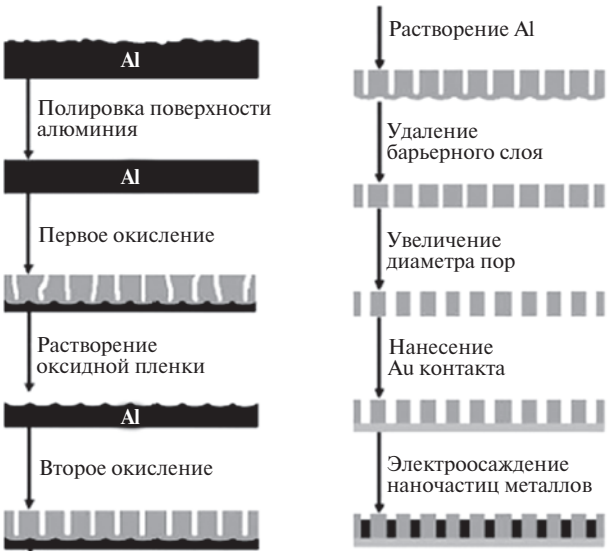


Рис. 9.5. Схема получения анизотропных наноструктур в матрице пористых пленок АОА

щийся возрастанием тока по мере приближения ростового фронта металл/электролит к наружной поверхности АОА за счет снижения длины диффузионных путей. Последующее резкое возрастание тока связано с выходом отдельных частиц металла на поверхность АОА и увеличением площади металлической фазы. При зарастании металлом всей поверхности АОА ток постепенно стабилизируется.

Отметим в заключение некоторые ограничения изложенных выше подходов к синтезу структурированных металл-оксидных нанокомпозитов на поверхности полупроводниковых структур или изолирующих подложек. Развитые методики двухстадийного анодного окисления алюминия, подразумевающие окисление металла на значительную глубину (~10 мкм), применимы лишь к толстым Al пластинам, но не к тонким (⩽1 мкм) Al пленкам, часто используемым в микроэлектронике.

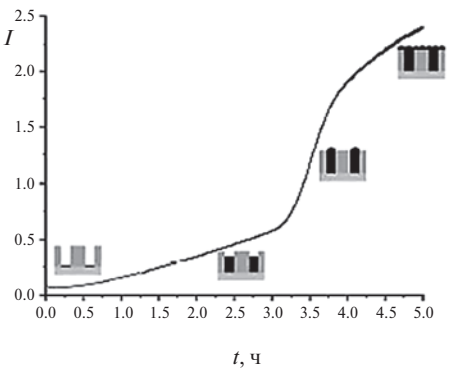


Рис. 9.6. Зависимость силы тока от времени при потенциостатическом электроосаждении меди в поры АОА

Также очевидны трудности интеграции описанных выше нанокомпозитов с технологией микроэлек-

троники, имеющей дело с тонкими (⩽1 мкм) слоями, тогда как механическая прочность нанокомпозитов, сформированных на основе отделенных от подложки матриц АОА, достигается при толщинах, превышающих десятки микрон. Подходы, развиваемые для синтеза структурированных нанокомпозитов ферромагнетик-оксид непосредственно на поверхности полупроводниковых структур, для создания гибридных систем спинтроники рассмотрены в следующих разделах.

9.2. Формирование пористых слоев анодного оксида алюминия на резистивных подложках

В связи с тенденциями развития элементной базы микро- и наноэлектроники, в том числе с применением нелитографических методов, интерес представляет использование слоев АОА с регулярным распределением пор в качестве матричного слоя для создания тонких композитных пленок на поверхности полупроводниковых структур. Особый интерес представляют нанокомпозиты с ферромагнитными включениями (в виде нанопроволок или островков) вблизи квантовых ям или двумерных каналов проводимости низкоразмерных структур, перспективные для спинтроники [15, 30]. Это, в свою очередь, требует развития технологических подходов к получению тонких слоев АОА непосредственно на поверхности полупроводника или изолирующего слоя (например, подзатворного диэлектрика).

Определенный прогресс в отмеченном направлении достигнут при формировании пленок АОА на поверхности полупроводников, например Si, GaAs и др. [3, 30]. Однако распределение пор в этом случае не столь регулярно, как при анодном окислении Al пластин по двухстадийной методике [3, 23, 31], что связано со сложностями получения однородных пленок алюминия с толщиной, достаточной для применения этих технологических подходов. Что же касается формирования слоев АОА на изолирующих (обедненных или покрытых диэлектриком) полупроводниковых подложках, то здесь образуются дополнительные дефекты, обусловленные тем, что на завершающей стадии анодного окисления пленка Al разбивается на электрически изолированные области неокисленного алюминия. Анодное окисление в этом случае, сопровождающееся переходом алюминия из металлической фазы в оксидную (диэлектрическую), завершается по достижении фронта окисления (границы АОА/Al) поверхности подложки, в результате чего на границе АОА/изолятор остаются неконтролируемые металлические включения неокисленного алюминия.

Ниже описан метод формирования пленок АОА на поверхности изолирующих подложек, обеспечивающее получение структур такого типа, не имею-

щих остаточных включений металлической фазы неокисленного алюминия на границе АОА/изолятор [17, 18].

Анодное окисление проводится в электролитической ванне, представляющей собой кварцевый цилиндр диаметром 2 см, сменным дном которого является изолирующая подложка (или полупроводниковая структура), на поверхность которой нанесена пленка алюминия. Пленка алюминия на поверхности подложки служит анодом ванны, а катодом — пластина платины либо нержавеющей стали (12Х18Н10Т). В процессе анодного окисления обеспечивается задание закона изменения катодного напряжения (линейный, ступенчатый или другой) в диапазоне 0—300 В, контроль/задание силы анодного тока в диапазоне 1—300 мА, а также контроль/задание температуры электролита в диапазоне (0–30) $\pm$ 0.5 °С. В экспериментах использовались сапфировые подложки, на поверхность которых методом термического напыления в вакууме не ниже $5 \cdot 10^{-4}$ Па при температуре 150 °С были нанесены пленки алюминия толщиной до ~1.5 мкм.

В отличие от описанной выше двухстадийной методики, развитой для анодного окисления Al пластин [3, 23, 31], окисление тонких пленок алюминия выполняется по специально разработанной методике [17]. Во избежание образования отмеченных выше неконтролируемых (остаточных) включений металлической фазы неокисленного алюминия анодное окисление тонких (0.5—1.5 мкм) пленок алюминия на изолирующих подложках выполняется в два этапа.

На первом этапе проводится предварительное окисление алюминия в 0.1 М водном растворе лимонной кислоты, не растворяющей АОА, при относительно низком (40–50 В) напряжении, что обеспечивает формирование тонкого слоя плотного, не имеющего пор оксида на поверхности алюминия. Анодный ток на этом этапе (рис. 9.7а, кривая 1) спадает до нуля, что свидетельствует об образовании на поверхности алюминия плотного оксидного слоя толщиной ~50 нм и соответствует стадии 1 (см. рис. 9.2) процесса анодного окисления [23, 31].

На втором этапе электролит заменяется на 0.4 М водный раствор щавелевой кислоты. При анодном окислении сначала подается импульс напряжения 160—300 В длительностью 0.1—1 с для обеспечения локального пробоя изначально плотного оксидного слоя. Затем задается постоянное (50—100 В) катодное напряжение, превышающее напряжение на первом этапе, которое обеспечивает образование зародышей в области концентрации электрического поля и рост пор требуемого диаметра в результирующем слое АОА. Здесь анодный ток сначала возрастает и затем выходит на плато (рис. 9.7а, кривая 2) в качественном соответствии со стадиями образования зародышей пор (III на

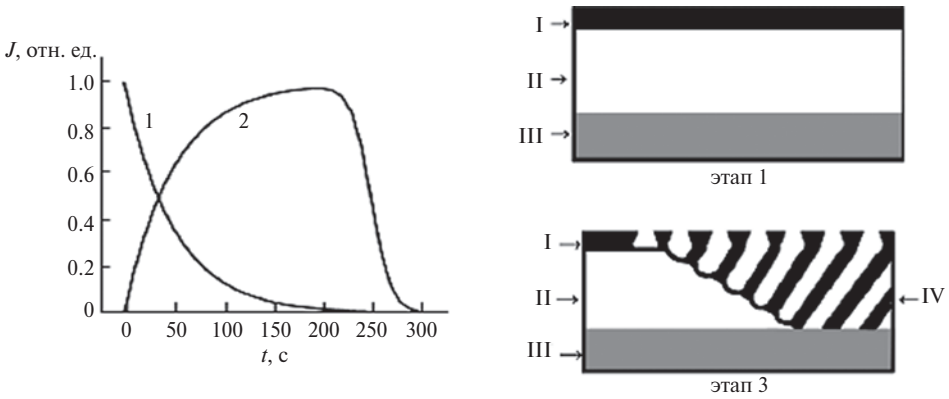
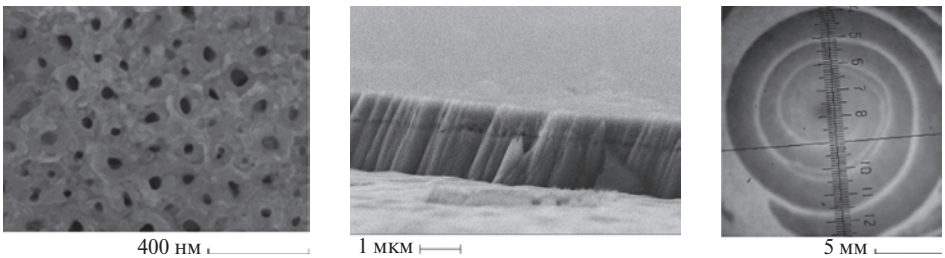


Рис. 9.7. Зависимость анодного тока *J* от времени *t* (а) и иллюстрация этапов окисления слоя алюминия толщиной 0.8 мкм на поверхности сапфировой подложки (б). Первый этап (кривая 1) — анодирование при напряжении 50 В; второй этап (кривая 2) — анодирование при 60 В; I — плотный оксид алюминия, II — алюминий, III — подложка, IV — АОА

рис. 9.2а) в области пробоя, их развития и роста (стадии 3 и 4 на рис. 9.2) [23, 31]. Длительность плато (~100 с) определяется толщиной пленки алюминия и силой анодного тока. Далее ток спадает до нуля, завершая тем самым процесс электрохимического окисления.

Отметим, что, в отличие от первого этапа, фронт окисления на втором этапе распространяется не только по нормали к поверхности пленки, но и в латеральном (боковом) направлении (см. рис. 9.7б) и сопровождается расширением области окисленного анода от зоны локального пробоя к периферии. Этим и обеспечивается окисление пленки алюминия вплоть до изолирующей подложки без образования остаточных областей неокисленной фазы алюминия на границе АОА/изолятор.

Рисунок 9.8 иллюстрирует результаты анализа поверхности и боковых сколов слоев АОА, полученных окислением пленки алюминия толщиной 0.8 мкм на полированной сапфировой подложке при температуре 0 °С и напряжении 50 В (этап 1) и 60 В (этап 2). Поры в АОА (рис. 9.8а) не столь регулярны, как в случае окисления фольги по двухстадийной методике [23, 31], но в целом сохраняют квазипериодический характер распределения пор (в данном случае диаметр пор ≈60 нм). Мы связываем это обстоятельство с тем, что процесс окисления на втором этапе развивается по спирали с четкой границей окисленной (темная) и неокисленной (светлая) областей на рис. 9.8в. Длина и ширина витков спирали (окисленная область) увеличиваются во времени вплоть до смыкания витков. Вследствие распространения фронта окисления в боко-



а б в

Рис. 9.8. Результаты анализа поверхности и бокового скола слоев АОА на сапфировой подложке методами электронной (а, б) и оптической (в) микроскопии. Темная область на рисунке в — окисленная, светлая — неокисленная

вом (латеральном) направлении поры ориентированы не строго по нормали к поверхности подложки, а имеют небольшой наклон (рис. 9.8б) в сторону, противоположную движению фронта (рис. 9.7б).

Слои АОА имеют хорошую адгезию с подложкой, включения остаточных областей металлического алюминия на границе АОА/подложка не обнаружены.

Таким образом, описанная выше методика обеспечивает возможность получения методом электрохимического окисления тонких (0.5—1.5 мкм) слоев АОА с самоорганизованной (квазипериодической) структурой на поверхности изолирующих подложек. Диаметр пор в пределах ~50—100 нм регулируется напряжением анодирования и составом электролита. Реализованный режим окисления алюминия, сопровождающийся постепенным расширением области окисления от центра к периферии, позволяет избежать образования изолированных областей неокисленного алюминия на границе АОА/изолятор. В заключение также отметим, что поверхность структурированного анодного оксида алюминия, как установлено, является зародыше-образующей для роста пленок CVD-алмаза и GaN на диэлектрических и полупроводниковых подложках [18].

9.3. Структурированный нанокомпозит анодный оксид алюминия (кобальт) на поверхности n-GaAs/i-GaAs пластин: синтез и магнитные свойства

Существенное внимание в настоящее время уделяется синтезу и исследованиям пространственно упорядоченных (структурированных) композитов на основе магнитных нанопроволок из магнито-жестких материалов, представ-

ляющих интерес для создания устройств с высокой плотностью записи информации [3, 12, 13]. К таким материалам, в частности, относится кобальт, представляющий интерес с физической точки зрения (см. работы [10, 32—34]). В ГПУ фазе (hcp, гексагональная плотная упаковка), равновесной в массивном материале, кобальт обладает относительно высокой энергией кристаллической магнитной анизотропии (константа анизотропии $K \approx 5 \cdot 10^6$ эрг/см^3), сравнимой с максимальной энергией анизотропии формы: $E_g = \pi J_s^2 \approx 6.4 \cdot 10^6$ эрг/см^3 (J_s — намагниченность насыщения). В случае тонких проволок кобальт может сформироваться и в ГЦК фазе (fcc, гранецентрированная кубическая решетка), обладающей заметно меньшей константой $K \approx 6 \cdot 10^5$ эрг/см^3 [32]. Другими словами, в случае Co нанопроволок можно ожидать эффекты, связанные с существенным изменением константы и направления оси легкого намагничивания, а также особенности перемагничивания [10, 32—34].

Другое направление использования АОА связано с перспективами получения структурированных нанокомпозитов на базе ансамблей магнитных наноцилиндров в матрице АОА непосредственно на поверхности полупроводниковых структур с двумерным каналом проводимости. Такие гибридные системы ферромагнетик/полупроводник могут обладать весьма необычными свойствами [35]. Так, при поперечном транспорте гетероструктур на основе GaAs и магнитного металл-диэлектрического нанокомпозита SiO_2(Co) наблюдался гигантский магниторезистивный эффект, достигающий 10^5 % при комнатной температуре [15]. Было показано, что столь сильный эффект связан с формированием вблизи границы ферромагнетик/полупроводник мелких локализованных спин-поляризованных состояний (согласно оценкам [15], для наночастиц Co на поверхности GaAs глубина этих состояний составляет ~30 мэВ). Сравнительно недавно также были развиты модельные представления об электронной и магнитной структуре этих соединений [15, 36].

В структурированных магнитных нанокомпозитах типа АОА(Co), в отличие от неупорядоченных, можно контролируемым образом изменять параметры гистерезиса намагниченности (коэрцитивную силу и коэффициент прямоугольности петли) [10, 32—34]. В свете результатов работы [15] этим обусловлено привлечение к созданию АОА(Co)/GaAs гетероструктур для реализации гигантского магниторезистивного эффекта в планарной геометрии. Однако, как отмечалось выше, получение слоев АОА по методу двухстадийного анодного окисления [1—3, 12, 13] подразумевает использование в качестве анода толстых пластин алюминия. При анодировании же тонких пленок алюминия на поверхности проводящих (полупроводниковых) подложек на границе подложки с Al образуется запорный барьерный слой, препятствующий последующему гальваническому осаждению металла в поры АОА.

В настоящем разделе описаны результаты, демонстрирующие подход к синтезу слоев структурированного нанокомпозита АОА(Co) на поверхности структур *n*-GaAs/i-GaAs путем анодного окисления тонких (⩽1 мкм) пленок Al. Для последующего заполнения пор АОА кобальтом используется метод гальванического осаждения [17, 18].

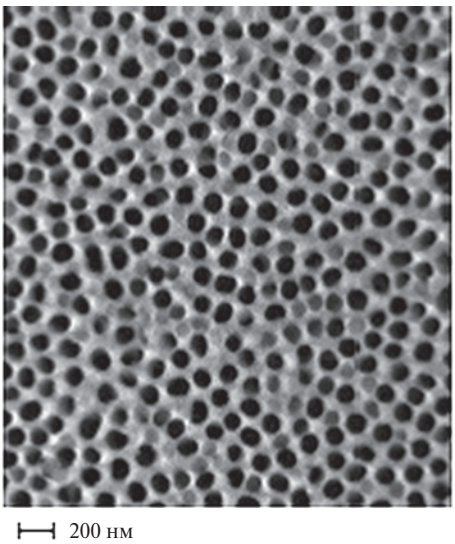


Рис. 9.9. Поверхность АОА по окончании процесса анодного окисления после вскрытия пор

В качестве подложек были использованы пластины полуизолирующего GaAs с тонким (0.1—0.2 мкм) проводящим *n*-слоем (концентрация доноров ~2×10^{17} см$^{-3}$). На поверхность структур методом термического напыления в вакууме при температуре подложки (120—130) °C была нанесена пленка алюминия толщиной (0.9—1.5 мкм). Затем подложку отжигали при температуре 250 °C для улучшения адгезии.

Анодное окисление алюминия проводили по методике [17], детали которой описаны в [16]. По окончании процесса анодирования осуществляли вскрытие пор на поверхности АОА путем травления структур в 2 М растворе серной кислоты при температуре ≈50 °C. Результирующие поры (рис. 9.9) с диаметром ≈100 нм образуют квазирегулярный ансамбль.

Для заполнения пор АОА кобальтом использовали метод гальванического осаждения [10, 32—34]. В отличие от этих работ, где кобальт осаждали из смеси растворов $CoSO_4$ и H_3BO_3 на металлический (Au) катод при напряжении 30—40 В (см. раздел 9.1), в качестве электролита был выбран водный раствор $CoCl_2$ (pH = 3.30). Как было установлено, в этом электролите осаждение кобальта на проводящий поверхностный слой *n*-GaAs возможно при пониженном (⩽10 В) напряжении. Этим было обеспечено резкое снижение выделения газообразного водорода, что способствовало равномерному росту кобальта в порах АОА.

При осаждении кобальта дополнительно применяли процедуру заполнения пор АОА электролитом в вакууме. Длину наноцилиндров кобальта контролировали заданной плотностью анодного тока и длительностью процесса гальванирования. В частности, для формирования наноцилиндров с неболь-

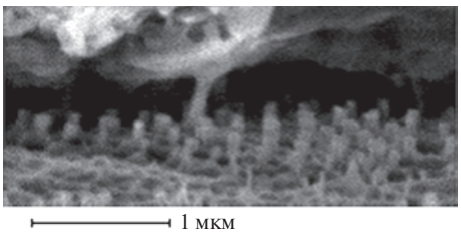


Рис. 9.10. Массив наноцилиндров кобальта на поверхности GaAs под слоем АОА, отслоившимся при разломе структуры

шим отношением длины к диаметру ($l/d \leqslant 5$), при плотности тока $\approx$1.5 мА/см^2 и длительности процесса $\approx$ 2 мин расчетная толщина осажденного в поры Co составляла $\approx$200 нм. В таких структурах отсутствуют эффекты магнитостатического дипольного взаимодействия между цилиндрами. В результате такого взаимодействия направление магнитной анизотропии устанавливается перпендикулярно оси этих цилиндров [33, 38].

Боковые сколы структур АОА(Co)/GaAs были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп LEO 1525). На рис. 9.10 показан фрагмент поверхности арсенида галлия, на котором под слоем АОА, отслоившимся при разломе структуры, отчетливо виден ансамбль Co-наноцилиндров диаметром ~100 нм. При этом высота наноцилиндров ~200 нм соответствует расчетным значениям.

Магнитные свойства структур АОА(Co)/GaAs были изучены с помощью СКВИД магнитометра (Quantum Design) в полях до 100 кЭ при гелиевых температурах. Кривые гистерезиса магнитного момента $M(H)$ для структуры площадью $S = 0.12$ см^2, полученные в поле, ориентированном параллельно оси наноцилиндров (1) и перпендикулярно (2) их оси, представлены на рис. 9.11. Момент нормирован на его величину в насыщении $M_s = 5.9 \times 10^{-4}$ Гс $\cdot$ см^3. Нетрудно видеть, что коэффициент прямоугольности петли гистерезиса при параллельной ориентации поля, $M_r/M_s \approx 0.44$, существенно выше, чем для перпендикулярного направления: $M_r/M_s \approx 0.08$ (M_r — остаточная намагниченность). Это означает, что направление оси легкого намагничивания в нашем случае близко к направлению оси наноцилиндров.

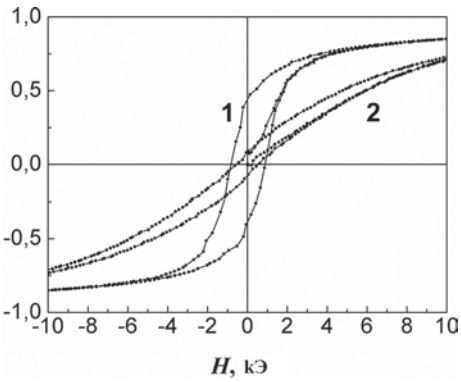


Рис. 9.11. Нормированные кривые гистерезиса намагниченности АОА(Co)/GaAs структур в поле, ориентированном параллельно (1) и перпендикулярно (2) оси наноцилиндров

Близкий коэффициент прямоугольности ($\approx$0.4) был получен в работе [10] при отношении $l/d = 5$, где исследовались нанопроволоки кобальта, имеющие обе ГПУ и ГЦК фазы. Отметим, что при $l/d = 5$ энергия анизотропии формы близка

к максимальной, $E_g = \pi J_s^2 \approx 6.4 \cdot 10^6$ эрг/см^3. В нашем случае при $l/d \sim 2$ эта энергия уменьшается в ~2 раза из-за возрастания размагничивающего фактора вдоль оси цилиндров [39], т. е. $E_g \sim 3 \cdot 10^6$ эрг/см^3. Данная величина заметно меньше, чем энергия кристаллической анизотропии Co в ГПУ фазе, $K \approx 5 \cdot 10^6$ эрг/см^3. Это означает, что в исследуемых структурах либо гексагональные кристаллиты Co ориентированы вдоль оси наноцилиндров, либо наноцилиндры в основном сформированы в ГЦК фазе с низким значением $K \approx 6 \cdot 10^5$ эрг/см^3.

Отметим, что при гальваническом осаждении гексагональные кристаллиты Co обычно ориентируются перпендикулярно оси нанопроволок [10, 32, 33, 38]. Предварительные данные по магнитосиловой микроскопии также свидетельствуют о том, что в обсуждаемых структурах направление магнитной анизотропии параллельно оси наноцилиндров. В недавней работе [34] сообщается о создании Co нанопроволок в ГПУ фазе с кристаллитами, ориентированными преимущественно вдоль их оси. Поэтому вопрос о структуре Co наноцилиндров в случае его гальванического осаждения в порах АОА требует отдельных исследований.

Оценим исходя из данных по намагниченности высоту Co наноцилиндров l, учитывая что намагниченность насыщения в ГПУ и ГЦК фазах Co одинакова [32] и составляет $J_s \approx 1.4 \times 10^3$ Гс. Магнитный момент структуры можно выразить через коэффициент пористости $P = S_p/S$ и высоту l: $M_s = J_s lSP$, где S_p — площадь, занятая порами. Исходя из данных электронной микроскопии, $P = 0.15$—0.20. Учитывая, что $M_s = 5.9 \times 10^{-4}$ Гс $\cdot$ см^3, получаем оценку высоты наноцилиндров $l = 170$—230 нм, совпадающую с результатами микроскопических исследований.

Таким образом, представленные результаты демонстрируют возможность формирования методом гальванического осаждения ансамблей наноцилиндров из магнитных металлов типа Co в порах АОА на поверхности GaAs структур с магнитной анизотропией, параллельной оси наноцилиндров, которые могут быть использованы для создания устройств спинтроники.

Отметим в заключение раздела проблемы, возникшие при реализации изложенных выше подходов к синтезу структурированного нанокомпозита АОА(Co).

При использовании n-GaAs в качестве подложки ток анодирования не спадает до нуля по достижении фронтом окисления границы Al/GaAs, а напротив, возрастает вследствие электрохимического окисления GaAs. Это возрастание тока, приводящее к разрушению подложки и отслоению АОА, было выбрано в качестве критерия окончания процесса окисления Al [18—19]. Во

избежание электрохимического окисления (разрушения) подложки мы предлагаем ввести между слоем алюминия и подложкой тонкий (единицы нанометров) подслой тугоплавкого металла, образующий при анодном окислении алюминия оксидный стоп-слой. В качестве металла перспективен тантал, при анодном окислении которого формируется плотный оксид. Малая толщина подслоя в этом случае обеспечивает отсутствие остатков металлической фазы на границе раздела АОА/подложка по окончании процесса анодного окисления. Обладая ионной проводимостью [40], тонкий слой оксида тантала не препятствует последующему гальваническому осаждению Co в поры АОА.

Трудности получения тонких пленок металлов связаны в первую очередь с тем, что стандартные методы термического, катодного и магнетронного напыления обеспечивают получение сплошных пленок лишь при их относительно большой толщине, тогда как тонкие (<10 нм) пленки обычно оказываются островковыми [41].

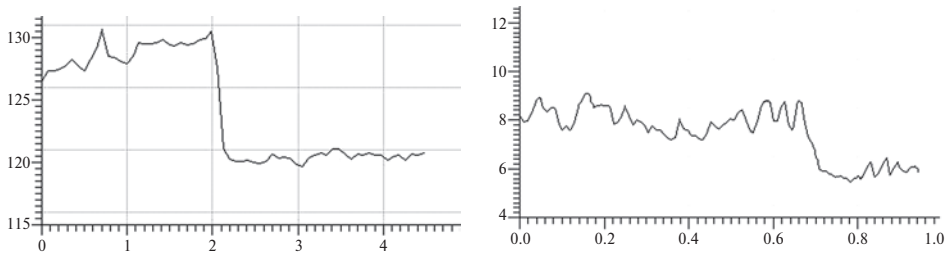
Ниже описана методика [20] для формирования особо тонких (1—3 нм) пленок тантала на поверхности изолирующих и полупроводниковых подложек с использованием комбинации методов магнетронного напыления и плазменного травления. В качестве подложек были использованы пластины полированного монокристаллического сапфира (*r*-срез) и структуры n-GaAs/i-GaAs с проводящим поверхностным слоем с концентрацией доноров 2×10^{17} см$^{-3}$ и толщиной 0.2 мкм. Формирование пленок тантала проводили в два этапа: сначала на подложку напыляли исходно толстую (~10 нм) пленку Ta, которую затем стравливали в плазме Ar до требуемой толщины.

Для осаждения пленок тантала выбран метод магнетронного распыления Ta мишени (чистота мишени 99.5 %, диаметр 150 мм) при постоянном токе в атмосфере аргона, обеспечивающий высокую однородность толщины и состава осаждаемых пленок на подложках большой площади. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 50 мм, сила тока разряда на мишени — 100 мА. Важным параметром осаждения является остаточное давление в ростовой камере. В частности, при его значении $<10^{-4}$ Па следы кислорода не приводят к образованию включений оксида тантала и увеличению шероховатости пленок. Исследования фазового состава полученных пленок с помощью модернизированного двухкристального рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в режиме Брегга — Бертрано выявили преобладание поликристаллической фазы Ta при отсутствии его оксидов. Показано, что пленки толщиной ~10 нм, полученные при давлении аргона <1.33 Па и скорости роста 20 нм/мин, имеют типичное для тантала удельное сопротивление 1.55×10^{-5} Ом × см при комнатной температуре и гладкую поверхность (см. рис. 9.12а).

Уменьшение шероховатости пленок, определяющей минимально достижимую толщину сплошного слоя, обеспечивалось оптимизацией параметров процесса ионно-плазменного травления путем снижения его скорости и энергии бомбардирующих ионов. Подбором давления аргона в камере, расстояния между катодом и анодом и мощности разряда был достигнут «полирующий» эффект, обеспечивший получение сплошных пленок Ta толщиной ~1 нм. Оптимальная скорость плазменного травления составила ≈1 нм/мин при давлении аргона 0.133 Па, мощности разряда 100 Вт (0.1 Вт/см^2) и энергии ионов аргона 200 эВ. Для ее экспериментального определения в едином цикле была изготовлена серия из 10 образцов, представляющих собой пленки Ta толщиной ≈10 нм на подложке сапфира, которые затем травили в течение различного заданного времени. Толщину полученных пленок определяли с использованием сканирующего атомно-силового микроскопа SmartSPM, Aist-NT по высоте ступеней между поверхностью пленки и подложки, сформированных после травления с использованием взрывной фотолитографии.

Рисунки 9.12, 9.13 иллюстрируют результаты исследований пленок тантала на подложке сапфира. На рис. 9.12 приведены сканы области ступеней, использованные для определения толщины пленок и скорости травления. Профили поверхности пленок, исходной (толщина 10 нм, рис. 9.12а) и после травления в течение 8 мин (толщина 2 нм, рис. 9.12б), демонстрирует их малую (⩽1 нм) шероховатость. На рис. 9.13 представлена зависимость поверхностной проводимости пленок от их толщины, рассчитанной по времени травления. Как видно, при толщинах ⩾3 нм проводимость пленок пропорциональна толщине, а при толщинах ⩽2 нм, проводимость скачкообразно спадает до нуля, т. е. пленки теряют однородность.

Результаты демонстрируют возможность формирования однородных (сплошных) пленок тантала с предельной толщиной ~1 нм, лимитированной



а б

Рис. 9.12. Профиль поверхности пленок тантала на подложке сапфира в области ступеней: а — исходная пленка (толщина 10 нм); б — пленка после травления в течение 8 мин (толщина 2 нм) Масштаб по вертикали — 1 нм, по горизонтали — 1 мкм

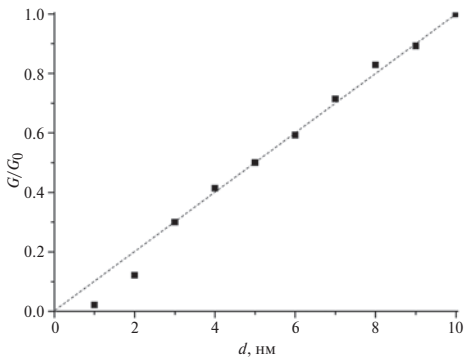


Рис. 9.13. Зависимость поверхностной проводимости пленок Та от толщины, рассчитанной из времени травления. G_0 — поверхностная проводимость исходной пленки толщиной 10 нм

шероховатостью их поверхности. Полученные пленки перспективны для изготовления гибридных структур на основе нанокомпозита АОА(Со) на поверхности химически активных подложек (n-GaAs, Fe_3O_4, $Si_{1-x}Mn_x$).

Заключение

Развиты технологические подходы к синтезу структурированных нанокомпозитов ферромагнетик-оксид на поверхности резистивных подложек. В отличие от описанных в главе классических подходов, разработанных для анодного окисления толстых Al пластин, квазирегулярные ансамбли наноцилиндров кобальта в матрице пористого оксида алюминия формируются путем анодного окисления тонких (~1 мкм) пленок алюминия непосредственно на поверхности полупроводниковых (n-Ga/i-GaAs) структур. Предложенная методика обеспечивает получение тонких слоев анодного оксида алюминия с квазиупорядоченной структурой пор и диаметром, регулируемым в пределах ~40—100 нм, на поверхности резистивных (полупроводниковых) и изолирующих подложек и окисление алюминия вплоть до изолирующей подложки, т. е. отсутствие остаточных включений металлической фазы Al на ее поверхности. Методика перспективна для создания матричных и композитных структур полупроводниковой микроэлектроники и гибридных систем спинтроники.

Разработана методика синтеза гибридных гетероструктур, представляющих собой тонкий (~1 мкм) слой структурированного нанокомпозита АОА(Со) на поверхности GaAs пластин с проводящим *n*-GaAs поверхностным слоем. Квазирегулярные ансамбли наноцилиндров Со с высотой, контролируемой в пределах 100—1000 нм, диаметром и концентрацией, заданными параметрами пористой матрицы, получены путем электрохимического заполнения пор АОА металлом из электролита, содержащего $CoCl_2$. Установлено, что даже при небольшом отношении длины Со наноцилиндров

к их диаметру $l/d \approx 2$ преимущественное направление намагниченности совпадает с осью наноцилиндров, т. е. оказывается перпендикулярным поверхности АОА(Co)/GaAs гетероструктур.

Рассмотрены проблемы получения пленок АОА на полупроводниковых подложках, связанные с электрохимическим разрушением подложки, а также с образованием барьерного слоя на границе АОА/подложка в процессе анодного окисления алюминия. Предложено решение этих проблем путем введения тонкого (единицы нанометров) подслоя тугоплавкого металла (Та) на границу Al/подложка. При анодном окислении алюминия подслой тантала образует оксидный стоп-слой, препятствующий разрушению подложки. При этом тонкий оксид тантала, обладая ионной проводимостью, допускает последующее электрохимическое осаждение кобальта в поры АОА. Малая толщина подслоя также обеспечивает отсутствие остатков металлической фазы Та на границе АОА/подложка.

Разработана методика формирования сплошных пленок тантала толщиной ~1 нм на поверхности изолирующих (сапфир) и полупроводниковых (*n*-GaAs) подложек путем магнетронного напыления изначально толстой (>10 нм) пленки и ее контролируемого стравливания в плазме Ar до требуемой толщины, ограниченной шероховатостью поверхности (~1 нм). Тонкие пленки Та и его оксида играют роль стоп-слоя при анодном окислении алюминия на поверхности полупроводников при изготовлении гибридных наноструктур. При малой толщине по отношению к длине спиновой диффузии они перспективны для согласования спинового сопротивления контакта жесткий/мягкий ферромагнетик и для повышения эффективности спиновой инжекции в магнитных нанопереходах типа АОА(Co)/Fe_3O_4, АОА(Co)/$Si_{1-x}Mn_x$ на основе структурированного нанокомпозита АОА(Co), в частности для создания спин-инжекционных излучателей терагерцевого диапазона.

Представленные результаты получены при поддержке грантов РНФ №№ 16-19-10233, 14-13-00809, МК-7348.2015.8 и РФФИ №№ 16-07-00800-а, 15-07-04618-а, 14-47-03575-р_центр_а, 14-07-91332-а, 14-08-00838-а.

Авторы

Бугаев Александр Степанович, д.ф.-м.н., академик РАН, зав. кафедрой МФТИ. Область научных интересов: акустика, спин-волновая электроника, полупроводники и диэлектрики, информатика, информационные технологии, радиофизика, физическая электроника, радиолокация.

Веденеев Александр Сергеевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН. Область научных интересов: полупроводники и диэлектрики, низкоразмерные разупорядоченные системы, флуктуа-

ционный потенциал, перколяция, мезоскопика, квантование проводимости, аномальный эффект Холла, спинзависимый транспорт.

Напольский Кирилл Сергеевич, к.х.н., ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ассистент факультета наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова. Область научных интересов: электрохимические методы формирования наноструктур, пространственно-упорядоченные наносистемы, нанонити, пористые пленки анодного оксида алюминия, фотонные кристаллы, малоугловая дифракция.

Рыльков Владимир Васильевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник НИЦ «Курчатовский институт». Область научных интересов: физика твердого тела, фотоэлектрические, магнитные и транспортные явления; разупорядоченные магнитные системы, перколяционная проводимость, магнетосопротивление и аномальный эффект Холла.

Литература

1. *Masuda H., Fukuda K.* Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. — Science, 1995, **268**, 1466.
2. *Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K.* Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. — Nature Materials. 2006, **5**, 741.
3. *Shingubara S.* Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. — J. Nanoparticle Research. 2003, **5**, 17.
4. Patent specification No. 223994. No. 19838/23 from Aug. 2, 1923. London; Patent specification No. 223995. No. 19839/23 from Aug. 2, 1923. London.
5. *Petukhov D.I., Napolskii K.S., Berekchiyan M.V., Lebedev A.G., Eliseev A.A.* Comparative study of structure and permeability of porous oxide films on aluminum obtained by single- and two-step anodization. — ACS Applied Materials & Interfaces. 2013, **5**, 7819.
6. *Petukhov D.I., Napolskii K.S., Eliseev A.A.* Permeability of anodic alumina membranes with branched channels. — Nanotechnology. 2012, **23**, 335601.
7. *Петухов Д.И., Елисеев А.А., Булдаков Д.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Ямпольский Ю.П.* Анодный оксид алюминия: мембраны с контролируемой газопроницаемостью. — Мембраны. Серия Критические технологии. 2009, **43**, 16.
8. *Napolskii K.S., Eliseev A.A., YesinN.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H.* Ordered arrays of Ni magnetic nanowires: Synthesis and investigation. — Physica E, 2007, **37**, 178.
9. *Napolskii K.S., Barczuk P.J., Vassiliev S. Yu., Veresov A.G., Tsirlina G.A., Kulesza P.J.* Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity. — Electrochimica Acta. 2007, **52**, 7910.

10. *Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В.* Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия. — Российские нанотехнологии, 2009, **4**, 69.
11. *Lukatskaya M.R., Trusov L.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Jansen M., Kazin P.E., Napolskii K.S.* Controlled way to prepare quasi-1D nanostructures with complex chemical composition in porous anodic alumina. — Chem. Comm., 2011, **47**, 2396.
12. *Sarkar J., Khan G.G., Basumallick A.* Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodicaluminium oxide template. — Bull. Mater. Sci. 2007, **30**, 271.
13. *Noh K., Brammer K.S., Seong T.-Y.,Jin S.* GuidedNanostructures Using Anodized Aluminum Oxide Templates. — NANO: Brief Reports and Reviews 2011, **6,** 541.
14. *Noh K., Brammer K.S., Choi C., Kim S.H., Frandsen C.J., Jin S.* A new nanoplatform for drug release via nanotubular aluminum oxide. — J. Biomaterials and Nanobiotechnology, 2011, **2**, 233.
15. *Lutsev L.V., Stognij A.I., Novitskii N.N.* Giant magnetoresistance in semiconductor/granular film heterostructures with cobalt nanoparticles. — Phys. Rev. B 2009, **80**, 184423.
16. *Гудков В.А., Духновский М.П., Веденеев А.С., Козлов А.М., Рыльков В.В., Темирязева М.П., Федоров Ю.Ю., Бугаев А.С.* Формирование упорядоченного ансамбля наноцилиндров кобальта в порах анодного оксида алюминия на поверхности GaAs-структур. – Радиотехника и электроника, 2013, **58**, 80.
17. *Бугаев А.С., Веденеев А.С., Духновский М.П., Ратникова А.К., Рыльков В.В., Федоров Ю.Ю.* Способ получения пористого слоя оксида алюминия на изолирующей подложке. — Патент РФ № 2489768. МПК H01L 21/473. Опубликовано: 10.08.2013. Бюл. № 22.
18. *Духновский М.П., Веденеев А.С., Гудков В.А., Ратникова А.К., Рыльков В.В., Федоров Ю.Ю., Бугаев А.С.* Наноструктурированные слои анодного оксида алюминия на изолирующих подложках. – Радиотехника и электроника, 2012, **57**, 97.
19. *Гудков В.А., Веденеев А.С., Рыльков В.В., Темирязева М.П., Козлов А.М., Николаев С.Н., Панков М.А., Голованов А.Н., Семисалова А.С., Перов Н.С., Духновский М.П., Бугаев А.С.* Синтез пространственно упорядоченного ансамбля наноцилиндров Co в матрице пористого оксида алюминия на поверхности GaAs-структур. — Письма в ЖТФ, 2013, **39**, 17.
20. *Лузанов В.А., Веденеев А.С., Рыльков В.В., Темирязева М.П., Козлов А.М., Духновский М.П., Бугаев А.С.* Получение тонких пленок тантала с исполь-

зованием метода магнетронного распыления. — Радиотехника и электроника, 2015, **60**, 1.

21. *Напольский К.С.* Синтез пространственно упорядоченных металл-оксидных нанокомпозитов на основе пористого оксида алюминия. URL: https://docviewer.yandex.ru/?url=ya-serp%3A%2F%2Fwww.nanometer.ru%2F2009%2F11%2F29%2F12595213427068%2FPROP_FILE_files_13%2F&c=55ce01792d91
22. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И., Сафонов В.А., Стенина Е.В., Федорович Н.В.* Практикум по электрохимии. — М.: Высш. шк., 1991, — 288 с.
23. Nano-scale structures fabricated using anodic alumina oxide templates. OU NanoLab/NSF NUE/Bumm&Johnson. URL: http://www.nhn.ou.edu/~bumm/NanoLab/ppt/AAO_files/frame.htm
24. http://www.ntmdt.ru/scan-gallery/group/material-science
25. *Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gösele U.* Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 % porosity rule. — Nano Letters, 2002, **2**, 677.
26. *Choi J., Nielsch K., Reiche M., Wehrspohn R.B., Gösele U.* Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp. — Journal of Vacuum Science & Technology B, 2003, **21**, 763.
27. *Parkhutik V.P., Shershulsky V.I.* Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium — J. Phys. D: Appl. Phys. 1992, **25**, 1258.
28. *Papadopoulos C., Rakitin A., Li J., Vedeneev A.S., Xu J.M.* Electric transport in Y-junction carbon nanotubes. — Phys. Rev. Letts. 2000, **85**, 3476.
29. *Li J., Papadopoulos C., Xu J.M., Moskovits M.* Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications. — Appl. Phys. Lett. 1999, **75**, 367.
30. *Bennett S. P., Menon L., Heiman D.* Magnetic properties of GaMnAsnanodot arrays fabricated using porous alumina templates. — J. Appl. Phys. 2008, **104**, 024309.
31. *Crouse D., Lo Yu-Hwa, Miller A.E., Crouse M.* Self-ordered pore structure of anodized aluminum on silicon and pattern transfer. — Appl. Phys. Letters. 2000, **76**, 49.
32. *Li F., Wang T., Ren L., Sun J.* J. Phys.: Condens. Matter. 2004, **16**, 8053—8060.
33. *Kartopu G., Yalçın O., Es-Souni M., Basaran A.C.* Magnetization behavior of ordered and high density Co nanowire arrays with varying aspect ratio. — J. Appl. Phys. 2008, **103**, 093915.
34. *Vivas L.G., Escrig J., Trabada D.G., Badini-Confalonieri G.A., Vazquez M.* Magnetic anisotropy in ordered textured Co nanowires. — Appl. Phys. Lett. 2012, **100**, 252405.

35. *Isakovic A.F.* Spin transport in ferromagnet-semiconductor heterostructures. — LAP Lambert Academic Publishing, 2010, 240 p.
36. *Men'shov V.N., Tugushev V.V., Caprara S., Echenique P.M., Chulkov E.V.* Spin ordering in semiconductor heterostructures with ferromagnetic *d*layers. — Phys. Rev. B, 2009, **80**, 035315.
37. *Захарченя Б.П., Коренев В.Л.* Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику. — УФН, 2005, **175**, 629.
38. *Kazadi Mukenga Bantu A., Rivas J., Zaragoza G., Lopez-Quintela M.A., Blanco M.C.* Structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt nanowires. — J. Appl. Phys. 2001, **89**, 3393.
39. *Sato M., Ishii Y.* Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder. — J. Appl. Phys. 1989, **66,** 983.
40. *Mozalev A., Sakairi M., Takahashi H.* Structure, Morphology, and Dielectric Properties of Nanocomposite Oxide Films Formed by Anodizing of Sputter-Deposited Ta-Al Bilayers — J. Electrochemical Soc. 2004, **151**, F257.
41. *Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А.* Электронные процессы в островковых металлических пленках. — Киев: Наукова думка, 1980, — 239 с.

ГЛАВА 10

МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ДИФФУЗИОННОГО ТРАНСПОРТА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ: СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Иорданский А.Л.[1], *Бычкова А.В.*[1,2], *Прусаков В.Е.*[1], *Максимов Ю.В.*[1], *Нищев К.Н.*[3], *Голубьев А.В.*[3], *Коварский А.Л.*[2], *Роговина С.З.*[1], *Крупянский Ю.Ф.*[1], *Берлин А.А.*[1]

[1] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

[2] Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

[3] Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск

Среди разнообразия биоразлагаемых полимеров поли-α-гидроксикислоты [1] (полилактиды (**ПЛА**), полигликолиды (**ПГА**) и их производные) и поли-β-гидроксикислоты [2, 3] (полиалканоаты и их основной представитель — поли(3-гидроксибутират) (**ПГБ**)) занимают ведущее положение в инновационных областях материаловедения, энергетики, защиты окружающей среды и особенно в биомедицине [4—12]. Сертификация и последующая коммерциализация полигидроксикислот на рынках Америки, Европы и Азии основаны на тщательном изучении их структуры и физико-химических характеристик и, главное, на методах модификации этих биополимеров с целью придания им новых функциональных свойств.

К таким ключевым и уникальным свойствам, позволяющим использовать производные полилактидов и гомологи ПГБ в нанотехнологических процессах, относятся контроль скорости биоразложения [13, 14], стимул-чувствительные реакции на воздействие внешних факторов, таких как pH, температура, магнитное поле и т. п. [15, 16], эффект структурной и объемной памяти [17]. Помимо этого, следует отметить формирование в них супрамолекулярных ансамблей [18, 19], преобразование макромолекул в наноразмерные системы с различной геометрией (1D: наночастицы [20], 2D: ультратонкие волокна [21] и 3D: наноструктурированные композиты [22]) и др.

Класс поли-β-гидроксикислот (полиалканоатов) образован алифатическим рядом сложных полиэфиров; он весьма многочислен и включает более 90 гомологов и сополимеров [23], которые синтезируются различными штаммами бактерий [24] или производятся по технологии генной модификации растений [25]. Преимуществом данного класса биополимеров является тот факт, что они биотехнологически производятся на основе возобновляемых растительных источников углерода, главным образом сахаров, и, следовательно, практически не зависят от состояния нефтяных и газовых запасов, а также от цены на это сырье. Кроме того, все эти полимеры подвержены биоразложению в почве, водном окружении и среде организма с образованием нетоксичных и экологически безвредных продуктов (CO_2 и H_2O). Большинство из них характеризуется высокой биосовместимостью, а с технологических позиций, обладая термопластичными свойствами, материалы на их основе получаются из раствора, мокрым формованием, электроформованием, а также через расплав в экструдерах, формовочных машинах, а также по технологиям прессования, прокатки и литья под давлением.

Самым простым по химическому строению и наиболее распространенным представителем класса поли-β-гидроксикислот является ПГБ, к которому в полной степени относятся все вышеуказанные преимущества и функциональные характеристики. Более того, в результате природного синтеза ПГБ в нем отсутствуют остатки катализаторов, инициаторов и других реагентов, сопровождающих процессы роста цепи в условиях химического производства синтетических полимеров. Поэтому этот биополимер и его гомологи нетоксичны, не вызывают аллергии, гемо- и биосовместимы, что создает условия для его широкого внедрения в виде конструкционных материалов, а также в медицине, пищевой промышленности и при решении экологических проблем.

Наряду с многими достоинствами, ПГБ обладает рядом особенностей, препятствующих его универсальному применению. Благодаря стереорегулярности ПГБ хорошо кристаллизуется и высокая степень кристалличности (до 80 %) приводит к ухудшению его механических характеристик. На фоне высокой прочности в результате большой концентрации сферолитов и ламелей у образцов ПГБ снижается пластичность, возрастает хрупкость, происходит уменьшение свободного объема и в результате падают значения газопроницаемости, растворимости воды и гидрофильных соединений, а также ухудшается его термическая стабильность. Указанные ограничения, как и в случае полигликолидов и полилактидов, создают препятствия для широкомасштабного использования ПГБ как в медицине, так и в других инновационных областях, например в электронике или в мембранных технологиях.

Оптимизация структуры и функций рассматриваемого биополимера оказалась возможной благодаря синтезу сополимеров различного состава или, что в определенной степени более технологично, получению смесей и композитов (композиционных систем) ПГБ с другими полимерными компонентами различной гидрофильности. Поэтому создание композиционных систем, где сочетаются макромолекулы различной полярности, конкретно ПГБ и хитозан (**ХТ**), позволит исключить ряд ограничений, присущих индивидуальным полимерным компонентам, образующим данную композицию.

Дополнительные аргументы выбора компонентов ПГБ и хитозана для создания биомедицинских композиций и преимущества этих композиций, как носителей лекарственных веществ, были представлены авторами данной публикации в ряде предыдущих работ [2, 27]. Здесь только отметим, что вариация состава смеси двух различных по полярности полимеров гидрофильного хитозана и гидрофобного ПГБ, т. е. изменение гидрофильно-гидрофобного баланса композиционной матрицы, позволяет эффективно регулировать сорбционную емкость лекарственных веществ, с одной стороны, и изменять скорость и механизм деструкции, а также создавать различные кинетические профили высвобождения терапевтического агента — с другой.

Адресная доставка лекарственного вещества в проблемную зону организма, т. е. современная локальная терапия, включает два фундаментальных процесса, анализ которых основан на принципах молекулярной биологии и инновационных методах химической физики. Такими процессами являются конструирование селективного биологического вектора, иммобилизованного на поверхности наночастиц и специфически взаимодействующего с рецепторами клеток, и диффузионные явления в гетерогенной полимерной матрице, включающей магнитные частицы, которые характеризуются специфическими эффектами, возникающими в магнитном поле. В данной главе мы ограничили наше рассмотрение описанием магнитных нанокомпозитов современными методами химической физики.

Анализ публикаций за последние годы показал, что среди магнито-чувствительных нанокомпозитов наибольший интерес вызывают полимерные матрицы, включающие ферримагнитные коллоидные частицы оксидов железа. Специфика применения оксидов железа определяется их полифункциональностью. Наряду с непосредственой чувствительностью к магнитному полю, наноструктурированные оксиды железа одновременно являются диагностическими контрастными материалами в рентгеновском и радиочастотном диапазонах частот. Это позволяет использовать их в медицине и биологии, например, в качестве специфических маркеров для визуализации методами ЯМР и рентгеновской (или нейтронной) томографии [28—30]. Более того,

проявляя свои магнито-чувствительные характеристики, эти частицы в результате гистерезиса намагниченности создают локальный разогрев, что используется в гипертермической терапии [31]. В рамках рассматриваемой задачи принципиально важным является тот факт, что модифицированные оксиды железа способны регулировать концентрацию и транспорт биологически активных веществ. В результате появляется возможность создания нового поколения терапевтических систем для пролонгированного и адресного высвобождения лекарственных веществ [32—34].

Для исследования связи кинетики высвобождения лекарственного вещества (ЛВ) с наличием в полимерных композициях магнитоизотропных или упорядоченных магнитоанизотропных структур, образуемых под действием внешних полей, здесь использованы метод ферромагнитного резонанса (**ФМР**) и метод мессбауэровской спектроскопии. Оба метода ранее показали свою эффективность при исследовании твердых и жидких систем, содержащих магнитные наночастицы (**МНЧ**) различного размера и по-разному ориентированных относительно направления магнитного поля [32, 35, 36]. С учетом вышесказанного содержание данной главы включает получение и анализ основных характеристик полностью биодеградируемых полимерных композиций, в которых инкапсулированы коллоидные частицы магнетита — смеси оксидов железа (FeO и Fe_2O_3), и ЛВ.

В качестве основной матрицы была выбрана смесевая композиция двух различных по гидрофильности природных биоразлагаемых полимеров: ХТ и ПГБ, структурные характеристики которой, так же как и контролируемое высвобождение ЛВ из указанной композиции, недавно были представлены в работах [26, 27]. В продолжение этих работ нами была поставлена задача исследования биодеградируемых магнитоанизотропных нанокомпозиций (**МНК**), поскольку это направление разработок является наиболее перспективным для целей современной биомедицины.

10.1. Особенности строения магнитных нанокомпозитов ПГБ-ХТ-оксид железа

Строение современных МНК представляет сложную иерархическую систему, которая состоит из различных уровней пространственной организации макромолекул и магнитных частиц. Эти уровни образованы структурными и морфологическими элементами, размеры которых последовательно возрастают при переходе от молекулярного состояния до макроскопического. С учетом методических особенностей анализ строения и функционального поведения МНК проводится на следующих уровнях:

- уровень химической структуры (молекулярный уровень);
- наноразмерный, наноструктурированный уровень (его образуют кластеры, ассоциаты, коллоидные частицы наполнителя и магнитные наночастицы, дендриты, нановолокна и т. п.);
- кристаллический уровень, когда структурными элементами являются кристаллиты, ламели, фибрилы и т. п.;
- макроскопический уровень, где размеры структурных элементов образца (сферолиты, поры, покрытия, включения, дефектные зоны, выступы и впадины на шероховатой поверхности) могут достигать величины долей сантиметра.

Здесь мы рассмотрим три начальных уровня (молекулярный, наноструктурный и кристаллический) и соответствующие им экспериментальные подходы, онованные на методах химической физики и усовершенствованные авторами для целей исследования структурно-морфологических, магнитных и диффузионных характеристик МНК.

Динамическое светорассеяние коллоидных растворов оксида железа

Как свидетельствуют результаты динамического светорассеяния, оксид железа в водном растворе (цитратно-фосфатный буфер, pH = 4.0), синтезированный по методике, изложенной в работе [32], существует в виде частиц (или коллоидных ассоциатов), средний диаметр которых составляет 30—35 нм (рис. 10.1). Проявление только единичного пика, мономодальность гистограмм объемного распределения частиц по размерам, полученных методом динамического светорассеяния, позволяет считать коллоидные растворы оксида железа достаточно однородными (квазигомогенными). В дальнейшем это найдет свое отражение при анализе состояния частиц в магнитных композитах ПГБ с хитозаном.

Добавление в магнитную жидкость хитозана изменяет динамику светорассеяния, что отражают соответствующие гистограммы, которые представлены на рис. 10.2. В результате появления полимера в системе кривые распределе-

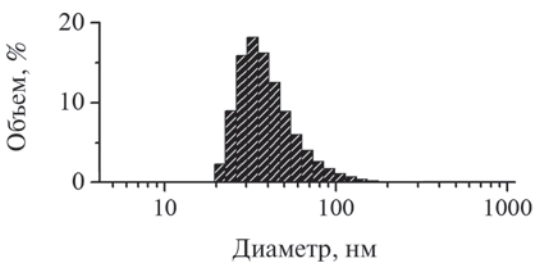


Рис. 10.1. Гистограмма объемного распределения коллоидных частиц оксида железа по размерам в растворе цитратно-фосфатного буфера (pH = 4), полученная методом динамического светорассеяния

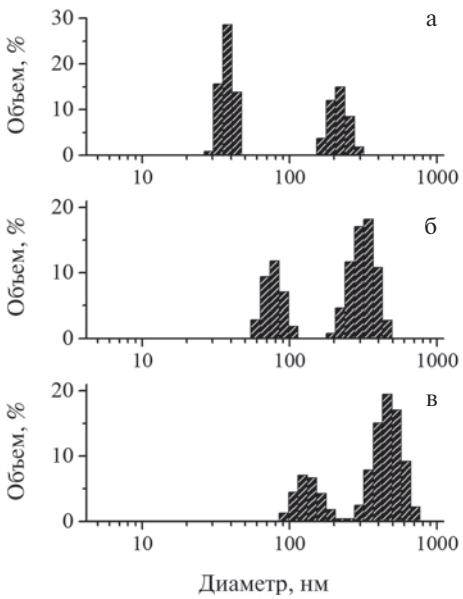


Рис. 10.2. Объемное распределение по размерам коллоидных частиц оксида железа в растворе цитратно-фосфатного буфера и добавленного хитозана в 1н. уксусной кислоте после 50 мин обработки систем в УЗ-ванне для трех последовательно проведенных измерений (а, б, в). Интервал между регистрацией гистограмм светорассеяния составляет 2 мин

ния частиц по размерам приобретают бимодальную форму, с течением времени их максимумы сдвигаются в область высоких значений размеров частиц. Растворенные молекулы хитозана способствуют разделению первоначально квазигомогенного коллоидного раствора оксида железа на две фракции с диаметрами, различающимися практически на порядок или несколько меньше.

Подобное изменение распределения может наблюдаться и для идивидуального компонента — наночастиц железа, разбавленных в уксусной кислоте, однако условия проведения эксперимента по светорассеянию существенно отличались от условий формования пленок из раствора. В экспериментах по светорассеянию разбавление магнитной дисперсии частиц уксусной кислотой превосходило разбавление полимерных растворов для получения пленочных композитов в 120 раз. С течением времени значения диаметров частиц, как наибольшие, так и наименьшие, смещаются в область сотен нанометров (см. рис. 10.2).

Таким образом, на основании гистограмм светорассеяния в процессе получения магнитного композита в его объеме весьма вероятно ожидать существование достаточно широкого диапазона размеров частиц от десятков до тысячи нанометров. По мере удаления растворителей (воды и уксусной кислоты) самоассоциация частиц усиливается, размер их агломератов растет, что требует дополнительного анализа распределения частиц в полимерной матрице. Такой анализ будет проведен и описан на основе независимого структурного метода (СЭМ) в следующем разделе данной главы. Дополнительно

следует отметить, что полученные результаты не исключают существования более мелких частиц оксида железа порядка 10 нм и ниже, поскольку идентификация частиц такого размера достаточно затруднительна при использовании метода динамического светорассеяния в присутствии частиц более крупного размера. Существование наночастиц в этом диапазоне (<10 нм) и изучение их поведения в композите требует использования других современных методов, например метода гамма-резонансной спектроскопии, что будет продемонстрировано в дальнейшем.

Рентгеновская дифракция магнитных частиц оксида железа в композите

На рис. 10.3а представлена дифрактограмма наноразмерного оксида железа в образце МНК с концентрацией МНЧ 8 мас.%, приготовленного без наложения магнитного поля. Табличная дифрактограмма для оксида железа $Fe_{2.89}O_{4.51}$, взятая из базы данных ICDD, приведена на рис. 10.3б. Как видно, экспериментальные линии оксида железа, наблюдаемые в области углов $2\Theta = 18—63°$, весьма уширены. Параметры ячейки, рассчитанные для всех отражений в области отмеченных выше углов, и величины ОКР (средние размеры кластера), найденные из уравнения Шеррера, практически одинаковы и равны 0.835 ± 0.003 нм и 8 ± 1 нм соответственно. Для образца МНК с меньшей концентрацией МНЧ (4 %) данные рентгеновской дифракции аналогичны приведенным выше.

Из полученных результатов следует, что состав оксида железа в МНК отвечает обращенной шпинели, переходной от стехиометрического магнетита Fe_3O_4 к γ-Fe_2O_3. Веским аргументом в пользу данного заключения является тот факт, что средняя величина параметра ячейки оксида железа, инкапсулированного в МНК ($a = 0.835$ нм), лежит в интервале между магнетитом ($a = 0.838$ нм) и γ-Fe_2O_3 ($a = 0.833$ нм).

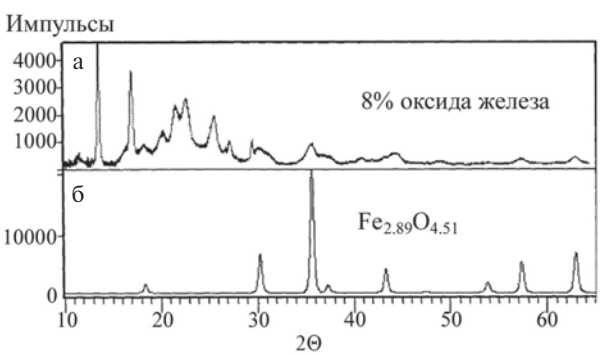


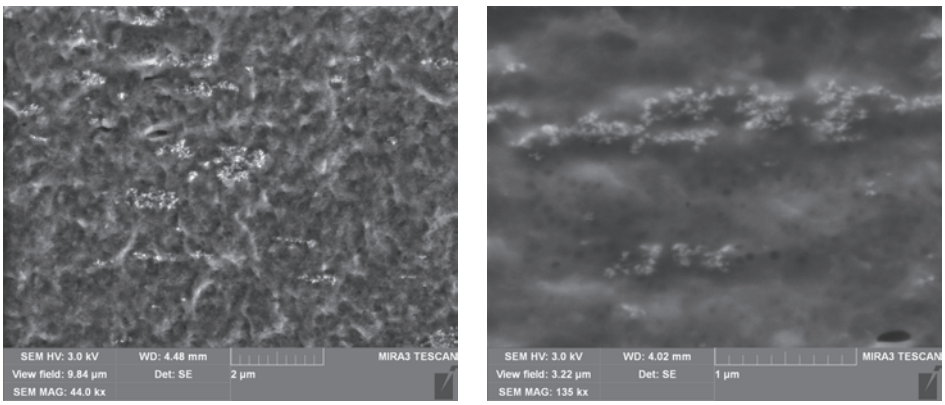
Рис. 10.3. Дифрактограмма наноразмерного оксида железа в образце МНК с концентрацией МНЧ 8% (а), дифрактограмма оксида железа $Fe_{2.89}O_{4.51}$, представленная в базе данных ICDD (б)

Электронные микрофотографии пленок МНК

Одно из наглядных свидетельств способности наночастиц оксида железа образовывать ассоциаты в пленках МНК было получено методом сканирующей электронной микроскопи (СЭМ) пленок как в отстутствие, так и в присутствии магнитного поля. Электронно-микроскопическое исследование структуры этих пленок показало, что при увеличении х4000 в них наблюдаются агрегированные структуры коллоидных частиц оксида железа. В отстутствие приложенного поля МНЧ формируют диспергированные случайным образом ассоциаты, морфология которых не имеет явно выраженной ориентации. Размеры таких частиц составляют ~100 нм в поперечнике, что приблизительно в 3 раза больше их размера в водной дисперсии оксида железа (~30 нм).

Следовательно, при получении пленки МНК в процессе испарения растворителей часть дисперсно распределенных частиц взаимодействуют между собой, что и приводит к гетерогенной, но изотропной структуре, как это показано на рис. 10.4а. Однако в случае формирования пленок в поле двух магнитов, создающих постоянное магнитное поле напряженностью 2.3 кГс и выше, структура пленок и морфология частиц существенно меняются. В этих условиях магнитные частицы формируют протяженные ассоциаты, ориентированные вдоль силовых линий поля, со средней длиной ~1.5 мкм и диаметром 100—150 нм (см. рис. 10.4б).

Таким образом, упорядоченные ассоциаты частиц образуют анизотропную структуру пленок МНК, причем направление ориентации ассоциатов со-



а б

Рис. 10.4. Микрофотографии СЭМ, полученные для МНК, содержащих 8% МНЧ в отсутствие (а) и при наличии (б) магнитного поля напряженностью 2.3 кГс

гласуется с направлением магнитного поля. Поле было направлено либо параллельно, либо перпендикулярно поверхности композиционной пленки в процессе ее формирования из раствора.

10.2. Магнитная анизотропия и структура нанокомпозитов во внешнем поле

Сопоставление спектров ФМР магнитных наночастиц в двух различных средах — в водной дисперсии и в пленках МНК, не содержащих растворителя, приведено на рис. 10.5а и б. Обе системы характеризуются кривыми, представляющими собой широкие асимметричные линии и отличающимися шириной, положением в магнитном поле и асимметрией. Ширина линии спектров ФМР водной дисперсии равна 825 Гс, тогда как ширины линий спектров МНК существенно больше и находятся в диапазоне 1070—1290 Гс. Кроме того, изотропная структура магнитной жидкости подтверждается тем фактом,

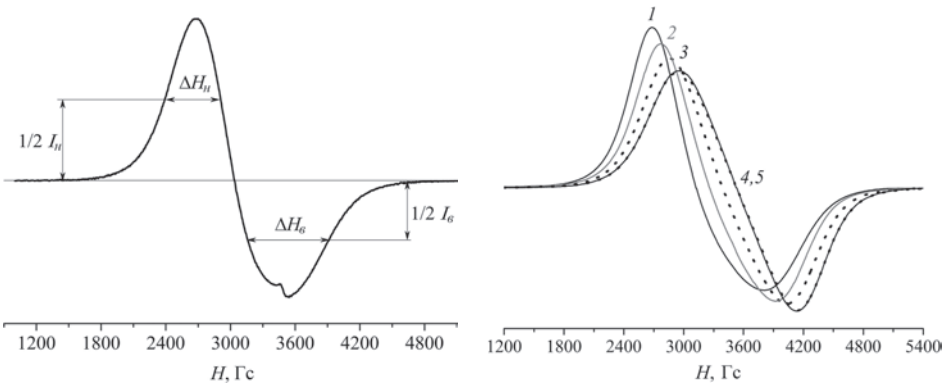


Рис. 10.5. Сопоставление спектров ФМР для МНЧ в водном фосфатно-цитратном буфере при *p*H = 4 и в пленках МНК. а: Спектр водной дисперсии МНЧ (0.44 мг/мл) при T = 293 K, на котором показаны основные характеристики спектра. б: 1 — пленка, приготовленная в магнитном поле, ориентированная плоскостью и осью магнитной анизотропии параллельно подмагничивающему полю спектрометра, 2 — пленка приготовлена в отсутствие магнитного поля и ориентирована плоскостью параллельно подмагничивающему полю спектрометра, 3 — пленка, приготовленная в магнитном поле, ориентированная плоскостью параллельно, а осью магнитной анизотропии перпендикулярно подмагничивающему полю спектрометра, 4, 5 — та же пленка ориентирована плоскостью перпендикулярно подмагничивающему полю спектрометра при различных ориентациях оси магнитной анизотропии

что ее различная ориентация в магнитном поле спектрометра практически не меняет характеристики спектров ФМР.

Напротив, при регистрации спектров магнитоориентированных пленок МНК, расположенных относительно силовых линий поля спектрометра при 0° (пленка ориентирована параллельно силовым линиям поля спектрометра) и 90° (пленка перпендикулярна силовым линиям поля спектрометра), центр спектра смещается в область более высоких полей, а ширина линий на полувысоте (ΔH) и фактор асимметрии (α) изменяют свои значения. Этот эффект характерен для всех МНБК с концентрацей МНЧ в них от 3 до 8 % (см. рис. 10.5). Для магнитоориентированных образцов величина α изменяется в диапазоне 0.53—0.58 (или 0.78—0.89, если ось пленки и силовые линии спектрометра ортогональны); для изотропных образцов она равна 0.73—0.83 и в меньшей степени зависит от их ориентации относительно магнитного поля спектрометра.

Сравнительно недавно авторы публикации [37] показали, что ряд наблюдаемых магнитных эффектов связан с организацией наночастиц в протяженные линейные агрегаты. Согласно теоретическим работам [38, 39], в которых были сформулированы условия резонанса магнитных кластеров эллипсоподобной формы, центр спектра ФМР должен смещаться в сторону низких полей при ориентации большой оси эллипсоидов параллельно полю спектрометра и в сторону высоких при перпендикулярной ориентации, что полностью подтверждается результатами, представленными на рис. 10.5. Совокупность приведенных условий резонанса описывает тенденцию к изменению положения центра спектра в поле в зависимости от условий приготовления пленок (в магнитном поле или в его отсутствие) и от угла их ориентации в поле спектрометра. Более подробно этот вопрос рассмотрен в наших недавних работах [32, 35, 37].

10.3. Мессбауэровская спектроскопия магнитных композитов

Уникальную информацию о магнитных, электронных, размерных, структурных и динамических характеристиках железосодержащих наночастиц предоставляет мессбауэровская (гамма-резонансная) спектроскопия на основе изотопа железа ^{57}Fe [40—49]. Ее использование позволило, в частности, детально охарактеризовать железосодержащие ядра в железонакопительных белках ферритине и гемосидерине [41, 42]. В последние годы мессбауэровская спектроскопия активно используется для изучения наноразмерных композитов,

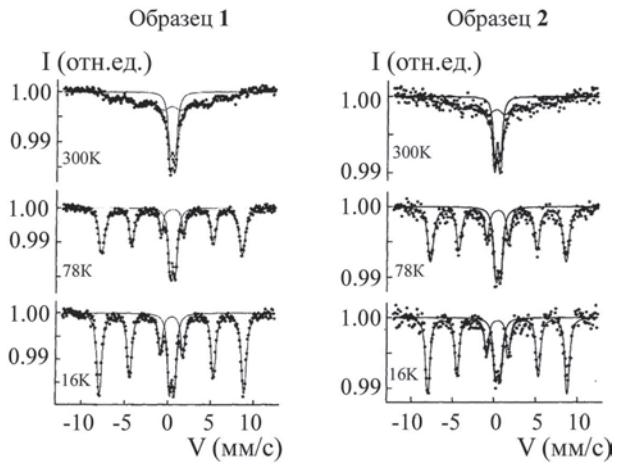


Рис. 10.6. Мессбауэровские спектры МНК с концентрацией МНЧ 8% (а) и 4% (б)

разрабатываемых на основе магнитных железооксидных систем для разнообразных клинических применений.

На рис. 10.6 приведены мессбауэровские спектры анизотропных образцов МНК с концентрацией МНЧ 8 и 4 % в интервале температур T = 16—300 K. Вид спектров, набор компонентов и параметры сверхтонкой структуры этих образцов при исследованных температурах аналогичны. При 300 K спектры включают два компонента:

1) магнитную СТС с уширенными линиями (ширина линий при 300 K $< \Gamma_{300} >$ ~1.80 мм/с) с изомерным сдвигом $\delta = 0.37 \pm 0.03$ мм/с (относительно металлического железа), квадрупольным расщеплением $\Delta = 0.08 \pm 0.03$ мм/с, магнитной индукцией на ядре ^{57}Fe $B_{in} = 42.6 \pm 0.5$ Тл и относительным содержанием в спектре 0.67 ± 0.05;

2) «парамагнитный» дублет от высокоспинового Fe^{3+} в октаэдрическом окружении ионов O^{2-} с $\delta = 0.41 \pm 0.03$ мм/с, $\Delta = 0.60 \pm 0.03$ мм/с и относительным содержанием в спектре 0.33 ± 0.05.

Понижение температуры измерения до интервала 16—78 K приводит к заметному уменьшению доли дублетного спектра (~0.24 при 16 K), сужению линий магнитной СТС до $<\Gamma_{16}> = 0.55$ мм/с и возрастанию B_{in} до 52.1 ± 0.5 Тл. Другие мессбауэровские параметры магнитной СТС при T = 16 K: $\delta = 0.46 \pm 0.03$ мм/с и $\Delta = -0.02 \pm 0.03$ мм/с. Из мессбауэровских данных о магнитных кластерах можно заключить, что оксид железа в обоих образцах обладает кубической структурой шпинели [43, 44], а значительное сужение линий СТС при понижении температуры измерения характеризует релаксационное поведение спектра, типичное для суперпарамагнитных нанокласте-

ров оксида железа [43, 46—49]. Оценка размера магнитных железо-оксидных нанокластеров в МНК проведена с использованием формулы, учитывающей релаксацию суперпарамагнитных наночастиц:

$$\tau = \tau_0 \exp[KV/kT], \quad (1)$$

где τ — время релаксации магнитного момента кластера, $\tau_0 \sim 10^{-10}$ с, K — энергия магнитной анизотропии, k — постоянная Больцмана, V — объем нанокластера, T — температура. Для модели медленной релаксации [43] время релаксации $\tau = h/\Delta\Gamma$, где $\Delta\Gamma$ — инкремент возрастания ширины линий. При $\Delta\Gamma_{16-300} \sim 1.25$ мм/с, $K = 10^5$ Дж/м^3 [51] наблюдаемое релаксационное уширение линий СТС соответствует эффективному размеру магнитных железо-оксидных нанокластеров $\langle d \rangle \sim 7.8$ нм. Полученные оценки размера нанокластеров по данным рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии весьма близки. Таким образом, сходство структуры, состава, электронных и магнитных свойств нанокластеров оксида железа в МНК с 8 и 4 % МНЧ подтверждается двумя независимыми методами — рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

«Парамагнитный» дублет, наблюдаемый в центре мессбауэровского спектра и при температуре 16 K, может характеризовать либо кластеры оксида железа существенно меньшего размера, чем оцененные выше, либо изолированные «парамагнитные» ионы Fe^{3+}, локализованные в полимерной матрице. Из полученных данных следует, что в матрице МНК железо присутствует в двух состояниях: преимущественно в виде наноразмерных ($d \sim 7 \div 8$ нм) магнитных, в данном случае суперпарамагнитных, кластеров нестехиометрического оксида железа со структурой обращенной шпинели, а также в форме «парамагнитных» ионов Fe^{3+}.

10.4. Диффузионно-сорбционные процессы в изотропных и анизотропных магнитных нанокомпозитах

Скорость контролируемого высвобождения ЛВ из полимерной матрицы в значительной степени определяется диффузией низкомолекулярных компонентов и в первую очередь молекул самого ЛВ, а также воды, растворителей и других сопутствующих процессу соединений. Поэтому решение проблемы диффузионного транспорта в системе полимер-ЛВ-МНЧ является необходимым этапом описания механизма адресной доставки терапевтического агента. В этой связи следует отметить, что транспорт низкомолекулярного компонента в матрице МНК ограничен, с одной стороны, стерическими препят-

ствиями, образованными непроницаемыми магнитными частицами, а с другой — свободным объемом системы, ответственным за размещение молекул ЛВ, а также за скорость их перемещения в полимерной среде. Поэтому в данном разделе, принимая во внимание структурно-морфологические характеристики МНК, полученные выше, мы рассмотрим особенности диффузии и сорбции модельного терапевтического агента в изотропной и анизотропной полимерной среде.

Равновесное набухание изотропных и анизотропных МНК

В амфифильной композиции, образованной двумя пртивоположными по гидрофильности полимерами ПГБ и хитозаном, происходит экспоненциальное снижение содержания воды с ростом концентрации более гидрофобного полимера, ПГБ [50]. Даже при относительно слабом межмолекулярном взаимодействии данной пары полимеров нерастворимые в водной среде кристаллиты и ламели ПГБ ограничивают подвижность молекул хитозана. Субмикронные по размеру кристаллические струкутры ПГБ выполняют роль эффективных сшивающих частиц в матрице хитозана, уменьшая размер его кинетического сегмента, снижая подвижность (определено методом ЭПР) его молекул и свободный объем системы [51].

Аналогичным образом, при постоянной концентрации ПГБ магнитные наночастицы оксида железа, диспергированные в композиции, также препятствуют растворению и набуханию воды в хитозане, выполняя функцию эффективного сшивающего агента. Наиболее наглядно это демонстрирует рис. 10.7, где показана зависимость степени набухания композиции в водной среде от концентрации наночастиц оксида железа. В этом случае наночастицы и их ассоциаты, диспергированные в полимерной матрице, также препятствуют набуханию и уменьшают молекулярную подвижность хитозана путем взаимодействия с его функциональными группами.

По мере роста содержания МНЧ степень набухания МНК в интервале низких концентраций (0—0.05) меняется в незначительной степени, а затем при концентрациях (0.055—0.105) значения набухания начинают достаточно резко снижаться (см. рис. 10.7). Отметим, что при прочих равных условиях концентрация растворителя в анизотропных образцах несколько выше, чем в изотропных. Для анизотропных композитов, в пределах ошибки эксперимента (5—7 %), содержание воды не зависит от направления ориентации образуемых агрегатов частиц относительно плоскости пленки.

Ранее методами ИК-Фурье спектроскопии [52], комбинационного рассеяния [53] и расчетами молекулярной динамики [54] было показано, что иммобилизация наночастиц оксида железа в матрице хитозана связана с формиро-

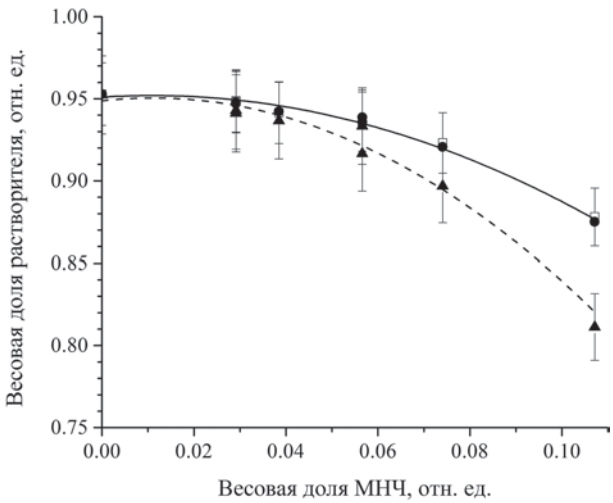


Рис. 10.7. Зависимость равновесной степени набухания МНК (вес. %) от содержания наночастиц оксида железа в изотропных (▲) и анизотропных (•, □) пленках образцов с перпендикулярной и параллельной ориентацией частиц относительно плоскости пленки соответственно; (–) — полиномиальная аппроксимация экспериментальных точек и (- - -) — аналогичная аппроксимация для изотропных образцов

ванием водородных связей, образованных между кислородом оксида железа, а также протоном гидроксильной группы или азотом аминогруппы хитозана. Подобные взаимодействия также уменьшают сегментальную подвижность хитозана и свободный объем системы в целом. В результате снижения свободного объема общее содержание растворителя в МНК падает, что и подтверждают кривые на рис. 10.7.

Образование анизотропных структур в виде протяженных агрегатов наночастиц определяется двумя противоположно направленными процессами, а именно: ориентирующей силой магнитного поля и тепловой броуновской диффузией, препятствующей их ориентации в полимерной матрице. Воздействие магнитного поля на образцы МНК при различном содержании растворителя позволяет выделить три характерные области, где магнитные наночастицы имеют различную подвижность:

1) при высокой степени набухания МНК в растворителе частицы способны поступательно перемещаться по объему пленки под действием магнитного поля;

2) при уменьшении содержания растворителя до 10 % (и ниже) наблюдается резкое снижение трансляционной подвижности наночастиц из-за стерического эффекта, вызванного молекулами хитозана, образующими непроница-

емую для МНЧ сетку; в этом случае поступательная диффузия отсутствует, однако имеет место вращательная подвижность частиц;

3) при дальнейшем снижении концентрации растворителя ($\leqslant 1$ %) и переходе в область стеклования хитозана МНЧ прочно иммобилизованы в матрице композиции и не способны к трансляционной диффузии, а их вращательная диффузия очень низка.

В процессе формирования пленок композитов, при испарении растворителя, образец постепенно переходит из состояния 1 через состояние 2 к состоянию 3. Вблизи перехода $1 \rightarrow 2$ трансляционная подвижность наночастиц в магнитном поле достаточно велика, чтобы формировать протяженные субмикронные по длине агрегаты, ориентированные вдоль силовых линий магнитного поля. По мере дальнейшего испарения растворителя происходит переход матрицы хитозана из высокоэластичного в стеклообразное состояние, в результате чего направление вытянутых агрегатов и их размер фиксируются в композиции ПГБ-ХТ.

Диффузия ЛВ в изотропных и анизотропных МНК

Диффузионно-кинетическая модель [32, 50], используемая нами ранее для изотропной системы ПГБ-ХТ, не содержащей наночастицы оксида железа, может быть применена и для описания переноса ЛВ в изотропных магнитных композитах. Однако для анизотропных композиций следует ожидать ряд дополнительных осложнений, связанных с ориентацией частиц в образцах МНК, которая должна влиять на диффузионное сопротивление системы и, следовательно, на эффективную скорость выхода ЛВ.

Описание диффузии в гетерогенной среде предполагает расмотрение двух доминирующих факторов, ответственных за скорость выхода ЛВ из гетерогенной полимерной матрицы, содержащей непроницаемые магнитные частицы и их наноразмерные агрегаты. Во-первых, следует учитывать стерический эффект, связанный с необходимостью диффундирующим молекулам ЛВ огибать непроницаемые ассоциаты МНЧ, в результате чего диффузионный путь в наполненном полимере возрастает и эффективный коэффициент диффузии уменьшается. Во-вторых, необходимо принять во внимание, что при инкапсуляции МНЧ в результате их взаимодействия с полимерными молекулами уменьшается концентрация воды в полимере (о чем ранее сообщалось при рассмотрении равновесной сорбции), что приводит к снижению сегментальной подвижности и к уменьшению скорости диффузии. Соответственно, каждый из этих эффектов описывается своими моделями: моделью стерических (геометрических) препятствий [55, 56] и теорией свободного объема [57, 58]. В данной работе мы объединили эти модели, получив уравнение, учиты-

вающее одновременно вклад обоих факторов, что позволяет представить эффективный коэффициент диффузии ЛВ в изотропном образце МНК (D^{I}_{GM}) следующим выражением:

$$D^{I}_{GM}/D_G = [(1 - C_M)/(1 + C_M)]^2 \exp[-(1 - C_W)/C_W], \quad (2)$$

где D^{I}_{GM} и D_G — соответственно коэффициенты диффузии ЛВ в изотропном образце МНК и в образце композита ПГБ-ХТ, не содержащего магнитные частицы, C_M и C_W — относительные весовые концентрации магнитных частиц и воды в системе. Здесь было использовано значение $D_G = 4.75 \cdot 10^{-7}$ см^2/с [52].

Формула (2), отражающая комбинацию стерической модели Мекки — Мирса —Амсдена [55, 56] и модели свободного объема [57, 58], справедлива для описания диффузионного транспорта ЛВ в пленках МНК, полученных в отсутствие магнитного поля, т. е. для изотропных (изоморфных) образцов, где препятствующие диффузии частицы статистически распределены по всему объему пленки. Однако для образцов, полученных в магнитном поле и характеризуемых протяженными ассоциатами наночастиц, необходимо учитывать ориентацию последних относительно направления диффузионного потока, т. е. рассматривать такую систему как 2D-анизотропная. При строгой формулировке в анизотропной системе коэффициент диффузии ЛВ становится векторной величиной, но здесь ради простоты изложения мы пренебрегаем перекрестными членами матрицы диффузионных коэффициентов и рассматриваем процесс как одномерный со скалярным коэффициентом диффузии, описывающим поток ЛВ перпендикулярно плоскости пленки МНК.

Представленные выше результаты позволяют заключить, что ориентация ассоциатов МНЧ относительно диффузионного потока ЛВ возможна двумя различными способами: большие оси непроницаемых протяженных ассоциатов МНЧ ориентированы либо вдоль, либо по нормали к направлению потока ЛВ. В свою очередь, ортогонально ориентированные наночастицы могут располагаться в плоскости пленки по отношению к потоку также двумя разными способами. При условии, что направление диффузионного потока ЛВ перпендикулярно поверхности пленки вдоль оси Z, магнитные ассоциаты могут быть ориентированы либо вдоль оси X, либо вдоль оси Y, заданных в плоскости пленки. Из очевидных геометрических представлений следует, что, располагаясь перпендикулярно потоку, боковые стороны агрегатов вне зависимости от ориентации в плоскости пленки в равной степени препятствуют транспорту ЛВ.

Модель стерических препятствий для данной ортогональной ориентации частиц была разработана в работах Касслера [59], Паджарито и др. [60]. Сте-

рические препятствия здесь аппроксимируются двухмерными пряумогольниками, длинная сторона которых направлена перпендикулярно потоку. При такой геометрии произведение стерического предэкспоненциального члена и экспоненциального множителя, как и в формуле (2), которая показывает изменение свободного объема системы, представляет выражение для ортогонального коэффициента диффузии ($D^{\perp}_{GM}$):

$$D^{\perp}_{GM}/D_G = [1 + \beta^2 C_M^2/(1 - C_M)]^{-1} \exp[-(1 - C_W)/C_W], \quad (3)$$

где β — форм-фактор, соответствующий отношению длины к толщине модельного прямоугольника, а все остальные обозначения соответствуют обозначениям, приведенным для формулы (2). Микрофотографии ассоциатов позволяют оценить величину $\beta \approx 9.8 \pm 1.8$.

В отличие от двух предыдущих случаев, при ориентации магнитных агрегатов параллельно потоку ЛВ вклад в сопротивление его диффузии вносят преимущественно их торцы. В этом случае анизотропный коэффициент диффузии ($D^{\parallel}_{GM}$), который включает простое выражение для стерического эффекта, записанное для данного случая в работе Касслера [53], и вклад изменения свободного объема системы, имеет несколько отличающийся вид:

$$D^{\parallel}_{GM}/D_G = (1 - C_M)\exp[-(1 - C_W)/C_W]. \quad (4)$$

Сопоставление модельных расчетов по формулам (2)—(4) и экспериментальных результатов для анизотропных и изотропных МНК с различным направлением ориентации частиц представлено на рис. 10.8. Коэффициенты диффузии ЛВ были рассчитаны из кинетических профилей высвобождения по алгоритму, описанному ранее в работе [50].

Как следует из рис. 10.8, удовлетворительное соответствие эксперимента и моделей наблюдается во всем интервале относительного содержания МНЧ ($3\ \% \leqslant C_M \leqslant 12\ \%$). Наиболее высокая скорость диффузионного переноса проявляется для анизотропной матрицы, где ориентация агрегатов частиц совпадает с направлением диффузионного потока (кривая 1), а наиболее низкая — для анизотропной матрицы МНК, где ориентация частиц перпендикулярна направлению диффузии (кривая 3). Промежуточное положение занимают изотропные пленки с морфологией, соответствующей статистическому распределению агрегатов частиц в полимере.

Отметим, что согласно рис. 10.8 расхождение между переносом в анизотропной и изотропной системах проявляется только в области концентраций $C_M > 0.05$, что может быть интерпретировано в рамках перколяционной модели диффузионных препятствий [61], образуемых ассоциатами МНЧ.

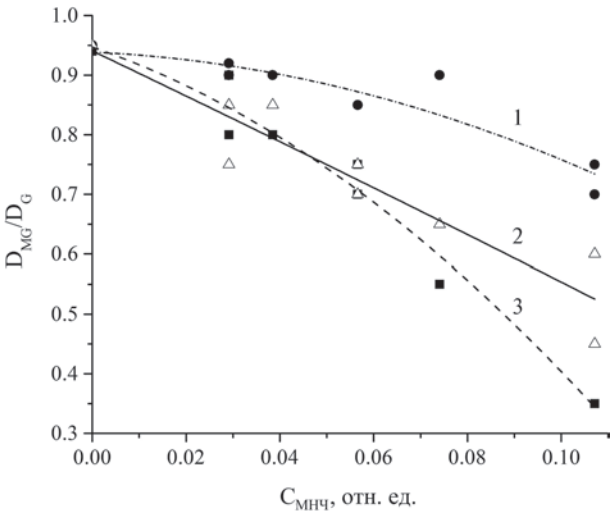


Рис. 10.8. Зависимость коэффициентов диффузии ЛВ от концентрации МНЧ в системе ПГБ-ХТ: 1, 3 — диффузия в анизотропной пленке при ориентации осей агрегатов МНЧ параллельно и перпендикулярно направлению диффузии соответственно; 2 — диффузия в изотропной пленке. Кривыми изображены расчеты по уравнениям 1—3; точки — экспериментальные результаты. $D_G = 4.75 \cdot 10^{-7}$ см^2/с

Кинетические профили контролируемого высвобождения лекарственного вещества из пленок МНК

Структурное различие пленок МНК, полученных в магнитном поле и в его отсутствие, т. е. изотропный или анизотропный характер распределения наночастиц в полимерной матрице, должно сказаться на скорости высвобождения ЛВ из композиционной матрицы ПГБ-ХТ. Из рис. 10.8 следует, что анизотропные образцы при ориентации осей агрегатов вдоль направления потока ЛВ должны характеризоваться более высокой диффузионной скоростью высвобождения по сравнению с изотропными.

Ассоциаты оксида железа, вытянутые вдоль направления потока ЛВ, не создают стерических препятствий для транспорта ЛВ, тогда как статистически диспергированнные ассоциаты препятствуют движению молекул ЛВ. Последним в процессе диффузии приходится огибать непроницаемые области агрегации этих частиц, что и приводит к замедлению скорости высвобождения по диффузионному механизму.

Как и в случае смесевой композиции ПГБ-ХТ, не содержащей МНЧ [26, 27], большинство кривых кинетики высвобождения дипиридамола (ДПД) из МНК также представляют комбинацию линейного и диффузионного (не-

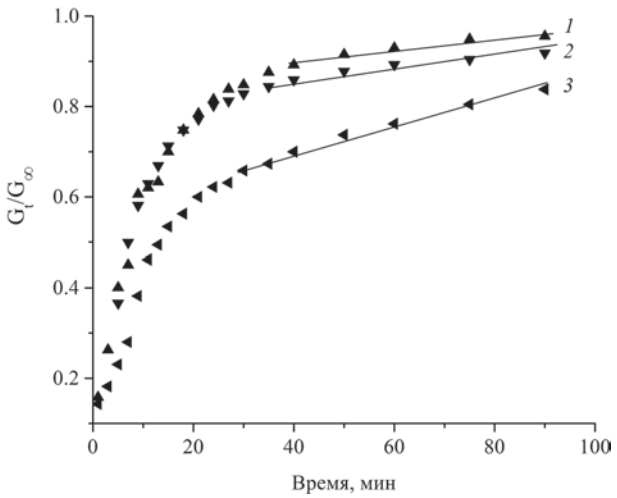


Рис. 10.9. Кинетические профили высвобождения ДПД из пленок МНК с различным содержанием магнитных наночастиц: 3% (*1*), 6% (*2*) и 12% (*3*)

линейного) вкладов в процесс высвобождения ЛВ. Однако для магнитоизотропных пленок скорость высвобождения определяется концентрацией МНЧ в образцах, а именно тангенс угла наклона кривых при малых временах, отражающий диффузионный вклад в процесс высвобождения, снижается с ростом концентрации оксида железа в композите (см. рис. 10.9).

Влияние магнитного поля на диффузионную кинетику высвобождения лекарственного вещества

Наряду с влиянием пространственной организации МНЧ в полимерной матрице композита ПГБ-ХТ, нами был обнаружен еще один специфический эффект, связаный с воздействием магнитного поля на скорость высвобождения ЛВ. Описанные ранее магнитоанизотропные образцы, процесс высвобождения из которых осуществлялся в магнитных полях различной интенсивности (2.3 и 3.1 кГс), демонстрировали отличающиеся кинетические профили высвобождения ДПД с соответствующими диффузионными коэффициентами. Скорости выхода ЛВ и кинетические кривые диффузии в координатах M_t/M_∞ — $t^{0,5}$ при воздействии магнитных полей различной интенсивности представлены на рис. 10.10.

Величина магнитного поля оказывает заметное влияние на высвобождение ЛВ из пленок с высоким содержанием МНЧ (8 и 12 %) и практически не влияет для всех изотропных образцов и анизотропных образцов с низким содержанием МНЧ (<6 %). При прочих равных условиях (концентрации МНЧ,

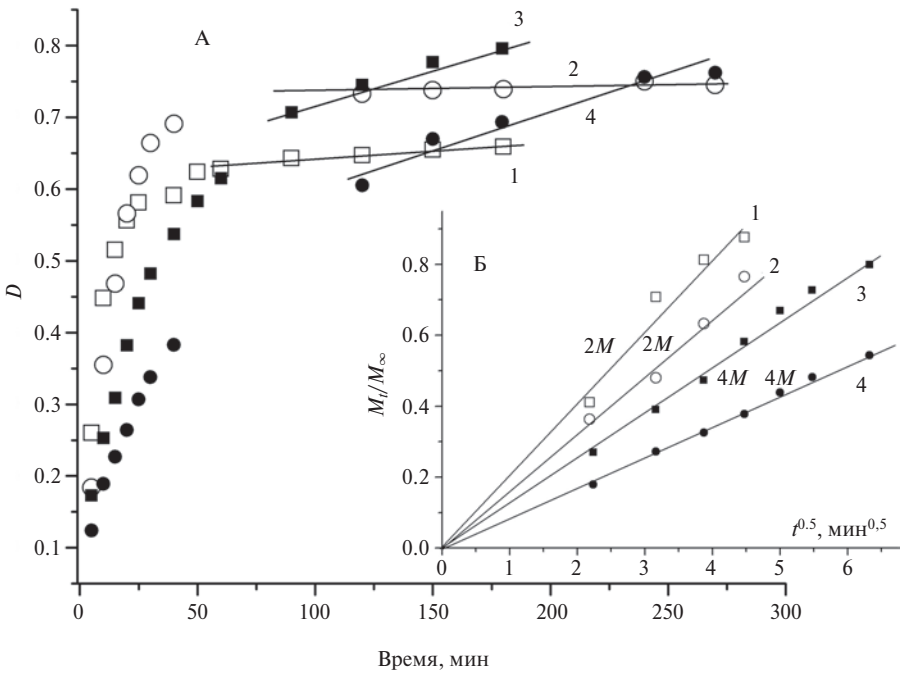


Рис. 10.10. Общий вид кинетических кривых высвобождения ДПД из пленок МНК в координатах «оптическая плотность (D) — время». Прямые отражают линейный участок высвобождения (А). Вставка Б: влияние напряженности магнитного поля на скорость высвобождения ДПД из пленок толщиной 135 мкм (1, 3) и 155 мкм (2, 4) в диффузионных координатах $M_t/M_\infty - t^{0.5}$. 2*M* — напряженность 2.3 Э; 4*M* — 3.1 Э. M_t — кумулятивное количество ДПД, вышедшего из пленок ПГБ-ХТ-оксид железа (12%), к моменту времени *t*; M_∞ — предельная величина массы ДПД, вышедшей из пленки по диффузионному механизму

температура эксперимента, полимерный состав и толщина образца) увеличение магнитного поля снижало диффузионную подвижность ЛВ, что, весьма вероятно, связано с магнитострикцией композитов [62, 63].

В этой связи особенно следует отметить работу [64], где при воздействии аналогичных по силе полей (3 кГс) сжатие матрицы геля достигало 30 % и меняло не только диффузионные, но и механические характеристики набухшей системы. Эффект магнитострикции противодействует набуханию полимера и, следовательно, приводит к уменьшению свободного объема системы. В дальнейшем предполагается более детально исследовать суперпозицию набухания и магнитострикции, чтобы дать количественую интерпретацию обнаруженных магнитодинамических явлений в МНК.

Заключение

В данной главе представлен сравнительный анализ магнитных и транспортных характеристик анизотропных и изотропных композиционных систем, приготовленных соответственно во внешнем магнитном поле или вне его. Различия в изменении положения центра спектров ФМР для изотропных и анизотропных образцов при их повороте в поле спектрометра позволили сделать выводы о магнитной организации МНЧ, проявляющейся в образовании магнитоанизотропных структур.

Полученные данные находятся в соответствии с результатами сканирующей электронной микроскопии. Анализ спектров ФМР магнитоориентированных пленок МНК был проведен в предположении о том, что спектры представляют суперпозицию сигналов от МНЧ, входящих в состав линейных агрегатов, и сигналов от свободных МНЧ, равномерно инкапсулированных в полимерной матрице. Расчет относительной концентрации агрегированных наночастиц показал, что их доля в образцах составляет от 14 до 21 % в диапазоне суммарных концентраций МНЧ (от 3 до 8 мас.%).

Введение непроницаемых наночастиц Fe_3O_4 в композиционную матрицу ПГБ-ХТ и образование их агрегатов влияет на скорость переноса ЛВ вследствие а) изменения стерического фактора, удлиняющего диффузионный путь; б) изменения свободного объема в системе и в) магнитного взаимодействия. Комбинация этих факторов в зависмости от направления внешнего поля на стадии получения МНК и в процессе измерения скорости высвобождения влияет на транспорт низкомолекулярного компонента. Более того, изменение направления и величины магнитных полей позволяет контролировать скорость высвобождения ЛВ [65]. В перспективе управление скоростью адресной доставки ЛВ может осуществляться дистанционно, на расстоянии от терапевтической мишени [66], воздействуя магнитным полем на образец и модулируя диффузионные и структурные характеристики исследованных МНК.

Микрофотографии СЭМ получены с участием проф. К.З. Гумаргалиевой (ИХФ РАН). Спектры ФМР получены с использованием оборудования Центра магнитной спектроскопии ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН.

Авторы

Иорданский Алексей Леонидович, д.х.н., проф., зав. лаб., ИХФ РАН. Область научных интересов: транспортные явления в полимерных системах.

Бычкова Анна Владимировна, к.х.н., научный сотрудник, ИХФ РАН, ИБХФ РАН. Область научных интересов: спектроскопия ЭПР и ФМР, техника эксперимента, биосовместимые материалы.

Максимов Юрий Васильевич, д.х.н., проф., зав. лаб., ИХФ РАН. Область научных интересов: физическая химия нанокластеров и наноструктур.

Прусаков Валерий Евгеньевич, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, ИХФ РАН. Область научных интересов: физическая химия нанокластеров и наноструктур.

Нищев Константин Николаевич, к.ф.-м.н., зав. кафедрой общей физики, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск. Область научных интересов: физика твердого тела, магнетизм.

Голубьев Анатолий Васильевич, ведущий инженер, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск. Область научных интересов: физика твердого тела, магнетизм.

Коварский Александр Львович, д.х.н, профессор, главный научный сотрудник, ИБХФ РАН. Область научных интересов: магнитная спектроскопия различных молекулярных структур от нанообъектов до высокомолекулярных соединений.

Крупянский Юрий Федорович, д.ф.-м.н., проф., зам. директора по науке ИХФ РАН. Область научных интересов: структура, динамика и функция белков и их комплексов, рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения, рентгеноструктурный анализ.

Роговина Светлана Захаровна, д.х.н., проф., ведущий научный сотрудник, ИХФ РАН. Область научных интересов: физическая химия и химия полисахаридов.

Берлин Александр Александрович, д.х.н., академик, директор ИХФ РАН. Область научных интересов: физика и химия полимеров и полимерных композитов.

Литература

1. *Burg K.* Poly(α-ester)s — Natural and Synthetic Biomedical Polymers/edited by S. Kumbar, C. Laurencin, M. Deng. — N.Y.: Elsevier, 2014. — 375 p.
2. *Bugnicourt E., Cinelli P., Lazzeri A., Alvarez V.* Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging. — Express Polymer Letters. 2014, **8**, 791.
3. *Nigmatullin R., Thomas P., Lukasiewicz B., Puthussery H., Roy I.* Polyhydroxyalkanoates a family of natural polymers and their applications in drug delivery. — Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2015, **90**, 1209.
4. *Becker J.M., Pounder R.J. and Dove A.P.* Synthesis of Poly(lactide)s with Modified Thermal and Mechanical Properties. — Macromolecular Rapid Communications., 2010, **31**, 1923.

5. *Pang X., Zhuang X., Tang Z., Chen X.* Focus: Biopolymers. — Biotechnology Journal. 2010, **5**, 1125.
6. *Matassa S., Boon N., Verstraete W.* Resource recovery from used water: The manufacturing abilities of hydrogen-oxidizing bacteria. — Water Research. 2015, **68**, 467.
7. *Tupureina V., Dzene A., Dzenis M.* Biodegradable flax fiber reinforced eco-composites. — Engineering Materials. 2014, **604**, 180.
8. *Somleva M.N., Peoples O.P., Snell K.D.* PHA: Bioplastics, Biochemicals, and Energy from Crops. — Plant Biotechnology Journal. 2013, **11**, 233.
9. *Urtuvia V., Villegas P., González M., Seeger M.* Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates. — International Journal of Biological Macromolecules. 2014, **70**, 208.
10. *Koller M., Gasser I., Schmid F., Berg G.* Linking ecology with economy: Insights into polyhydroxyalkanoate-producing microorganisms. — Eng. Life Sci., 2011, **11**, 223.
11. *Wang Y., Yin J., Chen G.-Q.* Polyhydroxyalkanoates, challenges and opportunities. — Current Opinion in Biotechnology, 2014, **30**, 59.
12. *Ueda H., Tabata Y.* Polyhydroxyalkanonate derivatives in current clinical applications and trials. — Advanced Drug Delivery Reviews, 2003, **55**, 501.
13. *Jendrossek D., Handrick R.* Microbial degradation of polyhydroxyalkanoates. — Annual Review of Microbiology, 2002, **56**, 403.
14. *Ajiro H., Takahashi Y., Akashi M., Fujiwara T.* Surface control of hydrophilicity and degradability with block copolymers composed of lactide and cyclic carbonate bearing methoxyethoxyl groups. — Polymer (United Kingdom), 2014, **55**, 3591.
15. *Chorny M., Fishbein I., Alferiev I., Levy R.J.* Magnetically responsive biodegradable nanoparticles enhance adenoviral gene transfer in cultured smooth muscle and endothelial cells. — Molecular Pharmaceutics, 2009, **6**, 1380.
16. *Rahmani S., Park T.-H., Dishman A.F., Lahann J.* Multimodal delivery of irinotecan from microparticles with two distinct compartments. — Journal of Controlled Release, 2013, **172**, 239.
17. *Xie M., Wang L., Ge J., Guo B., Ma P.X.* Strong Electroactive Biodegradable Shape Memory Polymer Networks Based on Star-Shaped Polylactide and Aniline Trimer for Bone Tissue Engineering. — ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, **7**, 6772.
18. *Ohya Y., Takahashi A., Nagahama K.* Biodegradable polymeric assemblies for biomedical materials. — Advances in Polymer Science, 2012, **247**, 65.
19. *Ugartemendia J.M., Larrañaga A., Amestoy H., Sarasua J.R.* Supramolecular evolution over an initial period of biodegradation of lactide and caprolactone based medical (co)polyesters. — Polymer Degradation and Stability, 2014, **108**, 87.

20. *Sah H., Thoma L.A., Desu H.R., Sah E., Wood G.C.* Concepts and practices used to develop functional PLGA-based nanoparticulate systems. — International Journal of Nanomedicine, 2013, **8**, 747.
21. *Dong Y., Liao S., Ngiam M., Chan C.K., Ramakrishna S.* Degradation behaviors of electrospun resorbable polyester nanofibers. — Tissue Engineering, 2009, Part B: Reviews, **15**, 333.
22. *Arrieta M.P., Fortunati E., Dominici F., López J., Kenny J.M.* Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends. — Carbohydrate Polymers, 2015, **121**, 265.
23. *Yang X., Zhao K., Chen G.Q.* Effect of surface treatment on the biocompatibility of microbial polyhydroxyalkanoates. — Biomaterials, 2002. **23**, 1391.
24. *Urtuvia V., Villegas P., González M., Seeger M.* Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates. — International Journal of Biological Macromolecules, 2014, **70**, 208.
25. *Snell K.D., Signh V., Brumbley S.M.* Production of Novel Biopolymers in Plants: Recent Technological Advances and Future Prospects. — Current Opinion in Biotechnology, 2015, **32**, 68.
26. *Иванцова Е.Л., Иорданский А.Л., Косенко Р.Ю., Роговина С.З., Грачев А.В., Прут Э.В.* Новая биоразлагаемая композиция поли(3-гидроксибутират)-хитозан для пролонгированного транспорта биологически активных веществ. — Химико-фармацевтический журнал, 2011, **54**, 39.
27. *Иорданский А.Л., Роговина С.З., Косенко Р.Ю., Иванцова Е.Л., Прут Э.В.* Создание биоразлагаемой композиции полигидроксибутират-хитозан-рифампицин для контролируемого транспорта биологически активных веществ. — Доклады Академии наук, 2010, **431**, 500.
28. *Ventura M., Sun Y., Rusu V., Laverman P., Borm P., Heerschap A., Walboomers X.F.* Dual contrast agent for computed tomography and magnetic resonance hard tissue imaging. — Tissue Engineering. Part C: Methods, 2013, **19**, 405.
29. *Gazeau F., Shilov V., Bacri J.C., Dubois E., Gendron F., Perzynski R., Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* Magnetic resonance of nanoparticles in a ferrofluid: evidence of thermofuctuational effects. — Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, **202**, 535.
30. *Tietze R., Rahn H., Lyer S., Schreiber E., Mann J., Odenbach S., Alexiou C.* Visualization of superparamagnetic nanoparticles in vascular tissue using XlCT and histology. — Histochem Cell Biol., 2011, **135**, 153.
31. *Laurent S., Dutz S., Häfeli U.O., Mahmoudi M.* Magnetic fluid hyperthermia. Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. — Advances in Colloid and Interface Science, 2011, **166,** 8.

32. *Бычкова А.В., Иорданский А.Л., Коварский А.Л., Сорокина О.Н., Косенко Р.Ю., Маркин В.С., Филатова А.Г., Гумаргалиева К.З., Роговина С.З., Берлин А.А.* Магнитоанизотропные нанокомпозиты для контролируемого высвобождения лекарственных веществ: магнитные и транспортные характеристики. — Российские нанотехнологи, 2015, **10**, 122.
33. *Medeirosa S.F., Santos A.M., Fessi H., Elaissari A.* Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications. — International Journal of Pharmaceutics, 2011, **403**, 139.
34. *Huang S., Li C., Cheng Z., Fan Y., Yang P., Zhang C., Yang K., Lin J.,* Magnetic Fe_3O_4 mesoporous silica composites for drug delivery and bioadsorption. — Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **376**, 312.
35. *Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Розенфельд М.А., Коварский А.Л.* Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных частицах. — Успехи химии, 2012, **81**, 1026.
36. *Bakuzis A.F., Branquinho L.C., Luiz e Castro L., Eloi M.T.A., Miotto R.* Chain formation and aging process in biocompatible polydisperse ferrofluids: Experimental investigation and Monte Carlo simulations. — Advances in Colloid and Interface Science, 2013, **191–192**, 1.
37. *Сорокина О.Н., Бычкова А.В., Коварский А.Л.* Анализ спектров ферромагнитного резонанса агрегатов наночастиц магнетита, сформированных магнитным полем. — Химическая физика, 2009, **28**, 91.
38. *Гуревич А.Г.* Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. — М.: Наука, 1973. — 591 с.
39. *Ролдугин В.И., Долотов С.В.* Моделирование спектров ЭПР агрегатов металлических наночастиц. — Коллоидный журнал, 2007, **69**, 13.
40. Химические применения гамма-резонансной спектроскопии / под ред. В.И. Гольданского. — М.: Мир, 1970. — 502 с.
41. *Суздалев И.П.* Гамма-резонансная спектроскопии белков и модельных соединений. — М.: Наука, 1988. — 262 с.
42. *Hawkins C., Williams J.M., Hudson A.C., Andrews S.C., Treffty A.* Moessbauer studies of the ultrafine antiferromagnetic cores of ferritin. — Hyperfine Interactions, 1994, **91**, 827.
43. *Суздалев И.П.* Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
44. *Murad E, Johnston J.H.* Moessbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry. 211—243. — in Modern Inorganic Chemistry / Edited by Long G.J. — N.Y.: Plenum Press, 1987. — 507 p.
45. *Tronc E., Fiorani D., Nogues M., Testa A.M., Lucari F., D'Orazio F., Grenèche J.M., Wernsdorfer W., Galvez N., Chanèac C., Mailly D., Jolivet J.P.* Surface

effects in noninteracting and interacting γ-Fe_2O_3 nanoparticles. — Journal of Magnetizm and Magnetic Materials, 2003, **262**, 6.

46. *Ortega D., Domíngues M., Barrera-Solano C., Garitaonandia J.S.* Moessbauer study of multiphase iron oxide composites. — Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, **354**, 5261.
47. *Morales M. A., Mascarenhas A. J.S., Gomes A. M.S., Leite C.A.P., Andrade H.M.C., de Castilho C.M.C., Galembeck F.* Synthesis and characterization of magnetic mesoporous particles. — Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **342**, 269.
48. *Dezsi I., Felzer Cs., Gombkoetoe A., Szuecs I., Gubicza J., Ungar T.* Phase transition in nanomagnetite. — Journal of Applied Physics, 2008, **103**, 104312.
49. *Steen M.* Paramagnetic and superparamagnetic relaxation phenomena studied by Mossbauer spectroscopy. — Polyteknisk Forlag, 1981, 260 p.
50. *Ivantsova E.L., Iordanskii A.L., Kosenko R. Yu., Rogovina S.Z., Grachev A.V., Prut E.V.* Poly(3-hydroxybutyrate)-chitosan: A new biodegradable composition for prolonged delivery of biologically active substances. — Pharmaceutical Chemistry Journal, 2011, **45**, 51.
51. *Karpova S.G., Iordanskii A.L., Klenina N.S., Popov A.A., Lomakin S.M., Shilkina N.G., Rebrov A.V.* Changes in the structural parameters and molecular dynamics of polyhydroxybutyrate-Chitosan Mixed Compositions under External Influences. — Russian Journal of Physical Chemistry B, 2013, **7**, 225.
52. *Cuong N.D., Hoa T.T., Khieu D.Q., Lam T.D., Hoa N.D.* Synthesis, characterization, and comparative gas-sensing properties of Fe_2O_3 prepared from Fe_3O_4 and Fe_3O_4-chitosan. — J. Alloys Compd. 2012, **523**, 120.
53. *Marroquin J.B., Rhee K.Y., Park S.J.,* Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties. — Carbohydrate Polymers, 2013, **92**, 1783.
54. *Qiang L., Li A., Tianqi Zhao Z., Zhong S., Wang H., Cui X.* Atomic-scale interactions of the interface between chitosan and Fe_3O_4. — Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2013, **419**, 125.
55. *Mackie J.S., Meares P.* The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane. I. Theoretical. — Proc. R. Soc. London A, 1955. **232**, 498.
56. *Amsden B.* Solute diffusion in hydrogels. An examination of the retardation effect. — Polymer Gels and Networks, 1998, **6**, 13.
57. *Fujita H.* Organic vapors above the glass transition temperature. 75—90. — in Diffusion in Polymers / Edited by J. Crank and G.S. Park. London: Acad. Press, 1968. — 452 p.

58. *Yasuda H., Peterlin A., Colton C.K., Smith K.A., Merrill E.W.* Permeability of solutes through hydrated polymer membranes. Part III. Theoretical background for the selectivity of dialysis membranes. — Makromol. Chem., 1996, **126**, 177.
59. *Cussler E.S.* Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. — Cambridge: University Press, 2009. — 630 p.
60. *Pajarito B.B., Kuboushi M., Sakai T., Aoki S.* Effective diffusion in flake-polymer composites with accelerate interphase transport. — J. Soc. Mater. Science Japan, 2012, **61**, 860.
61. *Sung B.J., Yethiraj A.* Lateral diffusion and percolation in membranes. — Phys. Rev. Lett., 2006, **96**, 228103.
62. *Lebedev V.T., Torok Gy., Cser L., Buyanov A.L., Revelskaya L.G., Orlova D.N., Sibilev A.I.* Magnetic phase ordering in ferrogels under applied field. — Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, **201**, 139.
63. *Farshad M., Le Roux M.* Compression properties of magnetostrictive polymer composite gels. — Polymer Testing, 2005, **24**,168.
64. *Liu T.-Yu, Hu S.-H., Liu K.-H., Liu D.-M, Che S.-Y.* Study on controlled drug permeation of magnetic-sensitive ferrogels: Effect of Fe_3O_4 and PVA. — Journal of Controlled Release, 2008, **126**, 228.
65. *Liu T.-Y., Hu S.-H., Liu T.-Y., Liu D.-M., Chen S.-Y.* Magnetic-Sensitive Behavior of Intelligent Ferrogels for Controlled Release of Drug. — Langmuir, 2006, **22**, 5978.
66. *Satarkar N.S., Hilt J.Z.* Magnetic hydrogel nanocomposites for remote controlled pulsatile drug release. — Journal of Controlled Release, 2008, **130**, 251.

ГЛАВА 11

НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НУКЛЕОИДА БАКТЕРИЙ В УСЛОВИЯХ СТРЕССА. ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛАЗЕРОВ

Крупянский Ю.Ф., Синицын Д.О.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Экспериментальные исследования, проведенные в последнее время на простейших живых организмах — прокариотических бактериальных клетках, показали, что при неблагоприятных условиях среды, когда метаболизм замедляется либо вовсе останавливается, бактериальные клетки могут задействовать иной, обычно не свойственный живым системам механизм защиты жизненно важных структур (генетического аппарата, нуклеоида) — биокристаллизацию. Этот механизм помогает избежать повреждения нуклеоида и дает возможность возобновления активности бактериальных клеток в дальнейшем, при улучшении внешних условий [1]. В благоприятных условиях среды упорядоченность внутриклеточных структур поддерживается динамическим способом — путем постоянного расходования свободной энергии (или приобретения, по Э. Шредингеру [2], отрицательной энтропии), потребляемой с пищей.

В случае недостатка питательных веществ поддержание упорядоченности динамическим способом становится невозможным, и бактерии задействуют другой, энергонезависимый механизм поддержания упорядоченности — создание устойчивых молекулярных структур, как в неживой природе. Так, в бактериях *E. coli* в условиях голодания нуклеоид, в комплексе со стресс-индуцированным белком Dps, переходит в состояние плотных, упорядоченных тороидальных структур, а затем в кристаллическое состояние [3]. Другой пример связан с действием факторов, вызывающих двухнитевые повреждения ДНК: в норме они ликвидируются белком RecA с затратой энергии (динамический порядок). Однако при длительном повреждающем воздействии возникает нехватка энергии, и ДНК, совместно с RecA, образуют кристалличе-

ский комплекс, в котором ДНК защищена от повреждающих факторов, без необходимости затраты энергии [4].

К настоящему времени упорядоченные молекулярные структуры удалось наблюдать в спорах бактерий, в поверхностных слоях многих бактерий и архей, в вирусных частицах [1], что позволяет выдвинуть гипотезу о существовании некоего общего механизма энергонезависимого, статического поддержания упорядоченности живыми организмами простейшего уровня сложности в условиях действия неблагоприятных внешних факторов.

Исследование механизмов выживания микроорганизмов важно как с фундаментальной точки зрения — для понимания общих принципов их функционирования, так и с практической — для профилактики и лечения инфекций. В частности, указанный выше процесс кристаллизации ДНК в комплексе с белком Dps существенно зависит от концентрации двухвалентных катионов в цитоплазме. Однако, известно, что патогенные бактерии при контакте с клеткой организма-носителя поглощаются этой клеткой и попадают в специальные мембранные органеллы — фагосомы. В них происходит сильное уменьшение концентрации ионов Mg^{2+}, что является сигналом для активации систем вирулентности ряда бактерий, таких как *Salmonella typhimurium* [5], стрептококки группы А, возбудитель бубонной чумы *Y. pestis* и др. [6]. Это позволяет предположить, что регулируемая ионами Mg^{2+} кристаллизация нуклеоида может являться одним из методов противодействия защитным механизмам организма-хозяина [1].

Кроме того, в популяциях патогенных бактерий содержится около 1 % клеток-персисторов, имеющих замедленный метаболизм и особый профиль генной экспрессии [7, 8]. Персисторы обладают полирезистентностью к лекарственным препаратам (т. е. устойчивостью одновременно к нескольким классам препаратов), механизмы которой мало известны. Поэтому важнейшим направлением данного исследования является изучение процесса биокристаллизации нуклеоида и расположения нитей ДНК относительно белков Dps и RecA. Данное исследование, скорее всего, имеет и большой практический смысл, поскольку упомянутые выше персисторы также могут обладать кристаллическим нуклеоидом, что, возможно, обеспечивает их антибиотикоустойчивость, представляющую одну из важнейших медицинских проблем.

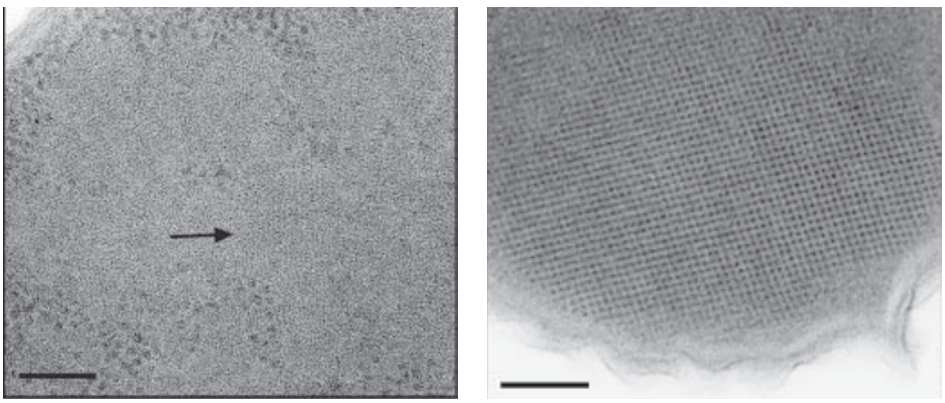
Исследование структуры упорядоченных молекулярных образований, возникающих в клетках, ведется различными способами, в том числе методами криоэлектронной микроскопии и томографии [9], а также рентгеновского рассеяния [10]. Рентгеновские методы имеют большой потенциал для изучения структур с атомным разрешением. Однако у традиционных источников рентгеновского излучения, включая синхротроны 3-го поколения, характери-

стики излучения таковы, что позволяют изучать структуры с атомным разрешением лишь для кристаллических образцов достаточно большого размера — не менее нескольких микрометров.

Ситуация изменилась в недавнее время с появлением рентгеновских лазеров на свободных электронах (РЛСЭ). Сверхвысокая мощность и ультракороткая длительность генерируемых ими импульсов позволяют исследовать образцы субмикронного размера, в том числе и нанокристаллы, преодолевая проблему радиационного повреждения. Поэтому дифракционные исследования на РЛСЭ являются перспективным методом изучения структуры упорядоченных форм ДНК — тороидов и нанокристаллов, образующихся в бактериальных клетках, а также синтезируемых *in vitro*. В дальнейших разделах обсуждается процесс образования упорядоченных молекулярных структур и возможности их потенциального исследования с помощью РЛСЭ.

11.1. Образование тороидальных и нанокристаллических структур ДНК в комплексе с белком

В работе [3] было обнаружено явление кристаллизации нуклеоида бактерий *E. coli* (кишечная палочка) в условиях голодания. Клетки подвергали голоданию в течение 48 часов и исследовали методом криоэлектронной микроскопии. Были обнаружены регулярные образования с периодической структурой (рис. 11.1а). Аналогичный эксперимент был проведен также над бактериями



а б

Рис. 11.1. Кристаллические комплексы нуклеоида бактерий *E. coli* с белком Dps, возникающие в условиях голодания: а — клетки дикого типа; б — клетки с повышенной экспрессией Dps. Масштабный отрезок: а — 50 нм; б — 100 нм. Воспроизведено, с разрешения, из [3]

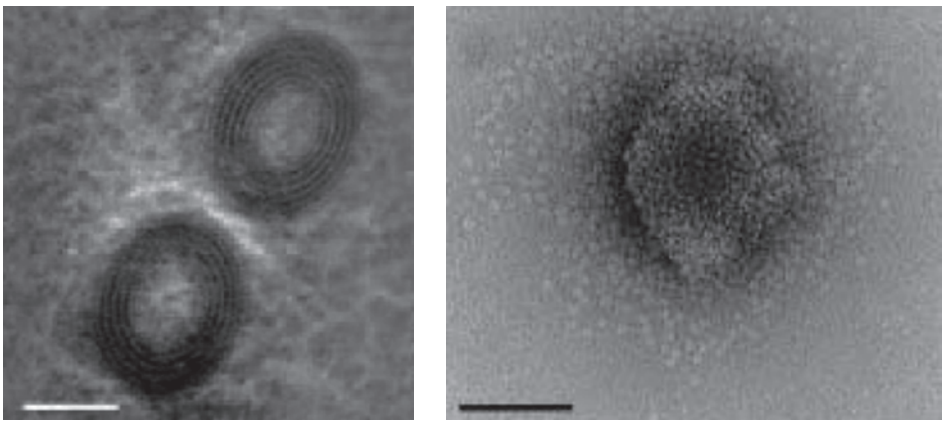
E. coli, имеющими повышенную экспрессию стресс-индуцированного белка Dps, в которых наблюдались более крупные и многочисленные нанокристаллы (рис. 11.1б). Данные комплексы обладают повышенной устойчивостью к действию нуклеаз и окислителей [3], поэтому наблюдаемая биокристаллизация является механизмом защиты генетического материала.

Кроме того, в той же работе было проведено несколько экспериментов *in vitro*. Методика этих опытов состояла в следующем. Белок Dps был выделен в очищенной форме из линии бактерий *E. coli*, имеющих его повышенную экспрессию, которые содержат плазмиды с клонированным геном Dps [11]. Клетки выращивались при температуре 37 °C. Очистка производилась по методике работы [12] с некоторыми модификациями. В качестве образца ДНК использовались замкнутые кольцевые суперспирализованные либо линеаризованные плазмиды pBluescript, 2958 пар оснований. Образцы, содержащие Dps и ДНК в массовом отношении 1:5, инкубировались при комнатной температуре на решетках с углеродным покрытием. Образцы были окрашены 1%-ным ацетатом урана и исследовались на электронном микроскопе.

Данные эксперименты *in vitro* привели к следующим результатам. Как было известно ранее [12], очищенный белок Dps в отсутствие ДНК образует додекамерные частицы около 90 Å в диаметре. Инкубация в течение ночи привела к образованию двумерных кристаллов из этих частиц. При добавлении ДНК к Dps за времена порядка секунд происходило образование многочисленных трехмерных кристаллов. Следует заметить, что двумерные гексагонально-организованные комплексы ДНК с Dps наблюдались *in vitro* и ранее в работе [12]. Таким образом, кристаллизация ДНК-Dps наблюдается также в экспериментах *in vitro*, что дает дополнительные возможности для исследования структуры получаемых кристаллов.

В работе D. Frenkiel-Krispin с соавт. [9] для бактерий с повышенной экспрессией Dps было описано промежуточное состояние нуклеоида, предшествующее кристаллизации, — состояние тороидов. После 24 часов голодания в клетках наблюдались слоистые тороидальные структуры (рис. 11.2а). Заметим, что ранее в экспериментах *in vitro* наблюдались тороидальные структуры ДНК и без Dps [13]. Авторы работы [9] добавили Dps к таким структурам и получили тороиды (рис. 11.2б), аналогичные наблюдаемым *in vivo*, подтвердив, что эти структуры есть комплексы нуклеоида и Dps.

Таким образом, в условиях голодания клетки *E. coli* с повышенной экспрессией Dps проходят две стадии структурных перестроек нуклеоида в комплексе с Dps: возникновение тороидальных структур (через 24 часа от начала голодания), которые в дальнейшем сменяются нанокристаллическими образованиями (через 48 часов от начала голодания). Аналогичные упорядочен-



а б

Рис. 11.2. Тороидальные комплексы ДНК с белком Dps. а — комплексы, возникающие в бактериях *E. coli* после 24 часов голодания; б — комплекс, полученный *in vitro*. Масштабный отрезок 100 нм. Воспроизведено, с разрешения, из [9]

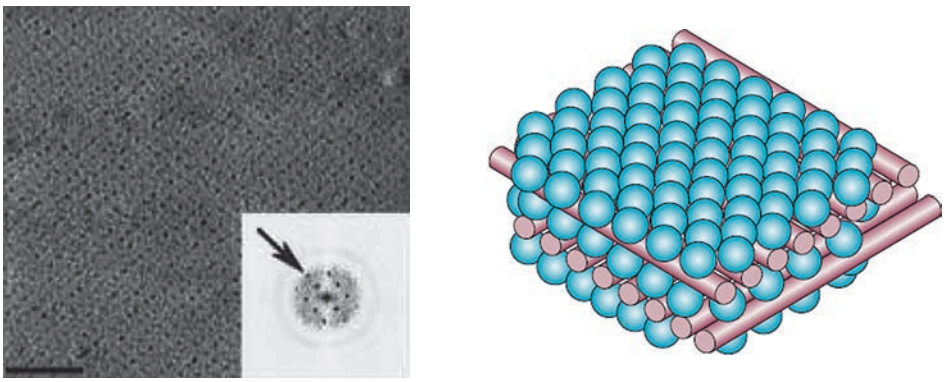
ные комплексы были получены в экспериментах *in vitro* с очищенными образцами ДНК и белка Dps. Сравним более детально структуры этих образований для лучшего понимания механизма их возникновения.

11.2. Структура кристаллов и тороидов ДНК

Существенного прогресса в визуализации упорядоченных молекулярных образований *in vivo* позволил достичь метод электронно-микроскопической томографии [9]. Возможность изображения произвольных проекций объемной структуры образца позволяет детально изучить его внутреннюю структуру.

Так, для тороидов ДНК-Dps, возникающих в клетках *E. Coli* после 24 часов голодания, данный метод позволил определить форму и размеры данных молекулярных образований: это тороидальные структуры с внешним диаметром около 150 нм и внутренним диаметром около 50 нм (рис. 11.2а). За счет правильно подобранной проекции томографически реконструированного объема удалось обнаружить и визуализировать слоистую структуру тороидов и определить расстояние между слоями, равное приблизительно 7 нм [9]. Были обнаружены также неупорядоченные области на противоположных сторонах тороида, где слоистая структура не наблюдается. На основе результатов работы [13] по тороидам из чистой ДНК *in vitro* было высказано предположение, что в этих местах цепочка ДНК перекрещивается, переходя между слоями.

После 36 часов голодания в клетках *E. Coli* тороидальные структуры ДНК-Dps сосуществуют с кристаллическими [9] и находятся в близком контакте



а б

Рис. 11.3. Структура кристаллов ДНК в комплексе с белком Dps: а — кристаллический комплекс нуклеоида бактерии *E. coli* с Dps (проекция томографически реконструированного объема); вставка — вычисленное преобразование Фурье; б — схема расположения додекамеров Dps (изображены шарами) и нитей ДНК (изображены цилиндрами), предложенная авторами работы [9]. Воспроизведено, с разрешения, из [1] и [9]

друг с другом, имея близкое расстояние между слоями. Это позволило автором предположить, что тороиды играют роль зародышей для последующей кристаллизации.

После 48 часов голодания тороидальные структуры исчезают, и наблюдаются большие, плотные кристаллы ДНК-Dps [9]. Специально подобранные проекции (рис. 11.3а) позволили определить параметры ячейки кристаллов и сравнить их с таковыми для известной структуры кристалла из додекамеров Dps, полученной ранее рентгеноструктурным анализом [14] (PDB код 1DPS). На основе этого сравнения была выдвинута гипотеза о том, что ДНК локализована между гексагонально упакованными слоями Dps в кристалле (рис. 11.3б).

В работе [9] был проведен также ряд экспериментов *in vitro*. В частности, были сформированы тороиды только из ДНК, имеющие расстояние между слоями около 2.5 нм, в соответствии с результатами работы [13]. Добавление к этим тороидам додекамеров Dps при определенной концентрации положительных ионов привело к инкорпорированию Dps в тороиды, в результате чего межслоевое расстояние увеличилось до 8.5 нм (рис. 11.2б). С течением времени эти тороиды переходят в кристаллическую форму. При этом частицы Dps сами по себе не образовывали тороидальных структур. Эти эксперименты показали, что ДНК играет определяющую роль в образовании тороидов, а также продемонстрировали управляющее влияние концентрации положительных ионов на этот процесс.

11.3. Организация ДНК в тороидах и нанокристаллах

Проблема точной локализации и формы укладки ДНК как в тороидах, так и в нанокристаллах в комплексе с Dps остается открытой. Имеющиеся электронно-микроскопические исследования не позволяют напрямую визуализировать цепь ДНК, ввиду чего утверждения о ее конформации остаются гипотезами. Между тем, по-видимому, именно ДНК инициирует образование тороидов, поэтому ее укладка и взаимодействие ее фрагментов друг с другом имеют важнейшее значение для этих процессов. Кроме того, данный вопрос имеет отношение к более общей, активно исследуемой проблеме организации генетического материала вообще (структура хроматина у эукариот, организация генома митохондрий и хлоропластов, нуклеоида бактерий, конформация ДНК и РНК в вирусных частицах), которая влияет, в частности, на экспрессию генов и ввиду этого критически важна для функционирования организмов.

Вопрос об укладке ДНК в упорядоченных образованиях является в особенности нетривиальным ввиду того, что непрерывность ее цепи исключает возможность строгой периодичности слоев как в тороидах, так и в кристаллах: в определенных местах должен происходить переход цепи с одного слоя на другой. В работе [13] предложено несколько теоретически возможных схем, по которым данный переход может происходить в случае тороидов. Трехмерная модель одной из таких укладок предсказывает наличие двух участков на противоположных сторонах тороида, где слоистая структура «размывается» — черта, наблюдаемая в эксперименте как в случае тороидов ДНК *in vitro* (в этой же работе), так и для тороидов ДНК-Dps *in vivo* [9] (рис. 11.2а). В то же время это свойство, вероятно, не уникально для данной конкретной укладки, и вопрос об истинной конформации в эксперименте далек от окончательного решения.

Для нанокристаллов ДНК-Dps в работе [9] предложена модель, в которой ДНК располагается между слоями Dps, каждый из которых представляет собой гексагональную решетку из додекамерных частиц (рис. 11.3б). Нити ДНК на данном слое располагаются параллельно друг другу вдоль одного из базисных векторов решетки, причем на следующем слое они могут располагаться вдоль другого базисного вектора (рис. 11.3б). Однако остаются вопросы о том, как соединены участки ДНК в данном слое и между слоями в единую цепь, а также о том, есть ли закономерности в изменении направления ДНК от слоя к слою. Все эти проблемы, а также прямое подтверждение данной модели остаются открытыми.

Изложенные обстоятельства делают особенно актуальным изучение упорядоченных структур ДНК другими, комплементарными методами с целью более точного установления конформации ДНК в этих структурах. Одним из таких методов является рентгеноструктурный анализ, с помощью которого можно изучать структуры с атомным разрешением и который получил в недавнее время революционное развитие с появлением РЛСЭ.

11.4. Возможности РЛСЭ в определении структуры нанообъектов

Рентгеновская дифракция является одним из наиболее эффективных методов получения информации о структуре вещества на атомном уровне. С развитием источников рентгеновского излучения возможности этого метода последовательно расширялись. Создание мощных синхротронов 3-го поколения сделало доступным изучение более широкого круга макромолекул, в том числе и таких, из которых удается вырастить лишь малые, слабо рассеивающие кристаллы. К ним относятся, например, многие мембранные белки, а также крупные макромолекулярные комплексы. Однако интенсивность излучения существующих синхротронов недостаточна для исследования наноразмерных кристаллов макромолекул и тем более одиночных молекул и их комплексов. Между тем такая необходимость возникает при изучении плохо кристаллизуемых объектов. Кроме того, в случае исследования кристаллов, образующихся *in vivo*, их размер определяется внутриклеточными условиями и не может быть увеличен по желанию экспериментатора.

Ввиду этих обстоятельств необходимы более мощные источники рентгеновского излучения, позволяющие исследовать нанокристаллы. Такими источниками являются недавно появившиеся рентгеновские лазеры на свободных электронах (РЛСЭ) в области жесткого рентгеновского диапазона. Первыми такими лазерами стали LCLS в Стэнфорде (США) [15] и SACLA в Японии [16]. Строящийся в данный момент лазер European XFEL в Гамбурге (Германия) создается европейскими странами с участием России. Излучение этих источников обладает рядом уникальных характеристик: генерируемые импульсы имеют пиковую мощность, на 9 порядков превышающую мощность современных синхротронов, и длительность порядка фемтосекунд (см. табл. 11.1). Этим определяются новые возможности, создаваемые РЛСЭ в области рентгеноструктурного анализа.

Основная особенность дифракционного эксперимента на РЛСЭ состоит в том, что огромная энергия импульса поглощается образцом за ультракорот-

Таблица 11.1. Параметры существующих и строящегося рентгеновских лазеров на свободных электронах в жестком рентгеновском диапазоне. Для строящегося лазера European XFEL указаны запланированные значения

	LCLS	**SACLA**	**EuropeanXFEL**
Страна расположения	США	Япония	Германия
Год запуска	2009	2011	2017
Длина волны излучения (Å)	1.3—45	0.7—2.8	0.5—60
Частота повторения импульсов (Гц)	120	60	27000
Длительность импульса (фс)	10—300	30	<100
Число фотонов в импульсе	10^{12}—10^{13}	$5 \cdot 10^{11}$	10^{12}—10^{14}

кий промежуток времени — единицы или десятки фемтосекунд. Несмотря на то что поглощенной энергии достаточно, чтобы образец превратился в плазму и взорвался, эксперимент по регистрации картины рассеяния удается провести благодаря принципу «дифракции до разрушения» [17]. Согласно этой идее, упругое рэлеевское рассеяние рентгеновского излучения, образующее дифракционную картину, происходит почти мгновенно; взаимодействие излучения с веществом по неупругим каналам и связанные с ним процессы смещения ядер атомов, ведущие к повреждению образца, не успевают произойти. Поэтому дифракционную картину удается зарегистрировать в течение первых фемтосекунд, до того, как начинается разрушение и взрыв образца. В наиболее часто используемой схеме эксперимента биологические образцы подаются в струе один за другим, и от каждого образца получается одна дифракционная картина. Затем (в случае нанокристаллов или образцов, для которых можно получить множество копий) все полученные данные совместно анализируются, и на их основе реконструируется трехмерная структура молекулярного объекта.

Данный метод был успешно применен к ряду биологических объектов. Так, была изучена и определена ранее неизвестная структура белка *Trypanosoma brucei* Cathepsin B с разрешением 2.1 Å, причем белковые кристаллы были получены *in vivo* в клетках насекомых [18]. Были также описаны конформационные изменения в фотосистеме-II под действием оптического лазера [19] и проведен эксперимент подобного рода на нанокристаллах фотосистемы-I [20]. Кроме того, определена трехмерная структура мимивируса [21], а в работах [22, 23] получены изображения бактериальных клеток. Таким образом, рентгеновские эксперименты, выполненные с помощью РЛСЭ, перспективны для исследования структурной организации наноразмерных молекулярных объектов.

11.5. Возможные конфигурации эксперимента по определению структуры упорядоченных комплексов ДНК-Dps на РЛСЭ

Как показывают литературные данные (см., например, [18—23]), организация реального эксперимента на РЛСЭ — задача очень сложная. Эксперименты обычно выполняются большими международными коллективами исследователей, с четким разделением задач между научными группами и т. д. Здесь будет изложена лишь идейная сторона организации эксперимента, без детализации конкретных процедур.

В данной работе нами был рассмотрен интересный эффект биокристаллизации нуклеоида при голодании прокариотических бактерий. Указанный процесс к настоящему моменту частично изучен методом электронной микроскопии. Однако этот метод ответил не на все вопросы и в первую очередь на вопрос об истинной конформации ДНК в нанокристаллических комплексах ДНК-Dps. Данный вопрос является особенно важным, поскольку имеет отношение к более общей, активно исследуемой проблеме организации генетического материала (структура хроматина уэукариот, организация генома митохондрий и хлоропластов, нуклеоида бактерий, конформация ДНК и РНК в вирусных частицах), которая влияет на экспрессию генов и ввиду этого критически важна для функционирования организмов. Поэтому вопрос об истинной конформации ДНК в нанокристаллических комплексах ДНК-Dps, как нам кажется, должен решаться в экспериментах с помощью РЛСЭ.

Рассмотрим возможные схемы организации дифракционного эксперимента на РЛСЭ. В качестве образцов для определения структуры комплексов ДНК-Dps, образующихся *in vivo* в клетках *E. coli*, могут быть использованы либо целые клетки, либо отдельные комплексы ДНК-Dps, выделенные из бактерий. Извлечение комплексов из клеток может быть проведено аналогично работе [24], где синтезированные *in vivo* кристаллы белка *Trypanosoma brucei* Cathepsin B выделялись из клеток насекомых путем лизирования клеток с последующим дифференциальным центрифугированием.

При изучении целых клеток на рентгеновских лазерах применяются следующие схемы доставки образца под пучок. Первая из них состоит в том, что клетки помещаются в ячейки, заполненные раствором [22]. В ячейках клетки могут оставаться живыми, по крайней мере, в течение часа, что дает возможность выполнить эксперимент. Ячейки собраны в двумерный массив, каждая из них последовательно, с помощью специального робота, помещается под пучок РЛСЭ, картина рассеяния регистрируется на детекторе.

Использовалась и другая схема работы с целыми клетками [23]. Клетки впрыскивались под пучок в виде аэрозольного потока, и в случайные моменты времени, когда клетка оказывалась на пути импульсного рентгеновского излучения, происходила запись дифракционной картины. Достоинством как первого, так и второго подхода является интактность исследуемых клеток в момент облучения, что исключает, в частности, какие-либо искажения структуры упорядоченных форм нуклеоида в процессе подготовки эксперимента.

Основной трудностью при исследовании целых клеток является проблема помех, создаваемых рассеянием от всех остальных органелл клетки, кроме нуклеоида. Однако кристалличность структуры упорядоченных форм нуклеоида должна приводить к значительному усилению сигнала от этих структур по сравнению с сигналами от остальных органелл. Поэтому при достаточном размере нанокристаллов нуклеоида брегговские рефлексы от них должны быть наблюдаемы.

Для рентгеноструктурного анализа кристаллов, выделенных из клеток либо получаемых *in vitro*, также имеется две схемы доставки образца, похожие на описанные выше. В первой из них образцы подаются под рентгеновский пучок в виде микроскопической струи с растворенными в ней нанокристаллами. Другая схема [25] сходна с традиционной методикой работы с кристаллами на синхротронах: использовалась пластиковая решетка с отверстиями диаметром 125—400 мкм, в которых размещались кристаллы исследуемого белка. Специальное микромеханическое оборудование использовалось для помещения отверстий под пучок, а также для точного управления ориентацией решетки. При сниженной интенсивности импульсов и большом размере кристалла это создает возможность его повторного облучения в другой ориентации, что облегчает последующий синтез полученных данных. Основным преимуществом данной схемы является низкий расход кристаллов, в отличие от методики впрыскивания в виде струи, где лишь небольшая доля кристаллов попадает под импульсы излучения. Работа с выделенными кристаллами по сравнению с исследованием целых клеток обладает следующими особенностями: сигнал от посторонних компонентов минимален, однако процессы очищения и впрыскивания нанокристаллов могут привести к искажениям в структуре кристаллов.

Ввиду большего размера кристаллы, получаемые *in vitro*, имеют преимущество для кристаллографии по сравнению с нанокристаллами, образующимися в бактериях *E. coli*, позволяя достигать более высоких разрешений при определении структуры. Кроме того, контролируемые условия кристаллизации *in vitro* могут позволить получить более регулярные кристаллы. Однако конкретная нуклеотидная последовательность нуклеоида бактерий, а также

внутриклеточные условия биокристаллизации могут приводить к особенностям возникающих кристаллических структур ДНК-Dps, отсутствующим в кристаллах, полученных *in vitro*, поэтому оба вида исследований представляют интерес и дают комплементарную информацию.

11.6. Ожидаемые проблемы рентгеноструктурного исследования нанокристаллов ДНК-Dps

Возникающие *in vivo* кристаллы ДНК бактерий в комплексе с белком Dps являются специфическим видом объектов для рентгеноструктурного анализа, не сводящимся к традиционному типу образцов — периодическим кристаллам из макромолекул. Идеальный, периодический кристалл характеризуется трансляционной симметрией: параллельный перенос структуры на базисные векторы решетки переводит структуру в себя. Разумеется, и в традиционном случае белковые кристаллы имеют дефекты, в частности альтернативные конформации некоторых фрагментов белка, меняющиеся от ячейки к ячейке, которые описываются вероятностями заселенности положений атомов. При интерпретации данных рассеяния предполагается, что число дефектов мало, и структуру можно приближенно считать периодической.

Однако в рассматриваемом нами случае имеется, как минимум, два специфических фактора, нарушающих строгую периодичность комплексов ДНК-Dps: 1) неоднородность последовательности нулеотидов в ДНК; 2) топология ДНК, представляющей собой единую нить, откуда следует, что все фрагменты ДНК должны быть соединены между собой, а эти соединения нарушают периодичность. Кроме того, если справедлива модель (рис. 11.3б), в которой ДНК располагается в виде параллельных фрагментов между слоями Dps, то отдельным источником нерегулярности может стать изменение направления этих фрагментов от слоя к слою.

Поэтому стандартная теория рентгеновского рассеяния, разработанная для периодических кристаллов без дефектов, применима здесь лишь в приближенном виде. Однако это приближение может оказаться достаточно хорошим, если ставить перед собой задачу определить общую укладку цепи ДНК, а не конкретную нуклеотидную последовательность в каждом месте (работа с низкими и средними разрешениями) и если дефекты решетки, диктуемые топологией и расположением ДНК, окажутся немногочисленными (например, будут располагаться лишь на границе кристалла). Если второе условие окажется нарушенным, дифракционные данные позволят лишь описать структуру кристалла из додекамеров Dps (которая, как следует из электронно-микро-

скопических данных, является периодической) вместе с некоторыми усредненными данными по расположению цепи ДНК.

Для нанокристаллов ДНК-Dps, синтезируемых *in vitro*, источники дефектов структуры те же, однако в этом случае имеется возможность для манипуляций с ДНК, которые могут позволить получить более регулярные структуры. В частности, возможно использование искусственно синтезированных периодических последовательностей ДНК, получаемых, например, амплификацией методом вращающегося кольца (rolling circle amplification, [26]). В этом подходе кольцевая ДНК служит матрицей для синтеза многократно повторенной комплементарной к ней последовательности. Кроме того, сборка кристалла из отдельных фрагментов ДНК теоретически создает возможность избежать дефектов, диктуемых топологией цепи, и создать строго периодический кристалл. Такой вариант эксперимента может оказаться крайне полезным как модельный случай, позволяющий с высокой точностью определить типичную атомную структуру ДНК и Dps при их взаимодействии внутри кристалла. Следует заметить, однако, что создание соответствующих образцов является отдельной, сложной задачей.

Заключение

Настоящая работа посвящена эффекту биокристаллизации нуклеоида при голодании прокариотических бактерий. Этот эффект к данному моменту частично изучен методом электронной микроскопии. Однако этот метод ответил не на все вопросы, и в первую очередь на вопрос об истинной конформации ДНК в нанокристаллических комплексах ДНК-Dps. Данный вопрос является особо важным, поскольку имеет отношение к более общей, активно исследуемой проблеме организации генетического материала (структуре хроматина у эукариот, организации генома митохондрий и хлоропластов, нуклеоида бактерий, конформации ДНК и РНК в вирусных частицах), которая влияет на экспрессию генов и ввиду этого критически важна для функционирования организмов. Поэтому мы полагаем, что вопрос об истинной конформации ДНК в нанокристаллических комплексах ДНК-Dps должен и будет решаться на экспериментах с помощью РЛСЭ.

Рентгеновские лазеры на свободных электронах открыли возможность структурного исследования биомакромолекул и их комплексов, из которых удается вырастить наноразмерные кристаллы, в том числе получаемые биокристаллизацией внутри живых клеток. Одним из примеров кристаллизации *in vivo* является образование в клетках *E. coli* в условиях голодания нанокри-

сталлов, состоящих из их ДНК в комплексе со стресс-индуцированным белком Dps. Подготовка экспериментов с данными объектами на РЛСЭ требует развития методов приготовления достаточного (для эксперимента) количества клеток с нанокристаллами, развития методов доставки образцов, проведения самих дифракционных экспериментов и разработки методов обработки экспериментальных данных. Это сложная междисциплинарная задача, которая потребует совместных усилий ученых из различных научных коллективов. В работе была изложена лишь идейная сторона организации эксперимента, без детализации конкретных процедур.

Определение деталей молекулярной организации нанокристаллов ДНК-Dps позволит пролить свет на механизмы защиты генетического материала, используемые бактериями в условиях нехватки энергии. Эти механизмы имеют отношение к вопросу об общих принципах пространственной организации и функционирования генетического материала в живых организмах, а также, возможно, к проблеме полирезистентности патогенных бактерий к лекарственным препаратам. Ввиду высокой практической и теоретической важности проблемы укладки ДНК в нуклеоиде актуальной задачей в настоящий момент является подготовка к экспериментам данного типа на РЛСЭ в Гамбурге.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 14—04—31608.

Авторы

Крупянский Юрий Федорович, д.ф.-м.н., зам. директора по науке, ИХФ РАН. Область научных интересов: структура, динамика и функция белков и их комплексов, рэлеевское рассеяние мессбауэровского излучения, рентгеноструктурный анализ.

Синицын Дмитрий Олегович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ИХФ РАН. Область научных интересов: биофизика, ЯМР, рентгеноструктурный анализ.

Литература

1. *Minsky A., Shimoni E., Frenkiel-Krispin D.* Stress, order and survival. — Nat. Rev. Mol. Cell Biol., 2002, **3**, 50.
2. *Schrödinger E.* What is life? The physical aspect of the living cell. — Cambridge University Press, 1944. — 194 p.
3. *Wolf S.G., Frenkiel D., Arad T., Finkel S.E., Kolter R., Minsky A.* DNA protection by stress-induced biocrystallization. — Nature, 1999, **400**, 83.
4. *Levin-Zaidman S., Frenkiel-Krispin D., Shimoni E., Sabanay I., Wolf S.G., Minsky A.* Ordered intracellular RecA-DNA assemblies: a potential site of in vivo RecA-mediated activities. — PNAS, 2000, **97**, 6791.

5. *Garcá Véscovi E., Soncini F.C., Groisman E.A.* Mg^{2+} as an extracellular signal: Environmental regulation of Salmonella virulence. — Cell, 1996, **84**, 165.
6. *Groisman E.A., Hollands K., Kriner M.A., Lee E.J., Park S.Y., Pontes M.H.* Bacterial Mg^{2+} homeostasis, transport, and virulence. — Ann. Rev. genetics, 2013, **47**, 625.
7. *Shah D., Zhang Z., Khodursky A., Kaldalu N., Kurg K., Lewis K.* Persisters: a distinct physiological state of E. coli. — BMC microbiology, 2006, **6**, 53.
8. *Lewis K.* Persister cells, dormancy and infectious disease. — Nat. Rev. Microbiology, 2007, **5**, 48.
9. *Frenkiel-Krispin D., Ben-Avraham I., Englander J., Shimoni E., Wolf S.G., Minsky A.* Nucleoid restructuring in stationary-state bacteria. — Molecular Microbiology, 2004, **51**, 395.
10. *Frenkiel-Krispin D., Levin-Zaidman S., Shimoni E., Wolf S.G., Wachtel E.J., Arad T., Finkel S.E., Kolter R., Minsky A.* Regulated phase transitions of bacterial chromatin: A non-enzymatic pathway for generic DNA protection. — EMBO Journal, 2001, **20**, 1184.
11. *Martinez A., Kolter R.* Protection of DNA during oxidative stress by the nonspecific DNA- binding protein Dps. — Journal of Bacteriology, 1997, **179**, 5188.
12. *Almiron M., Link A.J., Furlong D., Kolter R.*A novel DNA-binding protein with regulatory and protective roles in starved Escherichia coli. — Genes and Development, 1992, **6**, 2646.
13. *Hud N.V., Downing K.H.* Cryoelectron microscopy of lambda phage DNA condensates in vitreous ice: the fine structure of DNA toroids. — PNAS, 2001, **98**, 14925.
14. *Grant R.A., Filman D.J., Finkel S.E., Kolter R., Hogle J.M.* The crystal structure of Dps, a ferritin homolog that binds and protects DNA. — Nature Struct. Biol., 1998, **5**, 294.
15. *Emma P., Akre R., Arthur J., Bionta R., Bostedt C., Bozek J., Brachmann A., Bucksbaum P., Coffee R., Decker F.J., Ding Y., Dowell D., Edstrom S., Fisher A., Frisch J., Gilevich S., Hastings J., Hays G., Hering P., Huang Z., Iverson R., Loos H., Messerschmidt M., Miahnahri A., Moeller S., Nuhn H.D., Pile G., Ratner D., Rzepiela J., Schultz D., Smith T., Stefan P., Tompkins H., Turner J., Welch J., White W., Wu J., Yocky G., Galayda J.* First lasing and operation of an ångstrom-wavelength free-electron laser. — Nature Photonics, 2010, **4**, 641.
16. *Pile D.* X-rays: First light from SACLA. — Nature Photonics, 2011, **5**, 456.
17. *Neutze R., Wouts R., van der Spoel D., Weckert E., Hajdu J.* Potential for biomolecular imaging with femtosecond X-ray pulses. — Nature, 2000, **406**, 752.
18. *Redecke L., Nass K., DePonte D.P., White T.A., Rehders D., Barty A., Stellato F., Liang M., Barends T.R.M., Boutet S., Williams G.J., Messerschmidt M., Seib-*

ert M.M., Aquila A., Arnlund D., Bajt S., Barth T., Bogan M.J., Caleman C., Chao T.C., Doak R.B., Fleckenstein H., Frank M., Fromme R., Galli L., Grotjohann I., Hunter M.S., Johansson L.C., Kassemeyer S., Katona G., Kirian R.A., Koopmann R., Kupitz C., Lomb L., Martin A.V., Mogk S., Neutze R., Shoeman R.L., Steinbrener J., Timneanu N., Wang D., Weierstall U., Zatsepin N.A., Spence J.C.H., Fromme P., Schlichting I., Duszenko M., Betzel C., Chapman H.N. Natively inhibited Trypanosomabruceicathepsin B structure determined by using an X-ray laser. — Science, 2013, **339**, 227.

19. *Kupitz C., Basu S., Grotjohann I., Fromme R., ZatsepinN.a., Rendek K.N., Hunter M.S., Shoeman R.L., White T.A., Wang D., James D., Yang J.H., Cobb D.E., Reeder B., Sierra R.G., Liu H., Barty A., Aquila A.L., Deponte D., Kirian R.A., Bari S., Bergkamp J.J., Beyerlein K.R., Bogan M.J., Caleman C., Chao T.C., Conrad C.E., Davis K.M., Fleckenstein H., Galli L., Hau-Riege S.P., Kassemeyer S., Laksmono H., Liang M., Lomb L., Marchesini S., Martin A.V., Messerschmidt M., Milathianaki D., Nass K., Ros A., Roy-Chowdhury S., Schmidt K., Seibert M., Steinbrener J., Stellato F., Yan L., Yoon C., Moore T.A., Moore A.L., Pushkar Y., Williams G.J., Boutet S., Doak R.B., Weierstall U., Frank M., Chapman H.N., Spence J.C.H., Fromme P.* Serial time-resolved crystallography of photosystem II using a femtosecond X-ray laser. — Nature, 2014, **513**, 261.
20. *Aquila A., Hunter M.S., Doak R.B., Kirian R.A., Fromme P., White T.A., Andreasson J., Arnlund D., Bajt S., Barends T.R.M., Barthelmess M., Bogan M.J., Bostedt C., Bottin H., Bozek J.D., Caleman C., Coppola N., Davidsson J., DePonte D.P., Elser V., Epp S.W., Erk B., Fleckenstein H., Foucar L., Frank M., Fromme R., Graafsma H., Grotjohann I., Gumprecht L., Hajdu J., Hampton C.Y., Hartmann A., Hartmann R., Hau-Riege S., Hauser G., Hirsemann H., Holl P., Holton J.M., Hömke A., Johansson L., Kimmel N., Kassemeyer S., Krasniqi F., Kühnel K.U., Liang M., Lomb L., Malmerberg E., Marchesini S., Martin A.V., Maia F.R., Messerschmidt M., Nass K., Reich C., Neutze R., Rolles D., Rudek B., Rudenko A., Schlichting I., Schmidt C., Schmidt K.E., Schulz J., Seibert M.M., Shoeman R.L., Sierra R., Soltau H., Starodub D., Stellato F., Stern S., Strüder L., Timneanu N., Ullrich J., Wang X., Williams G.J., Weidenspointner G., Weierstall U., Wunderer C., Barty A., Spence J.C.H., Chapman H.N.* Time-resolved protein nanocrystallography using an X-ray free-electron laser. — Optics Express, 2012, **20**, 2706.
21. *Ekeberg T., Svenda M., Abergel C., Maia F.R.N.C., Seltzer V., Claverie J.M., Hantke M., Jönsson O., Nettelblad C., van der Schot G., Liang M., DePonte D.P., Barty A., Seibert M.M., Iwan B., Andersson I., Loh N.D., Martin A.V., Chapman H., Bostedt C., Bozek J.D., Ferguson K.R., Krzywinski J., Epp S.W., Rolles D., Rudenko A., Hartmann R., Kimmel N., Hajdu J.* Three-Dimensional Reconstruc-

tion of the Giant Mimivirus Particle with an X-Ray Free-Electron Laser. — Phys. Rev. Lett., 2015, **114**, 98102.

22. *Kimura T., Joti Y., Shibuya A., Song C., Kim S., Tono K., Yabashi M., Tamakoshi M., Moriya T., Oshima T., Ishikawa T., Bessho Y., Nishino Y.* Imaging live cell in micro-liquid enclosure by X-ray laser diffraction. — Nat. Commun., 2014, **5**, 3052.
23. *van der Schot G., Svenda M., Maia F.R.N.C., Hantke M., DePonte D.P., Seibert M.M., Aquila A., Schulz J., Kirian R., Liang M., Stellato F., Iwan B., Andreasson J., Timneanu N., Westphal D., Almeida F.N., Odic D., Hasse D., Carlsson G.H., Larsson D.S.D., Barty A., Martin A.V., Schorb S., Bostedt C., Bozek J.D., Rolles D., Rudenko A., Epp S., Foucar L., Rudek B., Hartmann R., Kimmel N., Holl P., Englert L., Duane Loh N.T., Chapman H.N., Andersson I., Hajdu J., Ekeberg T.* Imaging single cells in a beam of live cyanobacteria with an X-ray laser. — Nat. Commun., 2015, **6**, 5704.
24. *Koopmann R., Cupelli K., Redecke L., Nass K., DePonte D.P., White T.A., Stellato F., Rehders D., Liang M., Andreasson J., Aquila A., Bajt S., Barthelmess M., Barty A., Bogan M.J., Bostedt C., Boutet S., Bozek J.D., Caleman C., Coppola N., Davidsson J., Doak R.B., Ekeberg T., Epp S.W., Erk B., Fleckenstein H., Foucar L., Graafsma H., Gumprecht L., Hajdu J., Hampton C.Y., Hartmann A., Hartmann R., Hauser G., Hirsemann H., Holl P., Hunter M.S., Kassemeyer S., Kirian R.A., Lomb L., Maia F.R.N.C., Kimmel N., Martin A.V., Messerschmidt M., Reich C., Rolles D., Rudek B., Rudenko A., Schlichting I., Schulz J., Seibert M.M., Shoeman R.L., Sierra R.G., Soltau H., Stern S., Strüder L., Timneanu N., Ullrich J., Wang X., Weidenspointner G., Weierstall U., Williams G.J., Wunderer C.B., Fromme P., Spence J.C.H., Stehle T., Chapman H.N., Betzel C., Duszenko M.* In vivo protein crystallization opens new routes in structural biology. — Nat. Methods, 2012, **9**, 259.
25. *Cohen A.E., Soltis S.M., González A., Aguila L., Alonso-Mori R., Barnes C.O., Baxter E.L., Brehmer W., Brewster A.S., Brunger A.T., Calero G., Chang J.F., Chollet M., Ehrensberger P., Eriksson T.L., Feng Y., Hattne J., Hedman B., Hollenbeck M., Holton J.M., Keable S., Kobilka B.K., Kovaleva E.G., Kruse A.C., Lemke H.T., Lin G., Lyubimov A.Y., Manglik A., Mathews I.I., McPhillips S.E., Nelson S., Peters J.W., Sauter N.K., Smith C.A., Song J., Stevenson H.P., Tsai Y., Uervirojnangkoorn M., Vinetsky V., Wakatsuki S., Weis W.I., Zadvornyy O.A., Zeldin O.B., Zhu D., Hodgson K.O.* Goniometer-based femtosecond crystallography with X-ray free electron lasers. — PNAS, 2014, **111**, 17122.
26. *Ali M.M., Li F., Zhang Z., Zhang K., Kang D.K., Ankrum J.A., Le X.C., Zhao W.* Rolling circle amplification: a versatile tool for chemical biology, materials science and medicine. — Chem. Soc. Rev., 2014, **43**, 3324.

ГЛАВА 12

ФОТОНИКА НА НАНОРАЗМЕРНОЙ ШКАЛЕ. ЛАЗЕРНАЯ НАНОХИРУРГИЯ КЛЕТОК И ЭМБРИОНОВ

Надточенко В.А.[1,2,3], *Мельников М.Я.*[2]
[1] ИПХФ РАН
[2] Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
[3] Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Биофотоника определяется как взаимодействие света с биологическим объектом, в частности способность биообъекта излучать электромагнитные волны [1—6]. Такое определение предполагает широкий круг задач, связанных с исследованием морфологии биосистем, физико-химических и фотобиологических процессов на разных уровнях организации биообъекта — от молекулярного уровня ферментов [7—10] и органелл клетки [11—14] до организмов и сложных биоэкосистем [15—20]. Первые работы по применению фемтосекундных лазеров для исследования биологических объектов были посвящены исследованию быстропротекающих процессов в пигмент-белковых комплексах, таких как фотосистема бактериального фотосинтеза [25—29], бактериородопсина и зрительного родопсина [30—36], гем содержащие белки — гемоглобина, миоглобина и протогема [37].

К настоящему времени фемтосекундные лазеры ближнего ИК диапазона нашли широкое применение в микроскопии биологических объектов [38—45]. Нелинейно-оптическая фемтосекундная микроскопия позволяет получать трехмерные изображения биологических объектов за счет возбуждения двух- или трехфотонной эндогенной или экзогенной флуоресценции, генерации второй или третьей гармоник материалом клетки, генерации сигнала когерентного антистоксова рассеяния света. В настоящее время ведутся разработки лазерных томографов-спектрометров, направленные на поиск и обнаружение злокачественных образований простаты, получение трехмерных изображений легочной ткани, исследование содержания и морфологии коллагена в гипертрофических рубцах [39].

Данная глава посвящена обсуждению проблем современной биофотоники, связанных с проведением лазерных операций и манипуляций на уровне

отдельных органелл клетки. При проведении операции обычно используют два основных инструмента — скальпель и пинцет. Ниже будут рассмотрены возможности применения фемтосекундных лазерных скальпеля и пинцета для проведения операций на субклеточном уровне.

12.1. Фемтосекундный лазерный скальпель

О первых применениях лазеров в практической хирургии тканей сообщалось в 60-х гг. прошлого века, вскоре после их появления в лабораторной практике [46, 47]. Сфокусированное объективом микроскопа лазерное излучение дало принципиально новые возможности в хирургии биообъектов, а именно возможность проводить операции с субмикронным разрешением, например операцию разрезания окрашенных хромосом в клетке [48, 49]. В настоящее время это направление называют лазерной нанохирургией [50—53]. В общем случае для проведения нанохирургических операций могут использоваться лазеры с генерацией в различных спектральных диапазонах — УФ, видимом или ИК. Важное значение имеет поглощение лазерного излучения биообъектом, при этом следует различать случаи однофотонного и многофотонного поглощения света. Так, например, излучение УФ-диапазона поглощается молекулами биополимеров и хромофорами клетки [54—56].

При использовании лазеров УФ-В или УФ-С диапазонов (100—315 нм) высокое пространственное разрешение нанохирургических операций в области перетяжки лазерного пучка достигается за счет малой длины волны, так как пространственное разрешение определяется дифракционным пределом Аббе ~$\lambda/2$. Вместе с тем при использовании света УФ диапазона возможно существенное повреждение клетки вне области перетяжки лазерного пучка, так как белки и нуклеиновые кислоты поглощают свет с длинами волн короче 280 нм, а при $\lambda < 180$ нм происходит поглощение света водой [54, 55]. Меньшего фотоповреждения клетки, при все еще достаточно высоком пространственном разрешении, можно достичь при использовании излучения УФ-А диапазона (315—400 нм) [56]. Однако следует помнить, что это характерные длины волн для поглощения света эндогенными хромофорами клетки.

Таким образом, использование излучения УФ диапазона сопряжено с риском повреждения материала биообъекта вне зоны перетяжки лазерного пучка из-за однофотонного поглощения света и может приводить к утере преимущества теоретически высокого пространственного разрешения.

Альтернативой использования излучения УФ диапазона может служить лазерное излучение ближнего ИК диапазона. Во-первых, в ближнем ИК диа-

пазоне (~650—1000 нм) свет гораздо меньше рассеивается по сравнению с УФ-видимым диапазоном. Во-вторых, сечение однофотонного поглощения биологической тканью в ближнем ИК диапазоне от ~650 до ~1000 нм близко к нулю и создает так называемое окно прозрачности биологической ткани. Поглощение лазерного высокоинтенсивного излучения ближнего ИК диапазона биологическим объектом может эффективно происходить в результате нелинейно-оптического взаимодействия света с веществом клетки.

Для достижения высокой интенсивности излучения особый интерес представляют лазеры с генерацией ультракоротких импульсов. В этом случае даже при низкой энергии импульса за счет его малой длительности получается высокая интенсивность излучения. Пятно максимальной интенсивности расположено в окрестности фокуса объектива микроскопа. Вне области перетяжки лазерного пучка интенсивность света существенно ниже и многофотонное поглощение маловероятно [57—60]. Поэтому с использованием острофокусированного излучения лазера и ультракоротких импульсов ближнего ИК диапазона в качестве скальпеля для нанохирургии можно достичь высокой локализации воздействия на биообъект без повреждения окружающего материала мишени.

Например, свет титан сапфирового лазера с длиной волны 780 нм не должен поглощаться материалом клетки по законам линейной оптики. Вероятность поглощения такого кванта $P_1 = \sigma^{abs}{}_1 I$ практически равна нулю, где $\sigma^{abs}{}_1$ — сечение однофотонного поглощения света, I — интенсивность падающего света (число фотонов)/(см$^2 \cdot$ с). Коэффициент экстинкции ε_1 связан с сечением поглощения соотношением: $\varepsilon_1 = \sigma^{abs}{}_1 \times 6.023 \times 10^{20}/2.303$ М$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$. Поле E фемтосекундного импульса, поляризованное по ординате x, описывается модой Гаусса:

$$\vec{E}(r,z,t) = \vec{x} \cdot \left(\frac{i \cdot Z_0 \cdot E_0}{i \cdot Z_0 + z} \right) \cdot E_0 \times$$
$$\times \exp\left[i \cdot (\omega_0 \cdot t - k \cdot z) - \frac{k \cdot Z_0 + i \cdot k \cdot z}{2 \cdot (z^2 + Z_0^2)} \cdot r^2 \right] \cdot \exp\left[-(t - z/c)^2 / \tau^2 \right], \quad (1)$$

где $\tau = 100$ фс — длительность импульса, $k = 2\pi/\lambda_0$ — волновое число, соответствующее длине волны $\lambda_0 = 780$ нм, $Z_0 = k \cdot w_0^2/2$ — параметр Релея, w_0 — перетяжка лазерного пучка в фокальной области $z = 0$ (см. рис. 12.1). Диаметр перетяжки $2w_0$ для объектива с числовой апертурой $NA = 0.7$ оценивается как $2w_0 = 1.22\lambda/NA = 1.36$ мкм, параметр Релея — $Z_0 = 1.86$ мкм. Максимальная интенсивность поля в момент времени $t = 0$ достигается в точке фокуса объектива $x, y, z = 0$. При энергии импульса 1 нДж средняя плотность мощности

для пятна с радиусом $w_0 = 0.68$ мкм равна 6.8×10^{11} Вт/см^2. При такой плотности мощности прозрачный в исследуемом диапазоне спектра материал поглощает свет по законам нелинейной оптики — вероятность возбуждения молекулы равна $P = \sigma_n I^n$, где $n \geqslant 2$, σ_n^{abs} — сечение n-фотонного поглощения света. Вероятность возбуждения молекул среды пропорциональна $E^{2n}(r)$.

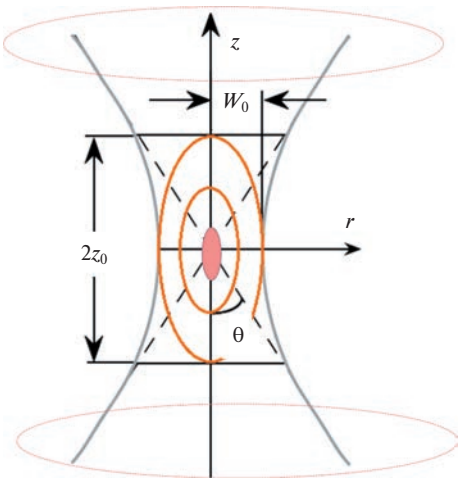


Рис. 12.1. Распределение светового поля Гауссова лазерного пучка вблизи фокуса объектива микроскопа

Белки имеют полосу поглощения с длиной волны $\lambda < 320$ нм, а молекулы РНК и ДНК поглощают свет в области $\lambda < 270$ нм. Поглощение излучения титан-сапфирового лазера возможно за счет трехфотонного и/или более высокого порядка процесса. Ионизация молекул воды происходит в результате пятифотонного поглощения [61, 62]. Так как интенсивность лазерного излучения $I(r) \sim E^2(r)$ определяется модой Гаусса (1), то вероятность поглощения света на границе области перетяжки, показанной на рис. 12.1 и характеризуемой параметрами w_0 и Z_0, будет существенно ниже (для $n = 3$ в $e^6 \approx 403$ раза или для $n = 5$ в $e^{10} = 22\,000$ раз), чем в точке максимальной интенсивности сфокусированного пучка $x, y, z = 0$. Поэтому действие остросфокусированного фемтосекундного лазерного импульса локализуется вблизи фокуса объектива. Если многофотонное поглощение имеет нелинейность порядка n, то основное поглощение будет происходить в пятне при эффективном параметре перетяжки в $\sqrt{n}$ раз меньшем, чем пятно перетяжки с размерами, предсказываемыми формулой (1).

Многофотонное поглощение фемтосекундного лазерного излучения может приводить к диссоциации химических связей и/или ионизации молекул, что обеспечивает резку биологического материала. Таким образом, сфокусированный фемтосекундный лазер может использоваться как уникальный скальпель, с помощью которого с субмикронной точностью можно проводить операции внутри клетки/эмбриона, не повреждая при этом внешних мембран объекта [64—68].

Одной из первых работ по применению остросфокусированного фемтосекундного лазерного излучения в качестве скальпеля было изучение процесса разрушения в пигментированных клетках меланосом [69]. Высокоинтенсив-

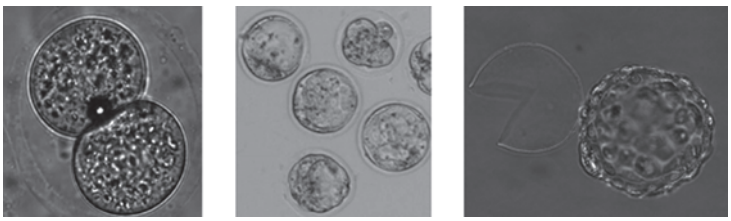
ное излучение приводит к абляции биологических тканей, что позволяет использовать такой лазер для прецизионной резки тканей и проведения тонких хирургических операций [70, 71], в частности в офтальмологии [72].

В качестве внутриклеточного скальпеля фемтосекундный лазер впервые использовался в работе с яйцеклетками китайского хомячка: производилось разрушение хромосом, окрашенных препаратом Hoechst [58]. Эта работа показала принципиальную возможность проведения хирургической операции с органеллами клетки без разрушения ее цитоплазматический мембраны. С использованием фемтосекундного лазерного скальпеля осуществлено разрушение хромосом [58, 73], митохондрий [74, 75], фрагментов цитоскелета [76, 77]. Эти процедуры выполнены неинвазивно — без изменения целостности цитоплазматической мембраны клетки.

Напротив, фокусировка лазерного пучка на поверхности цитоплазматической мембраны позволяет в заданной точке перфорировать мембрану и осуществлять доставку различных веществ, в том числе трансгенных конструкций, в клетку [78, 79]. Перфорация мембраны сфокусированным фемтосекундным импульсом в точке соприкосновения двух клеток с высоким успехом обеспечивает их слияние в единую структуру [80—83]. Фемтосекундные лазерные технологии позволяют с высокой эффективностью осуществлять операции по выборочному слиянию нескольких бластомеров эмбриона, что трудно достичь традиционными методами химического или электрослияния [83]. Слияние клеток позволяет решать важные задачи биотехнологии, в частности получать полиплоидные клетки и разрабатывать новые методики клонирования [81, 83]

К настоящему времени опубликованы работы, посвященные лазерному слиянию соматических клеток, предложены протоколы для работы с разными линиями клеток [81, 84]. Сообщается об успешных слияниях двух, трех и даже четырех (по две пары) бластомеров внутри четырехклеточного эмбриона [83]. Для двухбластомерных эмбрионов мыши достигнут успех слияния около 61.5 %, развитие до стадии бластоцисты происходило в 78.1 % слитых эмбрионов [83, 86]. Аналогичная операция на партеногенетических двухклеточных эмбрионах свиньи происходила с успехом 54 %, и развивались до бластоцисты около 95 % оперированных эмбрионов [81].

Обычно протокол подобной операции сводится к проведению лазерных микроманипуляций с эмбрионами в микрокапле со специальной эмбриональной средой с объемом около 50 мкл на покровных стеклах [86]. Импульс лазера направлялся в зону максимально плотного контакта между бластомерами. Успешным считалось воздействие, которое приводит к образованию



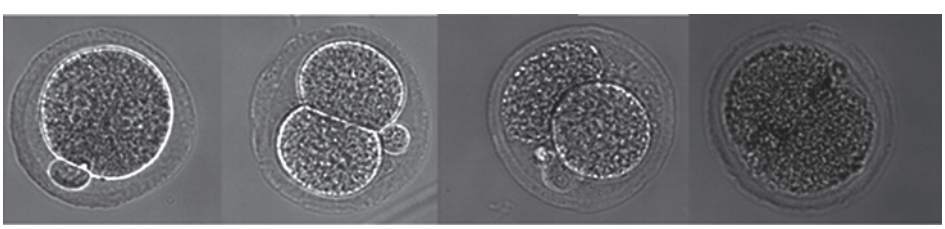
а б в

Рис. 12.2. Развитие эмбриона после лазерных нанохирургических манипуляций: а — изображение двухклеточного эмбриона мыши в блестящей оболочке в момент образования парогазового кавитационного пузырька при воздействии пакета фемтосекундных лазерных импульсов; б — экспандированные бластоцисты внутри блестящей оболочки; в — бластоцисты, вылупившиеся из блестящей оболочки

парогазового кавитационного пузырька (рис. 12.2а). При одинаковых параметрах лазерного импульса размер пузырька для разных эмбрионов варьируется случайным образом в диапазоне 1—4 мкм. Полное слияние двух клеток-бластомеров происходит в течение 1 ч, на пятый день развития подсчитывается количество экспандированных бластоцист (рис. 12.2б), а на шестой день наблюдается выход эмбрионов из блестящей оболочки (рис. 12.2в). Эти события являются важным показателем биологического состояния эмбриона после операции [86].

Слияние двух клеток под действием лазера имеет случайный характер и может приводить к: 1) образованию одной слитой клетки; 2) отсутствию слияния после действия лазерного импульса; 3) гибели одной из клеток при сохранении целостности второй; 4) разрушению двух клеток [86]. На рис. 12.3 показаны двухклеточные эмбрионы после воздействия лазерного импульса.

Рисунки демонстрируют одну большую клетку, образовавшуюся из двух слитых бластомеров (12.3а), показывают ситуацию, когда два бластомера не



а б в г

Рис. 12.3. Эмбрионы после воздействия лазером: а — слитый эмбрион; б — не слитый эмбрион; в — эмбрион, у которого разрушен один бластомер; г — эмбрион, разрушенный целиком

слились после образования кавитационного пузырька, индуцированного лазерным импульсом (12.3б), иллюстрируют разрушение после лазерного импульса одного из бластомеров (12.3в) и разрушение обеих клеток (12.3г). На основе статистического анализа вероятности слияния бластомеров и развития эмбриона до стадии бластоцисты после воздействия фемтосекундным импульсом на эмбрионы, полученные от разных мышей, было показано, что эффективность образования бластоцист существенно зависит от биологических характеристик эмбриона — линии, возраста мыши-донора эмбриона.

Физико-химические механизмы действия фемтосекундного лазерного скальпеля

Рассмотрим возможные механизмы взаимодействия интенсивного лазерного излучения с клеткой/эмбрионом для тех случаев, когда лазер используется в качестве «скальпеля». Для исследования такого взаимодействия в качестве физико-химической модели обычно используется вода. Несмотря на то что материал клетки/эмбриона более чем на 90 % состоит из воды, считать многофотонные фотохимические процессы, инициируемые в чистой воде, определяющими физико-химический механизм лазерного взаимодействия с материалом клетки, по-видимому, нельзя, поскольку чистая вода является лишь приближенной моделью для описания такого взаимодействия. На рис. 12.4 представлены возможные механизмы взаимодействия лазерного излучения с клеткой/эмбрионом.

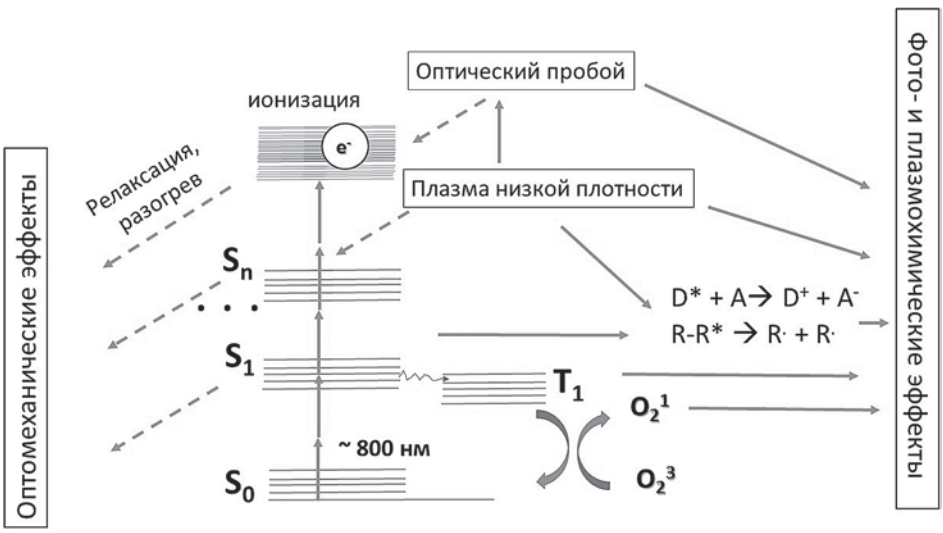


Рис. 12.4. Схема оптических и релаксационных переходов при фемтосекундном импульсном возбуждении в ближнем ИК диапазоне

Фотохимические эффекты

При использовании лазерного излучения в ближнем ИК диапазоне фотохимические эффекты большей частью обусловлены многофотонным поглощением лазерного излучения, если не применяются дополнительно введенные красители и/или наночастицы с полосой поглощения в диапазоне генерации лазера. Двухфотонное поглощение как простейший случай многофотонного поглощения был предсказан Гепперт-Майер и описывается формулой, названной ее именем [87]

$$N_{phot} = \frac{P_0^2 \sigma^{\text{abs}}}{\tau_p f_p^2} \left(\frac{NA^2}{2hc\lambda} \right)^2, \qquad (2)$$

где N_{phot} — число фотонов, поглощенных молекулой в единицу времени, P_0 — средняя мощность лазера, σ^{abs} — сечение поглощения, τ_p — длительность импульса, f_p — частота следования импульсов, λ — длина волны, NA — числовая апертура объектива, c — скорость света, h — постоянная Планка.

Диапазон генерации Ti^{3+}-сапфирового лазера лежит в области ~690—900 нм, и в это спектральное окно попадает однофотонное поглощение гемоглобина и меланина, в растительных клетках и в клетках фотосинтезирующих бактерий — хлорофилла, феофитина, каротиноидов. В диапазон двухфотонного поглощения от ~350 до ~450 нм попадают нижние возбужденные состояния FAD, NADH, липофусцина. Белки ($\lambda < 330$ нм) и нуклеиновые кислоты ($\lambda < 270$ нм) поглощают свет в УФ-С диапазоне, соответствующем трехфотонному поглощению Ti^{3+}-сапфирового лазера [88].

Возбужденные состояния молекул, образующиеся при многофотонном поглощении, участвуют в реакциях, характерных для фотохимии: фотодиссоциации, фоторедокс реакциях, фотопереносе протона, фотосенсибилизированном образовании активных форм кислорода. Фотосенсибилизированное образование активных форм кислорода возможно как через сенсибилизированное образование синглетного кислорода (рис. 12.4), так и через реакции органических радикалов $R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$. В клеточной биологии часто используются разнообразные витальные и невитальные красители и/или наночастицы с полосой поглощения в видимом диапазоне света. Эти экзогенные красители также могут участвовать в фотохимических превращениях, инициируемых лазерным излучением.

Ионизация в интенсивном лазерном поле

В условиях интенсивного фемтосекундного лазерного поглощения плотность мощности достигает величины 10^{11-14} Вт/см^2, что делает возможной многофо-

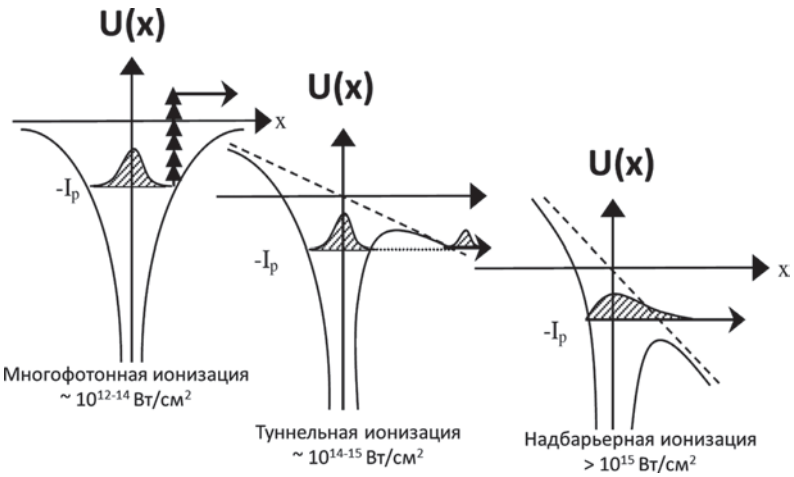


Рис. 12.5. Механизмы ионизации атома в сильном лазерном поле (I_p – потенциал ионизации)

тонную ионизацию (см. рис. 12.4). На рис. 12.5 показана схема трех возможных механизмов ионизации атома в сильном световом поле.

Режим надбарьерной ионизации становится существенным при плотности мощности более 10^{15} Вт/см^2, т. е. в условиях, которые практически не используются в лазерной нанохирургии, и здесь этот механизм не рассматривается. В контексте лазерной нанохирургии представляют интерес механизмы многофотонной и туннельной ионизации.

Многофотонная и туннельная ионизация в твердом теле в поле лазерного излучения обычно рассматриваются в рамках теории Келдыша [89], в которой анализируется величина параметра $\gamma = \omega\sqrt{\mu I_p}\,/e|\boldsymbol{E}|$, где μ — приведенная масса электрона и дырки, I_p — потенциал ионизации, $\boldsymbol{E}$ — амплитуда напряженности электрического поля световой волны. При большом потенциале ионизации (величине запрещенной зоны) и высокой частоте светового поля ω справедливо неравенство $\gamma \gg 1$. В этом случае реализуется преимущественно механизм многофотонной ионизации. При $\gamma \ll 1$ доминирует туннельный механизм ионизации. Величина $\gamma \sim 1$ предполагает сосуществование двух механизмов — многофотонной и туннельной ионизации. Физические идеи теории Келдыша используются и при интерпретации экспериментальных данных в области фемтосекундной нанохирургии.

Последние детальные исследования процессов лазерной ионизации конденсированной фазы показывают, что выводы о механизме ионизации, полученные на основе оценки параметра γ, носят полуколичественный характер [90]. Вероятность элементарного акта туннельной ионизации атома низка [91].

Однако, учитывая высокую концентрацию валентных электронов (~10^{23} см$^{-3}$), вклад туннельной ионизации в общий выход электронов в условиях воздействия фемтосекундных импульсов может быть существенным [90].

Электрон, инжектированный в среду, может поглощать фотон в нерезонансном процессе — обратный тормозной эффект (inverse Bremsstrahlung absorption, IBA) при столкновении с другими заряженными частицами [92]. Участия третьей частицы в акте IBA требуют законы сохранения импульса и энергии при поглощении кванта света электроном, в результате чего его энергия возрастает. Высокоэнергичный электрон приводит к ударной ионизации. При достижении энергией электрона величины $E_{osc} = \frac{e\boldsymbol{E}^2}{2m\omega^2}$ ($E_{osc} = 9.3 \cdot 10^{-14} I\lambda^4$), где E_{osc} выражено в эВ, I — в Вт/см^2, λ — в μм, процесс ударной ионизации становится вероятным и реализуются условия лавинного пробоя. Концентрация свободных электронов, при которой лавинный пробой становится значимым, оценивается как ~10^{18} см$^{-3}$ [91]. Рост концентрации свободных электронов n увеличивает значение плазменной частоты $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m}}$ и понижает диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_p = 1 - (\omega_p/\omega)^2$ до нулевого значения.

Напряженность электрического поля в плазме равна $E/\varepsilon^{1/4}$ [93]. Когда плазменная частота стремится по величине к частоте светового поля лазера ω, параметр $\varepsilon \to 0$. При достижении плазменной частотой значения, близкого к частоте лазерного поля, происходит существенное усиление электрического поля, что увеличивает вероятность ударной ионизации. При увеличении плазменной частоты до значений $\omega_p > \omega$ напряженность электрического поля падает, и плазма сильно поглощает лазерное излучение. Критическая концентрация n_{crit}, при которой достигается равенство $\omega_p = \omega$, составляет $n_{\text{crit}} = \frac{m\omega^2}{4\pi e^2} \sim 10^{21}$ см$^{-3}$ для лазерного излучения на длине волны 800 нм. При сильном поглощении, когда $\omega_p > \omega$ и концентрация свободных электронов сравнима по величине с концентрацией валентных электронов 10^{23} см$^{-3}$, величина скин-слоя δ, в который проникает излучение лазера, оценивается как $\frac{A}{\omega_p} < \delta < \frac{c}{\omega_p\sqrt{2\omega\tau}} \sim 30$ нм. Низкое значение толщины скин-слоя δ объясняет существенную локализацию лазерного воздействия при оптическом пробое и реализацию механизма лавинной ионизации.

Бломберген на основе предложенной теории лазерного пробоя и возникновения лавинной ионизации предсказал, что при действии фемтосекундных

импульсов оптический пробой материала проявляется в ином режиме, нежели это происходит при использовании пико- и наносекундных импульсов [94]. Пробой воды фемтосекундными импульсами ближнего ИК диапазона достигается при плотности мощности $(6.6 \div 9.0) \times 10^{12}$ Вт/см^2 [61—64]. При достижении энергией E_{osc} величины порядка электрон-вольта для увеличения концентрации электронов в e раз требуется время τ, приблизительно равное от 100 ас до 5 фс. Таким образом, даже при относительно сильном лазерном воздействии для удвоения концентрации электронов необходимо время около 5 фс. Более подробно процесс лавинной ионизации рассмотрен в работах [61, 62, 95]. Условия, при которых концентрация электронов находится ниже порога лавинного пробоя, называют плазмой низкой плотности. Режим плазмы низкой плотности обычно используют в фемтосекундной лазерной хирургии [44, 64, 86].

С точки зрения практического применения фемтосекундных лазеров в нанохирургии переход от нано- и пикосекундного в фемтосекундный диапазон обеспечивает существенное понижение плотности энергии, при которой происходит многофотонная диссоциация химической связи и/или фотоионизация. Следствием этого становится уменьшение теплового стресса биообъекта [86, 96].

Кавитационные, паро-газовые пузырьки

Поглощение энергии в клетке за счет многофотонного поглощения и/или ионизации при действии фемтосекундного импульса может приводить к быстрому скачку температуры и давления в области образования плазмы и/или интенсивного одно-, многофотонного поглощения света. Это, в свою очередь, ведет к ряду фотомеханических эффектов, таких как абляция (вынос вещества), образование кавитационных и газовых пузырьков. Эти явления рассмотрены в статьях и обзорах [99—102].

Кавитационные пузырьки способны перфорировать стенки клеток, пробивать мембраны, локально разрушать органеллы. Образование кавитационных пузырьков в воде за счет образования плазмы исследовано в работе [61]. Эффективное поглощение энергии фемтосекундного излучения с длиной волны 800 нм плазмой в воде происходит, как было обнаружено экспериментально, при достижении концентрации электронов $\approx 0.236 \times 10^{21}$ см$^{-3}$, которая рассматривается как порог образования кавитационного пузырька [61]. Образование кавитационных пузырьков рассматривается как инструмент для проведения нанохиругических операций на клетках и эмбрионах [86, 100—102].

Динамика кавитационного пузырька описана в работе [103]. Точное численное моделирование динамики наноразмерного кавитационного пузырька встречает известные трудности, связанные с проблемой описания динамики фазовых переходов в жидкости в условиях значительного градиента температуры. Если предположить пренебрежимо малый тепло- и массоперенос от пузырька в окружающую жидкость через границу пузырька (от испарения и конденсации) и несжимаемость жидкости, то кинетика изменения радиуса пузырька описывается уравнением Рэлея — Плессета [104, 105]

$$\rho_L\left(R\ddot{R}+\frac{3}{2}\dot{R}\right)=p_0\left(\frac{R_0}{R}\right)^{3k}-p_{ext}-\frac{2\sigma}{R}-4\eta\frac{\dot{R}}{R}, \qquad (3)$$

где $\dot{R}$ и $\ddot{R}$ — первая и вторая производные по времени, ρ_L — плотность жидкости, R — радиус пузырька, R_0 — начальный радиус, p_0 — начальное давление, p_{ext} — давление окружающей жидкости, σ — поверхностное натяжение, η — вязкость. Степенной фактор $k = 1$ в модели изотермического расширения/сжатия и $k < 1.66$ в условиях адиабатического расширения/сжатия [106]. Параметры R_0, p_0 и k являются подгоночными для описания экспериментальной зависимости $R(t)$. Из уравнения (3) устанавливается связь между временем жизни кавитационного пузырька τ_{bubble} и значением его максимального диаметра $d_{bubble}^{\max}$:

$$\tau_{bubble}\sim 0.915\sqrt{\frac{\rho_L}{p_{ext}-p_{sat}\left(T_{ext}\right)}}d_{bubble}^{\max}. \qquad (4)$$

Эта зависимость проверялась экспериментально, и для воды в диапазоне значений диаметра пузырька от 1 до 10 μм линейное соотношение для времени жизни пузырька и диаметра пузырька удовлетворительно выполняется [107]. Уравнение (3) неточно предсказывает линейную зависимость времени жизни и диаметра пузырька при времени его жизни менее 1 μс, что связано с недостаточным учетом капиллярного давления в пузырьке малого диаметра. Кроме того, уравнение (3) недооценивает диаметр пузырька приблизительно с фактором 2 для маленьких пузырьков [108], а максимальный радиус $R_{\max}$ зависит от поглощенной энергии E как $R_{\max}\sim\left(\frac{3}{4\pi}\frac{E}{p_{ext}}\right)^{\frac{1}{3}}$ [109]. Эксперимент показал зависимость с показателем степени около 0.45, что, по-видимому, связано со значительным переносом тепла в окружающую среду при малых значениях диаметра пузырька на ранних стадиях развития [110].

Точечные абсорберы, плазмонные наночастицы

Интересный случай для применения в фемтосекундной нанохирургии представляют точечные абсорберы энергии лазерного импульса. Абсорбером может выступать либо экзогенная наночастица с высоким сечением поглощения, либо эндогенная, например меланосома [111, 112]. В качестве наночастицы экзогенного происхождения могут использоваться наночастицы графена [113] или золота [114—117].

Для плазмонных наночастиц в пике плазмонного резонанса характерно значение сечения поглощения в несколько раз больше их геометрического сечения [118]. В золотых наночастицах поглощение фемтосекундного импульса проводит к быстрому разогреву электронного газа металла с характерным временем порядка сотни фемтосекунд. Перенос тепла от электронного газа и разогрев решетки металла происходят с характерным временем около 4—10 пс за счет электрон-фононного взаимодействия [119—121].

Различные режимы взаимодействия золотой наночастицы и окружающей среды можно контролировать через изменение энергии и интенсивности лазерного импульса:

1) импульсный разогрев до умеренных температур с денатурацией белков и/или плавлением липидных мембран;

2) формирование акустических и/или ударных волн;

3) образование разогретого слоя жидкости вокруг наночастицы, в том числе в состоянии сверхкритической перегретой жидкости;

4) образование парогазовых и кавитационных пузырьков;

5) плавление, испарение и/или переход в состояние сверхкритической жидкости металла;

6) ионизация наночастицы и формирование плазмы в пристеночном слое;

7) фрагментация наночастицы на осколки.

В зависимости от выбора условий возбуждения можно осуществлять трансфекцию за счет перфорации мембраны клетки умеренно разогретой золотой наночастицей или провести денатурацию белковой глобулы и при этом сохранить жизнеспособность клетки [123, 124].

Так, для трансфекции ДНК-плазмид использовали наночастицы золота [125]. Возбуждение осуществляли импульсами лазера с длиной волны 532 нм и длительностью 0.5 нс при плотности энергии 110—150 мДж/см^2. Эффективность трансфекции составила ~70 % (оценка после 48 часов), селективность ~100 % и выживаемость клеток достигала ~80 % [114]. Сообщается [126] о трансфекции раковых клеток меланомы YFP-SMAD2 с DNA-плазмид при

использовании лазерных импульсов (800 нм, 45 фс, 1 кГц) с плотностью энергии 100 мДж/см^2. Эффективность перфорации составила ~70 %, жизнеспособность клеток ~80 %, а общая эффективность трансфекции оказалась 25 %. Это в три раза выше, чем при использовании стандартной техники липофектамин-трансфекции на той же линии клеток.

Следует иметь в виду, что при импульсном возбуждении наночастицы диаметром порядка 10 нм на каждые 100 нм распространения волны тепла температура падает в 1000 раз, т. е. воздействие при возбуждении золотой наночастицы существенно локализовано. Клетка/эмбрион в контакте с наночастицами золота разрушаются при интенсивном возбуждении за счет скачков температуры и давления. При очень интенсивном возбуждении можно разрушить индивидуальную молекулу. Рассматривают два возможных механизма — деструкция молекулы в перегретом слое вблизи поверхности наночастицы и плазмохимическая реакции с участием электронов плазмы в окрестности наночастицы при ионизации золота [64].

Эффекты формирования волн температуры и давления при фемтосекундном импульсном возбуждении описываются уравнениями Навье — Стокса [127]. Перенос тепла от электронной к фононной подсистеме наночастицы обычно описывается в рамках температурной модели Анисимова [128—130]. Численные расчеты предсказывают скачок давления на границе золотая наночастица/окружающая среда до 60 МПа [127]. Если принять во внимание, что вблизи наночастицы при интенсивном возбуждении возможно образование плазмы, способствующей поглощению энергии импульса света, то скачок давления может оказаться больше предсказанного расчетами и достигать при той же плотности энергии излучения давления 80 МПа [117]. Важно подчеркнуть, что такое возбуждение точечного абсорбера приводит к значительной локализации воздействия в радиусе субдифракционного разрешения, обычно не более 200 нм, поскольку температура на границе волны возмущения с радиусом R падает по закону $1/R^3$. Численные расчеты показали, что волна давления также спадает достаточно быстро, в субмикронной области.

Таким образом, с помощью точечного абсорбера и фемтосекундного импульсного возбуждения за счет подбора энергии импульса, размера наночастицы можно решать различные задачи — от доставки в клетку лекарства или вектора до разрушения клетки. Использование множества наночастиц точечных абсорберов позволяет проводить оптопорацию мембран в культуре клеток и параллельно доставлять множество наноконтейнеров [102].

12.2. Лазерный пинцет

Лазерный пинцет обеспечивает захват и манипуляции частицей в поле микроскопа остро сфокусированным лазерным пучком [131]. Для пинцета применяют непрерывный лазер, чтобы избежать высокой пиковой мощности излучения. В определенных случаях можно использовать и фемтосекундный лазер, но при этом лазерный пучок будет выполнять две функции — пинцета и скальпеля.

При описании захвата остросфокусированным лазерным пучком принимают во внимание размер частицы и длину волны излучения. Обычно рассматривают два предельных случая: частица много меньше длины волны и размер частицы много больше длины волны [132]. Очень маленькие (по сравнению с длиной волны) частицы однородно поляризуются электромагнитными волнами и рассеивают или поглощают свет как рэлеевские «рассеиватели». Взаимодействие больших частиц, размер которых существенно превышает длину волны падающего излучения, с полем остросфокусированного лазерного излучения успешно описывается классическими теориями преломления и отражения света. В случае если частица много больше длины волны лазерного излучения, следует рассмотреть задачу на преломление лучей света в сферической прозрачной частице и рассчитать все силы, действующие на нее [133, 134]. В промежуточном режиме, когда длина волны сравнима с размерами частицы, необходимо прибегнуть к полной теории электромагнетизма и при этом учитывать, что амплитуда поля переменна вдоль частицы.

Большой интерес представляют малые рэлеевские частицы (меньше 200 нм) при длине волны порядка 1 мкм (такая длина волны обусловлена перспективой работы с биологическими объектами). На частицы подобного типа действуют силы, обусловленные поглощением и рассеянием света (F_{abs} и F_{scat}), а также градиентом интенсивности излучения (F_{grad}):

$$
\begin{aligned}
F_{scat} &= \frac{I_0 \sigma^{scat} n_m}{c}, \\
\sigma^{scat} &= \frac{128\pi^5 a^6}{3\lambda^4}\left(\frac{m^2-1}{m^2+1}\right)^2, \\
\vec{F}_{grad}(\vec{r}) &= \frac{1}{2n_m \in_0 c}\alpha\vec{\nabla} I(\vec{r}),
\end{aligned}
\tag{5}
$$

где I_0 — интенсивность падающего света; σ^{scat} — сечение рассеяния на сфере; a — радиус сферы; α — поляризуемость; n_m — коэффициент преломления среды; c — скорость света в вакууме; m — отношение коэффициента преломления

частицы к коэффициенту преломления среды; λ — длина волны света оптической ловушки. Сила F_{grad} может превосходить другие силы (F_{scat} и F_{abs}), приводя к эффекту «ловушки». Результирующий потенциал U, который действует на частицу, гармонический: $U = \frac{1}{2}k\langle(x - x_0)^2\rangle$, где k является характеристической константой захвата, а x_0 — центром ловушки.

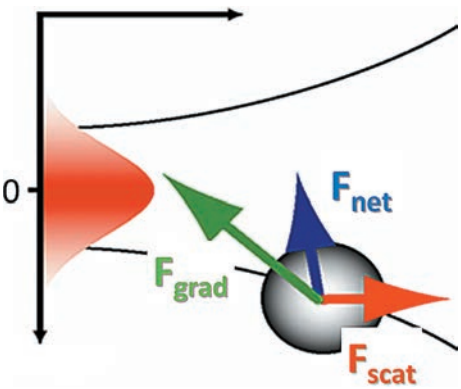


Рис. 12.6. Анализ сил, приложенных к сферической микрочастице при ее размере, существенно меньшем длины волны лазерного излучения

Ниже приведена упрощенная иллюстрация описанного выше физического явления. На рис. 12.6 представлена схема сил, приложенных к объекту (шарику).

Для золотых или прозрачных наночастиц с показателем преломления значительно более высоким, чем показатель преломления у окружающей среды, давление излучения оказывается значительным. Одиночная оптическая ловушка не удерживает такие объекты. Для этого предлагаются ловушки на встречных пучках [135]. В то время как большое давление света в одиночной ловушке может сбить частицу из оптического пинцета, давление излучения во встречных пучках удерживает частицы [135].

При проведении нанохирургических операций объектами являются частицы, которые не отвечают ни случаям рэлеевских частиц, ни случаям больших частиц. Рассеяние волнового фронта гауссовского лазерного пучка, остро сфокусированного объективом микроскопа, корректно описывать на основе обобщенной теории Лоренца — Ми [134—141]. Для оценки сил, действующих на частицу, в случаях использования непрерывного и импульсного лазеров были выполнены вычисления этих сил и квазипотенциала частицы в поле оптической ловушки [134—141]. Результаты расчета представлены на рис. 12.7. Они показывают, что потенциальная яма оптической ловушки симметрична в латеральном направлении x и y, но несимметрична в продольном направлении z, захват по которому наименее устойчив. Коэффициент преломления n материала существенно влияет на силу захвата. Данные на рис. 12.7 являются нормированными по мощности падающего излучения на объектив микроскопа 0.7 NA. Для непрерывного лазера мощностью 100 мВт сила захвата в латеральном направлении для полистирола ~50 пН. Этой силы достаточно, чтобы манипулировать объектами 1—10 мкм с весом 1 фкг — 1 пкг.

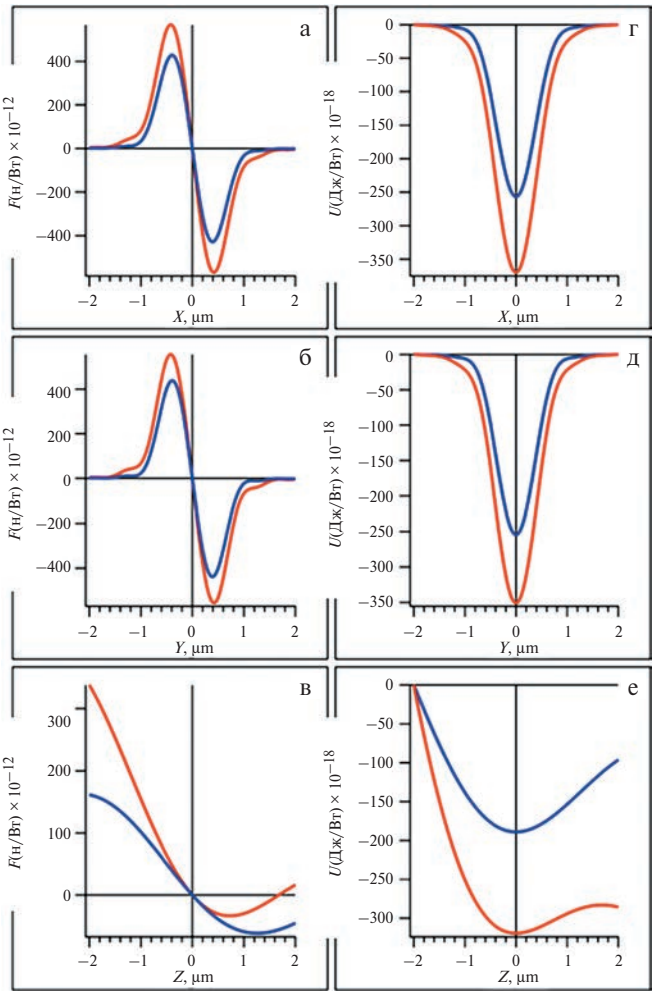


Рис. 12.7. Силы, действующие на шарик размером 1 мкм (левый столбец), и квазипотенциал сил (правый столбец). Красная линия — полистирол, $n = 1.58$, а синяя — SiO_2, $n = 1.47$. Среда — вода ($n = 1.33$), длина волны излучения 780 нм. Объектив — 0.7 NA. а, г — ось x; б, д — ось y; в, е — ось z

12.3. Одновременное использование фемтосекундного лазера в качестве пинцета и скальпеля

Для приложений нанохирургии представляют интерес операции на биологическом материале с субдифракционным пространственным разрешением. Для решения этой задачи недавно было предложено использовать эффект

усиления светового поля вблизи диэлектрического микрошарика, захваченного оптической ловушкой. Фемтосекундное лазерное излучение с частотой повторения импульсов 80 МГц обеспечивает оптический захват микрообъекта. Следовательно, фемтосекундное лазерное излучение с частотой повторения импульсов 80 МГц может выступать в качестве оптического пинцета и скальпеля одновременно [133].

Опыты были выполнены в основном на примере наноструктурирования полимерной пленки. При использовании импульсного фемтосекундного излучения со средней энергией 100 мВт, длительностью импульса 55 фс и часто-

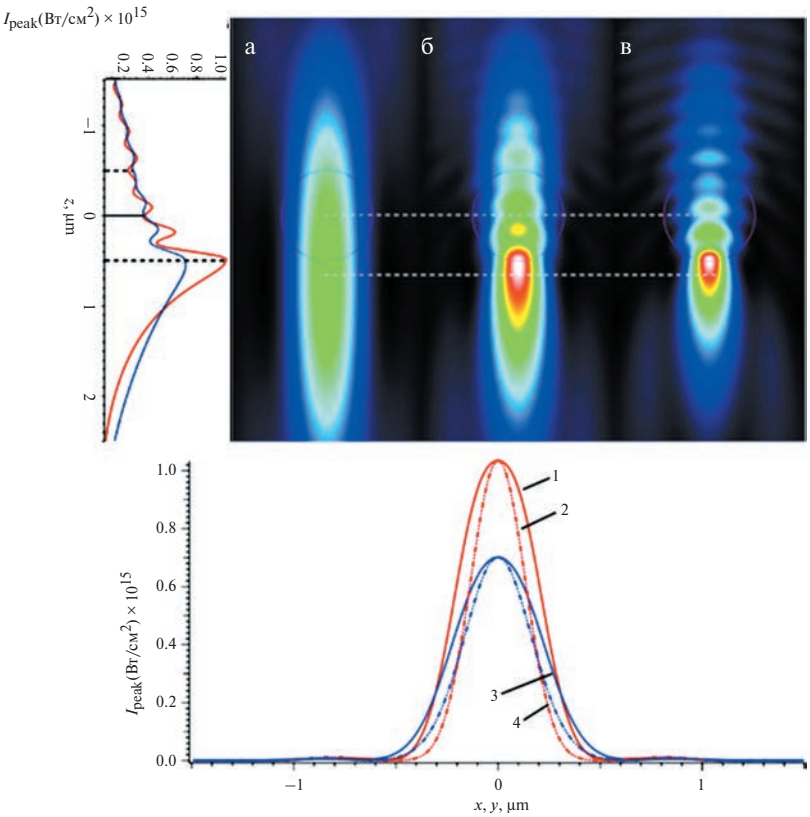


Рис. 12.8. Распределение светового поля лазерного излучения вблизи шарика диаметром 1 мкм. Штриховые линии показывают положение фокальной плоскости объектива и положение центра шарика. Центр шарика сдвинут относительно фокальной плоскости в положение, когда обеспечивается максимальное усиление поля: а — распределение поля без шарика; б — шарик SiO_2; в — шарик полистирола. Астигматизм поля: кривая 1 (ось *x*) и 2 (ось *y*) соответствуют полистиролу; кривая 3 (ось *x*) и кривая 4 (ось *y*) соответствуют шарику SiO_2

той повторения импульсов 80 МГц сила захвата в среднем будет такой же, как и в случае непрерывного излучения, но захват будет представлять собой сильное пиковое воздействие с силой около 9.2 мкН. Эта большая сила, действующая на шарик, придает ему заметный импульс за короткое время действия.

В случае микронного объекта, например шарика SiO_2, его скорость становится $V_p \sim F_{opt}\tau_{имп}/m = 360$ мкм/с. Если средой является вода с вязкостью $\eta = 10^{-2}$ пуаз, то время релаксации момента движения, т. е. перехода движения микросферы от баллистического к броуновскому, составит $\tau_r = m/\varkappa \sim 147$ нс, где $\varkappa = 6\pi\eta a/m$. Поведение объекта в поле импульсного лазера с частотой повторения 80 МГц, когда период следования импульсов составляет 12 нс, а время релаксации момента — 147 нс, было рассмотрено в работе [133]. Фемтосекундный импульсный лазер с высокой частотой повторе-

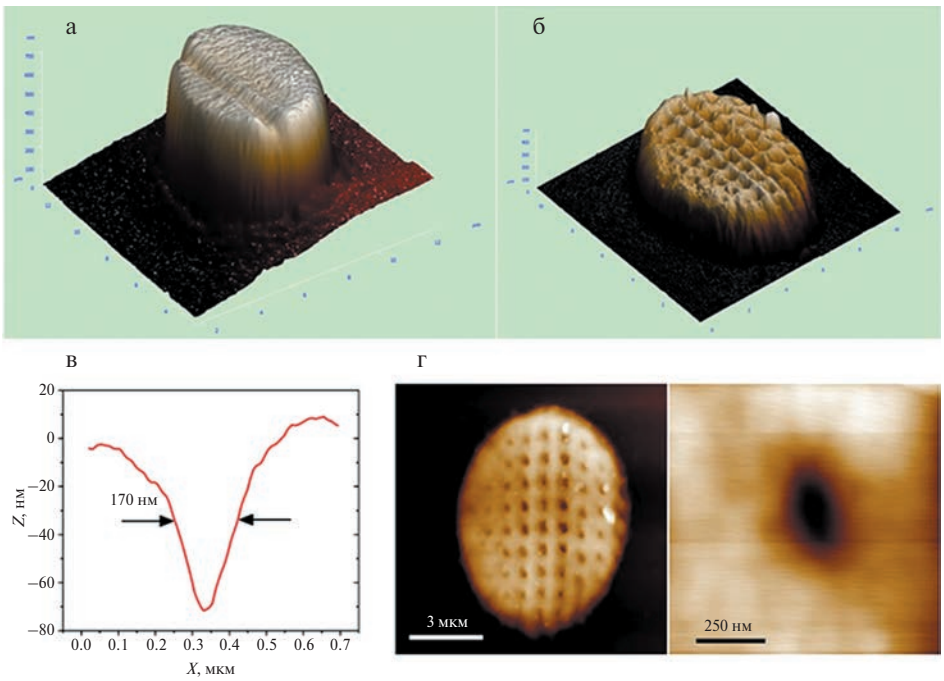


Рис. 12.9. Изображение клетки эритроцита голубя, полученное с помощью атомно-силового микроскопа, после фемтосекундного лазерного воздействия с использованием ближнего поля микрошарика SiO_2: а — результат продольного разреза; б — множественная перфорация мембраны; в — профиль разреза, показанного на рисунке а; г — множественные отверстия после перфорации мембраны, показан размер отверстия (неопубликованные результаты, полученные А.А. Астафьевым в ИХФ РАН, использованы с разрешения автора)

ния можно использовать в двух функциях — пинцета и скальпеля. Более того, если лазер захватывает прозрачную сферическую частицу, например шарик стекла или полистирола в воде, то он выступает в качестве нанолинзы. Распределение светового поля в этом случае показано на рис. 12.8. Как следует из этого рисунка, с применением микрошарика достигается существенно более высокое пространственное разрешение воздействия на материал. Также на рис. 12.9 представлены результаты нанохирургической операции, проведенной с использованием эффекта ближнего поля диэлекрического шарика. Шарик перемещался с помощью лазерного пинцета (непрерывного лазера), а фемтосекундный лазер был использован в качестве лазерного скальпеля.

Результаты лазерного воздействия с использованием одного фемтосекундного пучка, который выполнял две функции — пинцета, удерживающего микрошарик, и скальпеля, с использованием сфокусированного поля вблизи микрошарика показаны на рис. 12.10. Как следует из рисунка 12.10, можно достичь субдифракционного пространственного разрешения [141, 142].

С помощью лазерного твизера была проведена операция по созданию химерного эмбриона мыши [143]. Получение химерных бластоцист мыши методами лазерной нанохирургии выполнено без использования какой-либо дополнительной техники. Для проведения экспериментов был разработан и сконструирован специальный лазерный микроманипулятор. В эксперимен-

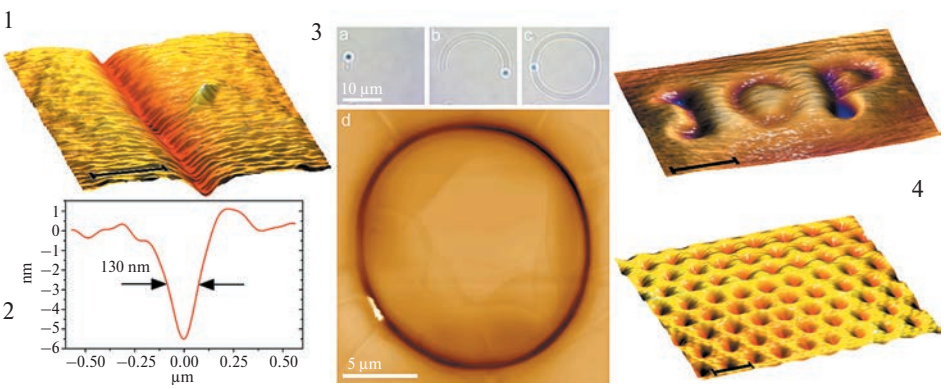


Рис. 12.10. Возможности нанохирургических операций на примере наноструктурирования пленки полиметилметакрилата с использованием единственного лазерного пучка, удерживающего микрошарик SiO_2. Фемтосекундный лазерный луч с частотой повторения 80 МГц и длительностью импульса 55 фс, средней мощностью 100 мВт: 1 — разрезает пленку по прямой линии; 2 — профиль разреза, полученный методом АСМ; 3 — создает литографическую запись; 4 — формирует множественные кратеры. В центре показана процедура кругового разреза

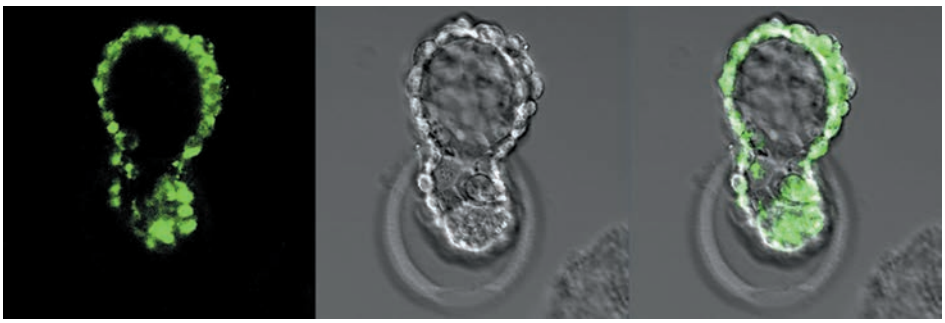


Рис. 12.11. Изображение химерной бластоцисты мыши в момент вылупления из зоны пеллюцида, полученное с помощью конфокального микросокопа. Слева – люминесценция зеленого белка, в центре — изображение в проходящем свете, справа – наложение люминесцентного микроскопа и изображение в проходящем свете

тах использовали эмбриональные стволовые клетки (ЭСК) мыши, трансформированные вектором pEF_GFP, кодирующим флуоресцирующий зеленый белок. ЭСК с помощью лазерного микроманипулятора вводили в перевителиновое пространство мышиных эмбрионов на стадии восьми клеток. Оперированные эмбрионы культивировали *invitro* до стадии вылупления из *zonapellucida*. Наличие флуоресценции и ее точную локализацию регистрировали на конфокальном микроскопе (рис. 12.11). Впервые было продемонстрировано, что включение введенных лазерным микроманипулятором ЭСК обнаруживается как во внутренней клеточной массе (ВКМ), так и в трофэктодерме химерной бластоцисты. Технология проведения нанохирургических операций на ранних доимплантационных эмбрионах млекопитающих с помощью лазерной техники открывает возможности не только для решения фундаментальных задач экспериментальной эмбриологии млекопитающих, эта технология также может быть использована как перспективный метод получения химерных и трансгенных животных с заданным экспериментаторами генотипом.

Заключение

Использование остросфокусированных ультракоротких лазерных импульсов открывает новые возможности в исследовании биологических функций отдельных органелл в живой клетке, в проведении прецизионных внутриклеточных операций, создании химерных и трансгенных животных с заданным экспериментаторами генотипом.

В дальнейшем это направление, по-видимому, будет развиваться на базе комбинированных экспериментальных подходов, с помощью которых можно будет решить комплекс задач, связанных с визуализацией материала клетки, картирования ее химического состава, манипулирования отдельными органеллами/мишенями в клетке. Новым и важным направлением будет развитие методов визуализации и манипуляции с субдифракционным разрешением, например с использованием локализации светового поля в ближнем поле диэлектрических сфер микронного размера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 14-14-00856).

Авторы

Надточенко Виктор Андреевич, д.х.н., проф., зав. лаб. ИХФ РАН. Область научных интересов: нанофотоника, биофотоника.

Мельников Михаил Яковлевич, д.х.н., проф., заведующий кафедрой МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: нано- и биофотоника, химическая и биологическая кинетика, функциональные наноматериалы.

Литература

1. *Leveque-Fort S., Steenkeste K., Lacroix P., Tfibel F., Fontaine-Aupart M.P. P*hotonics for the study of biological systems: from the reactivity to the diagnostic. — Actualite Chimique, 2003, **11—12**, 70.
2. *Tang R., Dai J.* Biophoton signal transmission and processing in the brain. — Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology, 2014, **139**, 71.
3. *Pospisil P., Prasad A., Rac M.* Role of reactive oxygen species in ultra-weak photon emission in biological systems. — Journal of Photochemistry and Photobiology B—Biology, 2014, **139**, 11.
4. *Inaba H.* Photonic sensing technology is opening new frontiers in biophotonics. — Optical Review, 1997, **4** (1A), 1.
5. *Gabel C.V.* Femtosecond lasers in biology: nanoscale surgery with ultrafast optics. — Contemporary Physics, 2008, **49** (6), 391.
6. *Cifra M., Pospisil P.* Ultra-weak photon emission from biological samples: Definition, mechanisms, properties, detection and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology 2014, **139**, 2.
7. *Chandrasekaran A., Packirisamy M.* Integrated micro-total analysis system (mu TAS) for biophotonic enzymatic detections. — Advanced Biomedical and Clinical Diagnostic Systems, 2008, **7555**.
8. *Chen Y.P., Liu Y.J., Wang X.L., Ren Z.Y., Yue M.* Effect of microwave and He-Ne laser on enzyme activity and biophoton emission of Isatis indigotica fort. — Journal of Integrative Plant Biology**,** 2005, **47** (7), 849.

9. *Kamal A.H.M., Komatsu S.* Involvement of reactive oxygen species and mitochondria proteins in biophoton emission in roots of soybean plants under flooding stress. — Journal of Proteome Research**,** 2015, **14**(5), 2219.
10. *Tel-Vered R., Yildiz H.B., Yan Y.-M., Willner I.* Plugging into enzymes with light: photonic «wiring» of enzymes with electrodes for photobiofuel cells. — Small, 2010,**6**(15), 1593.
11. *Alberti C.* Cytoskeleton structure and dynamic behaviour: quick excursus from basic molecular mechanisms to some implications in cancer chemotherapy. — European Review for Medical and Pharmacological Sciences, 2009, **13** (1), 13.
12. *Barroso-Pena A., Kemper B., Woerdemann M., Vollmer A., Ketelhut S., von Bally G., Denz C.* Optical tweezers induced photodamage in living cells quantified with digital holographic phase microscopy. — Biophotonics: Photonic Solutions for Better Health Care, 2012, V**8427,** 120.
13. *Huser T.* Nano-Biophotonics: new tools for chemical nano-analytics. — Current Opinion in Chemical Biology, 2008, **12**(5), 497.
14. *Yoon J., Park J., Choi M., Choi W. J., Choi C.* Application of femtosecond-pulsed lasers for direct optical manipulation of biological functions. — Annalen Der Physik, 2013, **525**(3), 205.
15. *Conejo E., Frangi J.-P., de Rosny G.* Biophotonic in situ sensor for plant leaves. — Applied Optics, 2010, **49**(10), 1687.
16. *Cifra, M., Brouder C., Nerudova M., Kucera O.* Biophotons, coherence and photocount statistics: A critical review. — Journal of Luminescence, 2015, **164**, 38.
17. *Rouxel C., Charlot M., Mongin O., Krishna T. R., Caminade A.-M., Majoral J.-P., Blanchard-Desce M.* From graftable biphotonic chromophores to water-soluble organic nanodots for biophotonics: The importance of environmental effects. — Chemistry-a European Journal, 2012, **18**(51), 16450.
18. *Suarez G., Santschi C., Dutta-Gupta S., Juillerat-Jeanneret L., Martin O.J.F.* Biophotonic tool for sensing the dynamics of H_2O_2 extracellular release in stressed cells.– Optical Diagnostics and Sensing Xii: Toward Point-of-Care Diagnostics; and Design and Performance Validation of Phantoms Used in Conjunction with Optical Measurement of Tissue, 2012, Iv, **8229**.
19. *Usa M., Devaraj B., Kobayashi M., Takeda M., Ito H., Jin M., Inaba H.* Detection and characterization of ultraweak biophotons from life processes. 336—341 / edited by H. Ohzu, S. Komatsu, in Optical Methods in Biomedical and Environmental Sciences Amsterdam, Elsevier Science 1994. — 456 p.
20. *Viviani V.R., Hagen O., Rocha Y.M., Prado R.A., Amaral A.* Biophotonics and their applications in food and environmental monitoring. — Luminescence, 2010, **25**(2), 175.

21. *Hastings G, Kleinherenbrink F.A.M., Lin S., McHugh T.J., Blankenship R.E.* Observation of the reduction and reoxidation of the primary electron acceptor in photosystem I. — Biochemistry, 1994, **33**, 3193—3200.
22. *Savikhin S., Xu W., Martinsson P., Chitnis P.R., Struve W.S.* Kinetics of charge separation and $A_0 \rightarrow A_1$ electron transfer in photosystem I reaction centers. — Biochemistry, 2001, **40**, 9282—9290.
23. *Savikhin S.* The light-driven plastocyanin: ferredoxin oxidoreductase, In Photosystem I.155—175 /edited byGolbeck J. — Dordrecht, Springer, 2000. — 400 p.
24. *Kumazaki S., Ikegami I., Furusawa H., Yasuda S., Yoshihara K.* Observation of the excited state of the primary electron donor chlorophyll (P700) and the ultrafast charge separation in the spinach photosystem I reaction center. — J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 1093.
25. *Nadtochenko V.A., Semenov A. Yu., Shuvalov V.A.* Formation and decay of P680 $(P_{D1}–P_{D2})^{+}Pheo_{D1}^{-}$ radical ion pair in photosystem II core complexes. — Biochimica et Biophysica Acta (BBA). — Bioenergetics, 2014, **1837** (9), 1384.
26. *Semenov A., Shelaev I., Gostev F., Mamedov M., Shuvalov V., Sarkisov O., Nadtochenko V.* Primary steps of electron and energy transfer in photosystem I: Effect of excitation pulse wavelength. — Biochemistry, 2012, **77**, 1011.
27. *Shelaev I., Gostev F., Vishnev M., Shkuropatov I.A., Ptushenko V., Mamedov M., Sarkisov O., Nadtochenko V., Semenov A., Shuvalov V.* P. 680 (PD1PD2) and Chl(D1) as alternative electron donors in photosystem II core complexes and isolated reaction centers. — Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology, 2011, **104**, 44—50.
28. *Sun J., Hao S., Radle M., Xu W., Shelaev I., Nadtochenko V., Shuvalov V., Semenov A., Gordon H., van der Est A., GolbeckJ.H.* Evidence that histidine forms a coordination bond to the A(0A) and A(0B) chlorophylls and a second H-bond to the A(1A) and A(1B) phylloquinones in M688H(PsaA) and M668H(PsaB) variants of Synechocystis sp. PCC 6803. — Biochimica et Biophysica Acta, 2014, **1837**, 1362.
29. *Shelaev I.V., Gostev F.E., Mamedov M.D., Sarkisov O.M., Nadtochenko V.A., Shuvalov V.A., Semenov A.Y.* Femtosecond primary charge separation in synechocystiss pPCC 6803 photosystemI. — Biochimica et Biophysica Acta — Bioenergetics, 2010, **1797**, 1410.
30. *Schoenlein R. W., Peteanu L. A., Mathies R. A., Shank C.V. T*he first step in vision occurs in femtoseconds: complete blue and red spectral studies. The first step in vision: femtosecond isomerization of rhodopsin. — Science, 1991, **254**, 412.
31. *Peteanu L.A., Schoenlein R.W., Mathies R.A., Shank C .V.* The first step in vision occurs in femtoseconds: complete blue and red spectral studies. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1993, **90**, 11762.

32. *Wang Q., Schoenlein R.W., Peteanu L.A., Mathies R.A., Shank C.V.* Vibrationally coherent photochemistry in the femtosecond primary events of vision. Science, New Series, 1994, **266 (5184)**, 422.
33. *Смитиенко О.А., Мозговая М.Н., Шелаев И.В., Гостев Ф.Е., Фельдман Т.Б., Надточенко В.А., Саркисов О.М., Островский М.А.* Фемтосекундная динамика образования первичных продуктов фотопревращения зрительного пигмента родопсина. — Биохимия, 2010, **75** (1), 34.
34. *Smitienko O., Nadtochenko V., Feldman T., Balatskaya M., Shelaev I., Gostev F., Sarkisov O., Ostrovsky M.* Femtosecond laser spectroscopy of the rhodopsin photochromic reaction: a concept for ultrafast optical molecular switch creation (ultrafast reversible photoreaction of rhodopsin). — Molecules, 2014, **19(11)**, 18351.
35. *Надточенко В., Смитиенко О., Фельдман Т., Мозговая М., Шелаев И., Гостев Ф., Саркисов О., Островский М.* Роль конического пересечения в фемтосекундной динамике цис-транс-изомеризации зрительного родопсина. — Доклады Академии наук. Биохимия и биофизика 2012, **446**, 242.
36. *Мозговая М.Н., Смитиенко О.А., Шелаев И.В., Гостев Ф.Е., Фельдман Т.Б., Надточенко В.А., Саркисов О.М., Островский М.А.* Фотохромизм зрительного пигмента родопсина в фемтосекундной шкале времени: когерентное управление фотоизомеризацией хромофора ретиналя. — Доклады Академии наук, 2010, **435**(2), 1.
37. *Petrich J.W. P.C., Martin J.L.* Photophysics and reactivity of heme proteins: a femtosecond absorption study of hemoglobin, myoglobin, and protoheme. — Biochemistry,1988,**31(11)**, 4049.
38. *Alfonso-Garcia A., Mittal R., Lee E. S., Potma E.O.* Biological imaging with coherent Raman scattering microscopy: a tutorial. — Journal of Biomedical Optics, 2014, **19(7)**, 071407.
39. *Andersson-Engels S., Andersen P.E.* Selected topics in biophotonics: optical coherence tomography and biomolecular imaging with coherent raman scattering microscopy. — Journal of Biomedical Optics, 2014, **19**(7), 071408.
40. *Beeson K., Potasek M. J., Parilov E.* Optimizing experimental conditions for stimulated emission depletion microscopy in biophotonics. — Proc. SPIE 9369, Photonic Instrumentation Engineering II, 93690V (March 13, 2015); doi:10.1117/12.2079479.
41. *Choi H., Tzeranis D.S., Cha J.W., Clemenceau P., de Jong S.J.G., van Geest L.K., Moon J.H., Yannas I.V., So P.T.C.*3D-resolved fluorescence and phosphorescence lifetime imaging using temporal focusing wide-field two-photon excitation. — Optics Express, 2012,**20(24)**,26219.

42. *Lang M., Hellerer T., Stuhler J.* Technology and Applications of Ultrafast Fiber Lasers. — Photonics and Optoelectronics Meetings (Poem) 2011: Laser and Terahertz Science and Technology, 2012, 8330.
43. *Langbein W., Rocha-Mendoza I., Masia F., Di Napoli C., Pope I., Watson P., Borri P.* Differential-CARS microscopy with linearly-chirped femtosecond laser pulses. — Proc. SPIE. 7903, Multiphoton Microscopy in the Biomedical Sciences XI, 79031I. (February 10, 2011) doi: 10.1117/12.873872.
44. *Laporte P., Ramstein S., Mottin S.* Optical systems in ultrafast biophotonics. — Optical Design and Engineering, 2004, *Proc. SPIE*. 5249, Optical Design and Engineering, 490. (February 18, 2004) doi: 10.1117/12.514036.
45. *Tu H., Boppart S.A.* Coherent fiber supercontinuum for biophotonics. — Laser & Photonics Reviews, 2013, **7**(5), 628—645.
46. *Lebedev V. I., Prishivalko A. P., Dasko A.D.* Prospects for the use of lasers in modern science and technology. — Journal of Applied Spectroscopy, 1970, **12(5),** 715—718.
47. *Rybakov A.F.I., Panikarovski V.V., Kabilov N.M., Gutmakher Iu.A.* The effect of laser radiation on the teeth and soft tissues of the oral cavity. — Stomatologiia, 1967, **46(5)**, 43.
48. *Amy R.L.S.R.* Selective mitochondrial damage by a ruby laser microbeam: an electron microscopic study. — Science, 1965, **5(150)**, 756.
49. *Berns M.W., Rounds D.E., Olson R.S.* Effects of laser micro-irradiation on chromosomes. — Experimental Cell Research, 1969, **56**(2—3), 292.
50. *Ronchi P., Terjung S., Pepperkok R.* At the cutting edge: applications and perspectives of laser nanosurgery in cell biology. — Biological Chemistry, 2012, **393**(4), 235.
51. *Cui-Ping Yao Z.-X.Z.R., Huettmann G.* Laser-based gene transfection and gene therapy nanobioscience. — IEEE Transactions, 2008, **7**(2), 111.
52. *Kohli V., Elezzabi A.Y.* Prospects and developments in cell and embryo laser nanosurgery. — Wiley Interdisciplinary Reviews-Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2009, **1**(1), 11.
53. *Botchway S.W., Reynolds P., Parker A.W., O'Neill P.* Use of near infrared femtosecond lasers as sub-micron radiation microbeam for cell DNA damage and repair studies. — Mutation Research-Reviews in Mutation Research, 2010, **704**(1—3), 38.
54. *Stein B.R.H.J., Steffen A., Litfin M., Herrlich P.* UV-induced DNA damage is an intermediate step in UV-induced expression of human immunodeficiency virus type 1, collagenase, c-fos, and metallothionein. — Mol Cell Biol., 1989, **9**(11), 5169.

55. *Kielbassa C.L.R., Epe B.* Wavelength dependence of oxidative DNA damage induced by UV and visible light. — Carcinogenesis,1997, **18**(4), 811.
56. *Lehmann J.P.D., Peker S., Steinkraus V., Hoppe U.* Kinetics of DNA strand breaks and protection by antioxidants in UVA- or UVB-irradiated HaCaT keratinocytes using the single cell gel electrophoresis assay. — Mutation Research, 1998, **407**, 97.
57. *Xu C., Mertz J., Shear J.B., Webb W.W.* Multiphoton fluorescence excitation: New spectral windows for biological imaging. Proc. Natl. Acad. Sci.USA1996, **93**, 10763.
58. *Konig K., Riemann I., Fischer P., Halbhuber K.H.* Intracellular nanosurgery with near infrared femtosecond laser pulses. — Cellular and Molecular Biology, 1999, **45**(2), 195.
59. *Kohli V., Elezzabi A.Y., Acker J.P.* Cell nanosurgery using ultrashort (femtosecond) laser pulses: Applications to membrane surgery and cell isolation. — Lasers in Surgery and Medicine, 2005, **37**(3), 227.
60. *Kohli V., Acker J.P., Elezzabi A.Y.* Reversible permeabilization using high-intensity femtosecond laser pulses: Applications to biopreservation. — Biotechnology and Bioengineering, 2005, **92**(7), 889.
61. *Sarpe C., Kohler J., Winkler T., Wollenhaupt M., Baumert T.* Real-time observation of transient electron density in water irradiated with tailored femtosecond laser pulses. — New Journal of Physics, 2012, **14**,075021.
62. *Sacchi C.A.* Laser-induced electric breakdown in water. — J. Opt. Soc. Am.B, 1991,**8**, 337.
64. *Vogel A., Noack J., Huttman G., Paltauf G.* Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues. — Appl. Phys. B, 2005,**81**,1015.
65. *Koenig K., Raphael A.P., Lin L., Grice J.E., Soyer H.P., Breunig H.G., Roberts M.S., Prow T.W.* Applications of multiphoton tomographs and femtosecond laser nanoprocessing microscopes in drug delivery research. — Advanced Drug Delivery Reviews, 2011, **63**(4—5), 388.
66. *Berns M.W.* A history of laser scissors (microbeams), 3—58. — In: Laser Manipulation of Cells and Tissues / edited by M.W. Berns, K.O. Greulich — San Diego: Academic press, Methods in Cell Biology **82**, 2007. — 792 p.
67. *Nuzzo V., Maxwell I., Chung S., Mazur E., Heisterkamp A.* Subcellular surgery and nanoneurosurgery using femtosecond laser pulses.– InBiophotonics: Spectroscopy, Imaging, Sensing, and Manipulation / edited by DiBartolo B., Collins J. 2011, pp. 203—218.
68. *He H., Kong S.K., Chan K.T.* Transfection and cell fusion by femtosecond lasers. — Journal of Innovative Optical Health Sciences, 2011, **4**(2), 113.

69. *Watanabe S., Anderson R.R., Brorson S., Dalickas G., Fujimoto J.G., Flotte T.J.* Comparative studies of femtosecond to microsecond laser pulses on selective pigmented cell injury in skyn. — Photochemistry and Photobiology, 1991, **53**(6), 757.
70. *Kuetemeyer K., Baumgart J., Lubatschowski H., Heisterkamp A.* Repetition rate dependency of low-density plasma effects during femtosecond-laser-based surgery of biological tissue. — Applied Physics, B-Lasers and Optics, 2009, **97**(3), 695.
71. *Yalcin H.C., Shekhar A., Nishimura N., Rane A.A., Schaffer C.B., Butcher J.T.* Two-photon microscopy-guided femtosecond-laser photoablation of avian cardiogenesis: noninvasive creation of localized heart defects. — American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology, 2010, **299**(5), H1728.
72. *Maldonado M.J., Nieto J.C., Pinero D.P.* Advances in technologies for laser-assisted in situ keratomileusis (LASIK) surgery. — Expert Review of Medical Devices, 2008, **5**(2), 209.
73. *Gomez-Godinez V., Wu T., Sherman A.J., Lee C.S., Liaw L.-H., You Z., Yokomori K., Berns M.W.* Analysis of DNA double-strand break response and chromatin structure in mitosis using laser microirradiation. — Nucleic Acids Research, 2010, **38**(22), e202.
74. *Watanabe W., Arakawa N., Matsunaga S., Higashi T., Fukui K., Isobe K., Itoh K.* Femtosecond laser disruption of subcellular organelles in a living cell. — Optics Express, 2004, **12**(18), 4203.
75. *Shimada T., Watanabe W., Matsunaga S., Higashi T., Ishii H., Fukui K., Isobe K., Itoh K.* Intracellular disruption of mitochondria in a living HeLa cell with a 76-MHz femtosecond laser oscillator. — Optics Express, 2005, **13**(24), 9869.
76. *Nan Shen D.D., Schaffer C.B., LeDuc P., Ingber D.E.* Ablation of cytoskeletal filaments and mitochondria in cells using afemtosecond laser nanoscissor. — Mech Chem Biosyst, 2005, **2**(1), 17.
77. *HeisterkampA., Kumar S., Underwood J.M., Nickerson J.A., Ingber D.E., Mazur E.* Nanosurgery in live cells using ultrashort laser pulses. — Optical Interactions with Tissue and Cells XVI, 2005, **5695**, 230.
78. *Hosokawa Y., Ochi H., Iino T., Hiraoka A., Tanaka M.* Photoporation of biomolecules into single cells in living vertebrate embryos induced by a femtosecond laser amplifier. — Plos One, 2011, **6(**11), e27677.
79. *Wu Y.-C., Wu T.-H., Clemens D. L., Lee B.-Y., Wen X., Horwitz M. A., Teitell M. A., Chiou P.-Y.* Massively parallel delivery of large cargo into mammalian cells with light pulses. — Nature Methods, 2015,**12**(5),439.
80. *He H., Chan K.T., Kong S.K., Lee R.K.Y.* All-optical human cell fusion by a fiber femtosecond laser. — Applied Physics Letters, 2008, 93(16), 163901.

81. *Kuetemeyer K., Lucas-Hahn A., Petersen B., Niemann H., Heisterkamp A.* Femtosecond laser-induced fusion of nonadherent cells and two-cell porcine embryos. — Journal of Biomedical Optics, 2011, **16**(8), 088001.
82. *Karmenyan A.V., Shakhbazyan A.K., Sviridova-Chailakhyan T.A., Krivokharchenko A. S., Chiou A. E., Chailakhyan L.M.* Use of picosecond infrared laser for micromanipulation of early mammalian embryos. — Molecular Reproduction and Development, 2009,**76**(10), 975.
83. *Krivokharchenko A., Karmenyan A., Sarkisov O., Bader M., Chiou A., Shakhbazyan A.* Laser fusion of mouse embryonic cells and intra-embryonic fusion of blastomeres without affecting the embryo integrity. — Plos One, 2012,**7**(12), e50029.
84. *He H., Kong S.K., Chan K.T.* Transection and cell fusion by femtosecond lasers. — Journal of Innovative Optical Health Sciences, 2011, **4**(2), 113.
85. *Minai L., Yeheskely-Hayon D., Golan L., Bisker G., Dann E. J., Yelin D.* Optical Nanomanipulations of malignant cells: controlled cell damage and fusion.— Small, 2012,**8**(11), 1732.
86. *Осыченко А.А., Залесский А.Д.,.Кривохарченко А.С, Шахбазян А.К., Рябова А.В., Надточенко В.А.* Фемтосекундное лазерное слияние бластомеров эмбрионов мыши: эффективность образования бластоцист и развития эмбрионов. — Квантовая электроника, 2015, **45**(5), 498.
87. *Göppert-Mayer M.* Elementary process with two quantum jumps. — Annals of Physics, 1931, **9**, 273.
88. *Richards-Kortum R.S.-M.E.* Quantitative optical spectroscopy for tissue diagnosis. — Ann.Rev.Phys.Chem., 1996, **47**, 555.
89. *Келдыш Л.В.* Ионизация в сильном поле электромагнитной волны. — ЖЭТФ, 1965, **20**(5), 1307.
90. *Ajit P. Joglekar H.-H.L., Meyhöfer E., Mourou G., Hunt A.J.* Optics at critical intensity: Applications to nanomorphing. — PNAS, 2004, **101**(16), 5856.
91. *Sze S.M.* Physics of semiconductor devices. — N.Y.: Wiley, 1981, 832 p.
92. *Ready J.F.* Effects of high-power laser radiation. Academic Press: Orlando, 1971, 432.
93. *Eliezer S.* The interaction of high-power lasers with plasmas. Institute of Plasma Physics, IOP Publishing, 2002. — 315p.
94. *Bloembergen N.* Laser-induced electric breakdown in solids. — IEEE J Quantum Electron., 1974, **QE-10**, 375.
95. *Vogel A.N., Nahen K., Theisen D., Busch S., Parlitz U., Hammer D.X., Noojin G.D., Rockwell B.A., Birngruber R.* Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales. — Appl. Phys. B: Lasers & Optics, 1999, **68**(2), 271.

96. *Kuetemeyer, K., Rezgui R., Lubatschowski H., HeisterkampA*»Influence of laser parameters and staining on femtosecond laser-based intracellular nanosurgery. — Biomedical Optics Express, 2010, **1**(2), 587.
97. *Paltauf G.* Photomechanical processes and effects in ablation. — Chem. Rev., 2003, **103**(2), 487.
98. *Heisterkamp A., Maxwell I.Z., Mazur E., Underwood J.M., Nickerson J.A., Kumar S., Ingber D.E.* Pulse energy dependence of subcellular dissection by femtosecond laser pulses. — Optics Express, 2005, **13**(10), 3690.
99. *Lauterborn W.*, *Vogel A.* Shock wave emission by laser generated bubbles. C.F. Delale (Ed): Bubble Dynamics & Shock Waves, Heidelberg, Springer, 2013, — 67 p.
100. *Iino T., Li P.-L., Wang W.-Z., Deng J.-H., Lu Y.-C., Kao F.-J., Hosokawa Y.* Contribution of stress wave and cavitation bubble in evaluation of cell-cell adhesion by femtosecond laser-induced impulse. — Applied Physics A, Materials Science & Processing, 2014, **117**(1), 389.
101. *Toytman I., Silbergleit A., Simanovski D., Palanker D.* Multifocal laser surgery: Cutting enhancement by hydrodynamic interactions between cavitation bubbles. — Phys. Rev. E, 2010, **82**(4), 046313.
102. *Wu T.-H., Teslaa T., Kalim S., French C.T., Moghadam S., Wall R., Miller J.F., Witte O.N., Teitell M.A., Chiou P.-Y.* Photothermal Nanoblade for Large Cargo Delivery into Mammalian Cells. — Analyt. Chem., 2011, **83**(4), 1321.
103. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика (в 10 томах). Гидродинамика, т. 6. 5-е изд. — М.: Наука, 1988? — 731 с.
104. *Plesset A.P.* Bubble Dynamics and Cavitation. — Ann. Rev. Fluid Mech., 1977, **9**, 145.
105. *Brennen C.E.* Cavitation and Bubble Dynamics. — N.Y.: Oxford Univ. Press, 1995, 328.
106. *Kotaidis A.P.* Cavitation dynamics on the nanoscale. — Appl. Phys. Lett., 2005, **87**, 213102.
107. *Neumann R.B.* Self-limited growth of laser-induced vapor bubbles around single microabsorbers. — Appl. Phys. Lett., 2008, **93**, 033901.
108. *Vogel A., Linz N., Freidank S., Paltauf G.* Femtosecond-laser-induced nanocavitation in water: Implications for optical breakdown threshold and cell surgery. — Phys. Rev. Lett., 2008, **100**(3), 038102.
109. *Brujan E.-A.* Numerical investigation on the dynamics of cavitation nanobubbles. — Microfluidics and Nanofluidics, 2011, **11**(5), 511.
110. *Siems S.W., Boneberg J., Plech A.* Thermodynamics of nanosecond nanobubble formation at laser-excited metal nanoparticles. — New J. Phys., 2011, **13**, 043018.

111. *Neumann J. B.R.* Boiling nucleation on melanosomes and microbeads transiently heated by nanosecond and microsecond laser pulses. — J. Biomed.Opt., 2005, **10**, 24001.
112. *Neumann J.B.R.* Nucleation dynamics around single microabsorbers in water heated by nanosecond laser irradiation. — J. Appl. Phys., 2007, **101**, 114701.
113. *Mthunzi P., He K., Ngcobo S., Khanyile T., Warner J.H.* Graphene for improved femtosecond laser based pluripotent stem cell transfection. — J. of Biophotonics, 2014, **7**(5), 351.
114. *Kalies S., Birr T., Heinemann D., Schomaker M., Ripken T., Heisterkamp A., Meyer H.* Enhancement of extracellular molecule uptake in plasmonic laser perforation. — J. of Biophotonics, 2014,**7**(7), 474.
115. *Minai L., Yeheskely-Hayon D., Golan L., Bisker G., Dann E.J., Yelin D.* Optical nanomanipulations of malignant cells: Controlled cell damage and fusion. — Small, 2012, **8**(11), 1732.
116. *Petersen S., Barchanski A., Taylor U., Klein S., Rath D., Barcikowski S.* Penetratin-conjugated gold nanoparticles — design of cell-penetrating nanomarkers by femtosecond laser ablation. — J. Phys. Chem. C, 2011, **115**(12), 5152.
117. *Boulais E., Lachaine R., Meunier M.* Plasma mediated off-resonance plasmonic enhanced ultrafast laser-induced nanocavitation. — Nano Letters, 2012, **12**(9), 4763.
118. *Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A.* Scattering, Absorption, and emission of light by small particles. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. — 305 p.
119. *Dowgiallo A.M.* Ultrafast electron-phonon coupling in hollow gold nanospheres. — Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, **13**, 21585.
120. *Aiboushev A., Shelaev I., Kostrov A., Kanaev A., Museur L., Traore M., Sarkisov O., Nadtochenko V.* Spectral properties of the surface plasmon resonance and electron injection from gold nanoparticles to TiO_2 mesoporous film: femtosecond study. — Photochem. Photobiol. Sci., 2013,**12**, 631.
121. *Костров А.Н., Айбушев А.В., Гостев Ф.Е., Шелаев И.В., Саркисов О.М., Денисов Н.Н., Худяков Д.В., Надточенко В.А.* Фемтосекудное импульсное возбуждение колебательного волнового пакета в хлороформе. Эффект золотых наночастиц. — Химия высоких энергий, 2011, **45**(3), 250.
122. *Link M.* Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. — Int. Rev. Phys. Chem., 2000, **19**, 409—453.
123. *Boulais E., Lachaine R., Hatef A., Meunier M.* Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications. J. Photochem. Photobiol. C-Photochemistry Reviews, 2013, **17**, 26.

124. *Lukianova-Hleb E.Y., Santiago C., Wagner D.S., Hafner J.H., Lapotko D.O.* Generation and detection of plasmonic nanobubbles in zebrafish. — Nanotechnology, 2010, **21**(22), 225102.
125. *Lukianova-Hleb E.Y., Samaniego A.P., Wen J., Metelitsa L.S., Chang C.-C., Lapotko D.O.* Selective gene transfection of individual cells in vitro with plasmonic nanobubbles. — Journal of Controlled Release, 2011, **152**(2), 286.
126. *Baumgart J., Humbert L., Boulais E., Lachaine R., Lebrun J.-J., Meunier M.* Off-resonance plasmonic enhanced femtosecond laser optoporation and transfection of cancer cells. — Biomaterials, 2012, **33**(7), 2345.
127. *Volkov C.S., Zhigilei L.V.* Numerical modeling of short pulse laser interaction with Au nanoparticle surrounded by water. — Appl.Surf.Sci., 2007, **253**, 6394.
128. *Анисимов С.И., Капелиович Б.Л., Перельман Т.Л.* Электронная эмиссия с поверхности металлов под действием ультракоротких лазерных импульсов, ЖЭТФ, 1974, **66** (2), 776.
129. *Ekici O., Harrison R.K., Durr N.J., Eversole D.S., Lee M., Ben-Yakar A.* Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses.– Journal of Physics D — Applied Physics, 2008, **41**(18), 185501.
130. *Sobhan C.B., Peterson G.P.* Microscale and nanoscale heat transfer: Fundamentals and engineering applications, Boca Ralton: CRC Press, 2008. — 440 p.
131. *Ashkin A.* Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. — Phys. Rev. Lett., 1970, **24**, 156.
132. *Ashkin A., Dziedzic J.M.* Optical trapping and manipulation of virus and bacteria. — Science, 1987, **235**, 1517.
133. *Shakhov A.M., Astafiev A.A., Plutenko D.O., Sarkisov O.M., Shushin A.I., Nadtochenko V.A.* Femtosecond optical trap-assisted nanopatterning through microspheres by a single Ti: Sapphire oscillator. — J. Phys. Chem. C, 2015, **119**,12562.
134. *Плутенко Д.А., Саркисов О.М., Надточенко В.А.* Оптический захват микрочастиц из потока в вакууме. — Российские нанотехнологии, 2012, **7**, 82.
135. *van der Horst A.* High-refractive index particles in counter-propagating optical tweezers manipulation and forces. — PhD thesis, Utrecht University, 2006.
136. *Lock J.A.,Gouesbet G.* Generalized Lorenz-Mie theory and applications.– J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2009, **110**, 800.
137. *Nieminen T.A., Rubinsztein-Dunlop H., Heckenberg N.R.* Multipole expansion of strongly focused laser beams. — J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2003, **79**, 1005.
138. *Mie G.* Beiträge Zur Optik Trüber Medien, Speziell Kolloidaler Metalllösungen. — Ann. Phys. (Berlin), 1908, **330**, 377.

139. *Barton, J.P.* Internal and near-surface electromagnetic fields for a spheroidal particle with arbitrary illumination. — Appl. Opt., 1995, **34**, 5542.
140. *Kiselev A.D., Plutenko D.O.* Mie scattering of laguerre-gaussian beams: photonic nanojets and near-field optical vortices. — Phys. Rev. A. 2014, **89**, 043803.
141. *Shakhov A.M., Astafiev A.A., Plutenko D.O., Sarkisov O.M., Shushin A.I., Nadtochenko V.A.* Femtosecond optical trap-assisted nanopatterning through microspheres by a single Ti: Sapphire oscillator. — Journal of Physical Chemistry C, 2015, **119,** 12562.
142. *Shakhov A., Astafiev A., Gulin A., Nadtochenko V.* Femtosecond nanostructuring of glass with optically trapped microspheres and chemical etching. — ACS Applied Materials Interfaces (ACS) 2015, **7** (49), 27467.
143. *Шахбазян А.К., Тарантул В.З., Залесский А.Д., Рябова А.В., Лощенов В.Б. Антонов С.А., Гривенников И.А., Кривохарченко А.С., Карменян А.В., Надточенко В.А.* Получение химерных бластоцист мыши методами лазерной нанохирургии. — Онтогенез, 2013, **44**, 302.

ГЛАВА 13

ЗАРЯДОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Кожевин В.М.[1], *Явсин Д.А.*[1], *Ильющенков Д.С.*[1], *Ростовщикова Т.Н.*[2], *Локтева Е.С.*[2], *Гуревич С.А.*[1]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

[2] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Катализ наночастицами металлов — важнейшее направление в современной науке о катализе. Во многих гетерогенных катализаторах активное вещество находится на носителе в виде частиц нанометрового размера. Целый ряд крупнотоннажных процессов переработки углеводородного сырья, гидрирования и дегидрирования, не говоря уже о тонком органическом синтезе, проводится с использованием наночастиц металлов и их соединений, закрепленных на различных, преимущественно оксидных или углеродных, материалах. Повышение эффективности катализаторов, включающих наночастицы металлов, во многих процессах достигается путем изменения их размера [1—3]. Самые небольшие изменения в размере кластеров металлов в интервале от 1 до 10 нм немедленно приводят к изменению их электронных и геометрических свойств.

Свойства таких частиц резко отличны от свойств массивных металлов, с одной стороны, и изолированных атомов и малых кластеров — с другой. Электронные эффекты вызваны изменениями в расположении валентных зон и уровня Ферми. Эти изменения влияют на взаимодействие между поверхностью металла и молекулами реагентов, которые должны активироваться на этой поверхности. Геометрические эффекты объясняются зависимостью от размера частиц распределения активных центров, расположенных на вершинах, ребрах кристаллических частиц, на ступеньках кристаллических плоскостей и террасных участках и обладающих повышенной эффективностью в каталитических процессах. Чаще всего наблюдается прямой или положительный размерный эффект, при котором уменьшение размера частиц приводит к по-

вышению активности катализатора, но известны и проявления обратного (отрицательного) размерного эффекта, когда с уменьшением размера частиц активность падает. Наконец, существуют примеры, когда активность достигает максимального значения при определенном размере частиц [4].

В последнее время большой и оправданный интерес вызывает сравнение свойств стабилизированных на поверхностях различной природы единичных молекул, кластеров и наночастиц, например [5]. Действительно, установление их строения и природы взаимодействия с молекулами реагентов дает ценнейшую информацию о механизмах каталитических процессов. Однако прийти этим путем к прогнозированию свойств реальных катализаторов в общем случае, по-видимому, невозможно. Отдельная наночастица — это еще не катализатор. В реальном катализе неизбежно происходит их объединение в единую систему, включающую носитель и ансамбль каталитически активных частиц. Среднее расстояние между частицами или поверхностная плотность частиц, наряду с их собственным размером, является важным фактором, определяющим суммарную каталитическую активность системы наночастиц [2, 6, 7]. Для прогнозирования свойств такой системы необходим учет взаимодействий между всеми компонентами [8, 9]. Это в первую очередь взаимодействие наночастиц металла с материалом носителя и друг с другом.

Известны разные проявления и типы взаимодействий частиц между собой и с носителем — магнитные, электростатические, процессы массообмена и спекания и т. д. [10—12]. В данной работе основное внимание уделяется переносу заряда между компонентами катализатора. Роль такого рода взаимодействий до настоящего времени остается мало изученной. Однако, по нашему мнению, эти процессы могут играть важную, иногда определяющую роль в формировании каталитических свойств системы наночастиц.

Основанием для постановки вопроса о межчастичном переносе заряда явились результаты исследований каталитических свойств наночастиц, иммобилизованных в матрице полимера поли-пара-ксилилен [13—19]. Была обнаружена корреляция электрических и каталитических свойств наноструктур, причем в работах [18, 19] указывается, что взаимозаряжение наночастиц является причиной больших каталитических эффектов в наносистемах. Этот факт нетривиален и не находит объяснения в рамках существующих представлений о катализе отдельными наночастицами.

Для более детального исследования роли межкомпонентных взаимодействий в катализе наночастицами необходимо иметь модельную систему, в которой при широком варьировании степени заполнения поверхности или матрицы размер, форма и состав самих частиц оставались бы без изменений. Возможность проведения таких экспериментов, в которых влияние других

факторов, кроме расстояния между нанокластерами, минимально, обеспечил метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) металлов [20, 21]. Этот метод позволяет осаждать на твердые подложки монодисперсные аморфные сферические гранулы металлов нанометрового размера, которые не сливаются в более крупные образования и не теряют свои уникальные физико-химические свойства даже в многослойных плотно упакованных пленках.

13.1. Метод лазерного электродиспергирования

Метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) основан на использовании абляции металлической мишени под воздействием мощного импульсно-периодического лазера. Для нанесения наноструктурированных металлических покрытий путем лазерной абляции обычно выбирали режимы облучения мишени, позволяющие максимально эффективно переводить материал мишени в паровую фазу и формировать на подложке однородные покрытия из испаренного вещества [22]. При этом вклад сопутствующего испарению процесса выплескивания с поверхности мишени микронных и субмикронных капель металла старались уменьшить.

В используемом нами методе ЛЭД, напротив, сознательно усиливается эффект выплескивания микрокапель и одновременно создаются условия, при которых микрокапли дробятся до наночастиц. Реализация таких условий становится возможной при выборе режима облучения мишени, в котором плазма лазерного факела сохраняет температуру электронов 20—30 эВ в течение не менее 40 нс. В плазме с такой температурой жидкие капли металла заряжаются до предела Рэлея [23] и начинают делиться вследствие развития капиллярной неустойчивости.

Процесс такого деления изучен достаточно подробно [24]. Его причиной является превосходство сил кулоновского расталкивания заряженной капли над силами поверхностного натяжения. При достижении порога неустойчивости капля теряет сферическую форму и начинает делиться, порождая множество более мелких (дочерних) капель. Деление носит каскадный характер, поскольку дочерние капли также заряжаются до предела Рэлея и становятся неустойчивыми. При этом на каждой ступени каскада размер капель уменьшается приблизительно в 10 раз. Уменьшение размера капель приводит к возрастанию электрического поля на их поверхности. При размере капель в несколько нанометров электрическое поле становится близким к 10^8 В/см, вследствие чего ток полевой эмиссии электронов с их поверхности превышает поток поступающих из плазмы электронов. Соответственно, капли разряжаются, становятся устойчивыми, и их дальнейшее деление прекращается.

Таким образом, в результате деления микронных и субмикронных капель в плазме лазерного факела формируется огромное количество нанометровых частиц с узкой дисперсией размера и небольшое количество остатков материнских капель, не успевших полностью разделиться. Размер наночастиц при заданных электрофизических параметрах системы является функцией лишь природы металла. Схема формирования наноструктур методом ЛЭД представлена на рис. 13.1.

В экспериментах металлическая мишень закреплялась на вращающемся держателе, который помещался в вакуумную камеру, откачанную до давления ~10^{-6} мм рт. ст. На поверхность мишени фокусировалось излучение YAG:Nd лазера (длина волны 1.06 мкм) с длительностью импульса в диапазоне 20—40 нс, частотой повторения 30 Гц и энергией в импульсе 0.3 Дж.

Для исследования структурных и электрических свойств покрытий из наночастиц частицы наносились на плоские подложки, такие как окисленные и неокисленные пластины кремния или пластины высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Для проведения исследований каталитической активности структур частицы наносились либо на плоские подложки, либо на гранулированные носители (Сибунит, оксид алюминия и др.). При использовании гранулированных носителей носитель помещался в кювету, к дну которой для генерации колебаний на звуковой частоте прикреплялась пьезокерамическая пластина. Под действием этих колебаний происходит постоянное перемешивание гранул носителя, что обеспечивает равномерное покрытие поверхности наночастицами металла. Режимы перемешивания

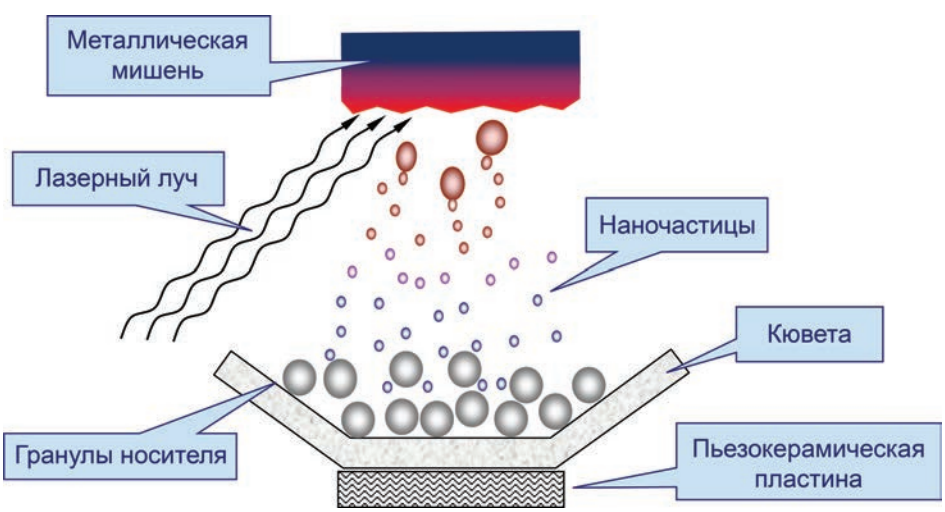


Рис. 13.1. Схема нанесения металлических наночастиц на поверхность гранул носителя, перемешиваемых на пьезокерамической пластине

подбирались в зависимости от размера гранул носителя. Методом ЛЭД были получены нанесенные катализаторы на основе наночастиц Cu, Co, Ni, Au, Ag, Pd и Pt [22, 25—30].

13.2. Структура покрытий, получаемых методом лазерного электродиспергирования

Для удобства описания структурных свойств покрытий, получаемых методом ЛЭД, результаты исследований разделены на две группы. К первой группе относятся результаты исследования пленок на основе наночастиц таких металлов, как Cu, Au и Ag, а ко второй — результаты исследования пленок на основе Ni, Pd и Pt. Принятое здесь разделение не является строгим, и отнесение какого-либо металла к определенной группе было проведено прежде всего на основании близости средних размеров наночастиц, из которых состоят эти пленки. Структурные параметры формируемых пленок исследовались с помощью различных диагностических методик, при этом наиболее информативные результаты получены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Наноструктуры меди, золота и серебра

При нанесении наночастиц меди, золота и серебра для исследования структурных свойств покрытий в качестве подложек обычно использовались пластины кремния, покрытые слоем термического окисла толщиной 0.5 мкм, при этом глубина рельефа поверхности окисла не превышала 2 нм.

Средний размер наночастиц оценивался прежде всего из анализа полученных с помощью ПЭМ микрофотографий структур с низкой поверхностной плотностью частиц. Пример такой микрофотографии, на которой показаны наночастицы меди, приведен на рис. 13.2. При продолжительности нанесения 1 мин пленка состоит из равномерно распределенных по поверхности одиночных частиц Cu диаметром около 5 нм; при этом дисперсия размера частиц не превышает 20 %. Поверхностная плотность частиц в пленке порядка 10^{12} см$^{-2}$.

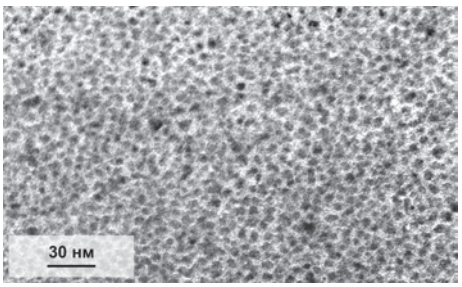


Рис. 13.2. ПЭМ микрофотография Cu структуры на поверхности подложки, установленной на расстоянии около 5 см от мишени

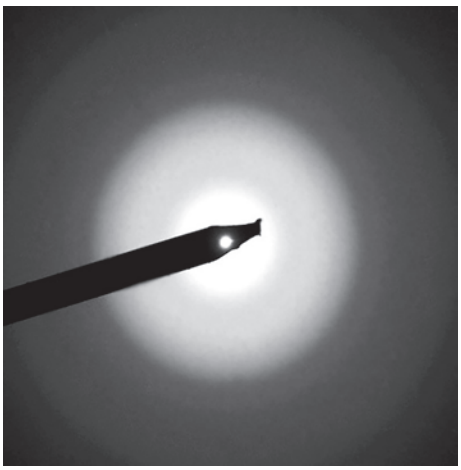


Рис. 13.3. Картина дифракции электронов на Cu наноструктуре

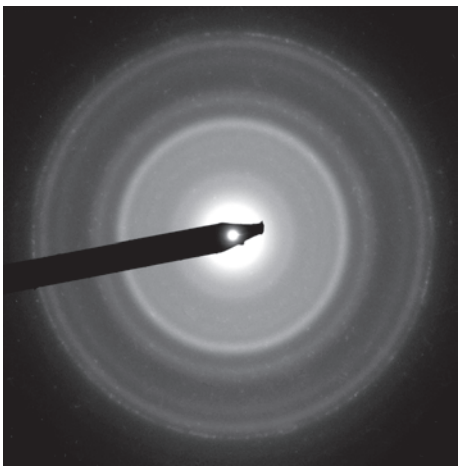


Рис. 13.4. Картина дифракции электронов на Cu наноструктуре после прогрева

Картины дифракции электронов на изготовленных структурах меди, полученные в ПЭМ, имеют вид неструктурированного гало (рис. 13.3). Из этого следует, что наночастицы меди имеют аморфную структуру. Отметим, что существование наночастиц меди в аморфном состоянии при комнатной температуре является необычным явлением. Действительно, во всех известных нам работах, в которых проводились исследования фазового состояния наночастиц меди, было обнаружено, что такие частицы, полученные с использованием различных технологий, имеют кристаллическую структуру [31].

Учитывая, что аморфные металлы метастабильны и при повышении температуры переходят в кристаллическое состояние, мы проводили исследования термической стабильности получаемых наноструктур. Было показано, что отжиг пленок меди при температуре более 150 °C приводит к кардинальному изменению картин дифракции, т. е. появляются кольца, характерные для поликристаллических структур (рис. 13.4).

Увеличение поверхностной плотности наночастиц приводит к возрастанию числа соприкасающихся частиц и к группировке частиц в ансамбли. На рис. 13.5 приведена микрофотография более плотной пленки меди, полученная с помощью ПЭМ. На фотографии изображения частиц практически не перекрываются, из чего можно заключить, что частицы расположены на подложке в один слой. Видно, что заполнение этого слоя неравномерное — наблюдается образование изолированных ансамблей (островков), состоящих из нескольких тесно соприкасающихся частиц. На рис. 13.5 присутствует также сетка зазоров, которые разделяют образовавшиеся островки. Размер этих зазоров практически постоянен по структуре и равен примерно 3 нм.

Структуры, изготовленные методом ЛЭД в вакууме, хранятся в обычных условиях на воздухе, что приводит к их частичному окислению. Содержание кислорода в структурах меди оценивалось по интенсивности линии кислорода в спектрах РФЭС. Исходя из содержания кислорода на поверхности пленки, которая экспонировалась на воздухе в течение 30 мин, в предположении сферической формы наночастиц можно получить, что толщина окисной оболочки, покрывающей частицы меди, равна в среднем 0.7 нм. Таким образом, рассматриваемые наночастицы содержат ядро из аморфной меди размером около 3.5 нм, покрытое слоем окисла толщиной 0.7 нм. Соотношение кислорода и меди сохранялась на постоянном уровне (около 16 %) в течение нескольких месяцев. Отметим, что наночастицы меди, полученные восстановлением из растворов солей, полностью окисляются на воздухе за 15—20 мин. Вероятно, аномальная устойчивость получаемых структур к окислению определяется аморфным состоянием металла наночастиц.

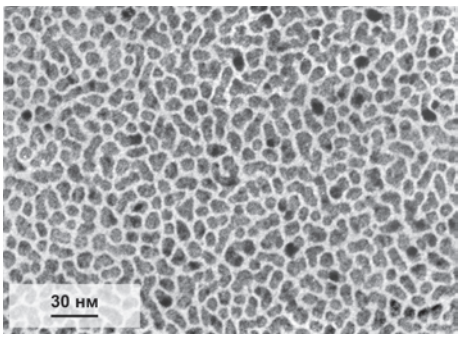


Рис. 13.5. ПЭМ микрофотография плотной Cu структуры на поверхности подложки

Измерения толщины пленок, состоящих из нескольких слоев наночастиц меди, сформированных при большем времени нанесения, проводились с помощью атомно-силового микроскопа. Как следует из рис. 13.6, толщина пленок растет линейно с увеличением времени нанесения наночастиц. Монотонный характер этой зависимости и, в частности, отсутствие «ступеньки», которую можно было бы ожидать при толщине пленки, равной размеру наночастиц (около 5 нм), объясняется как шероховатостью поверхности подложки, так и тем, что наночастицы второго слоя предпочтительно заполняют зазоры между ансамблями частиц первого слоя. Однако непосредственное наблюдение структуры много-

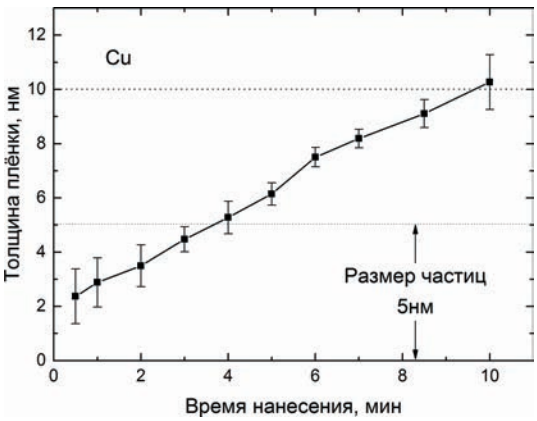


Рис. 13.6. Зависимость толщины Cu пленки от времени нанесения наноструктуры

слойных пленок методом просвечивающей электронной микроскопии малоинформативно. Некоторые косвенные данные о параметрах структуры таких пленок можно получить из результатов измерений их электрических свойств. Обсуждение электрических свойств многослойных пленок меди будет представлено ниже в разделе 13.3.

Исследования структур золота и серебра, полученных методом ЛЭД, показали, что картины дифракции электронов на этих структурах, так же как и в случае наноструктур меди, имеют вид неструктурированного гало, т. е. наноструктуры серебра и золота также состоят из аморфных наночастиц. Хотя средние размеры наночастиц меди, золота и серебра отличаются незначительно, для частиц золота характерен больший разброс по размерам [29]. Кроме того, в структурах золота и серебра тенденция к группировке наночастиц в ансамбли проявляется существенно менее явно, чем в структурах меди.

Группировка металлических частиц в ансамбли обычно приводит к коагуляции наночастиц, которая сопровождается образованием более крупных агрегатов. Соответственно, при возрастании поверхностной плотности наночастиц, синтезированных с использованием традиционных технологий, одновременно увеличивается средний размер наночастиц. Однако в структурах, формируемых методом ЛЭД, средний размер наночастиц не зависит от их поверхностной плотности, т. е. при объединении наночастиц в ансамбли не происходит их слияния. Этот эффект был подтвержден в различных экспериментах. Например, было показано, что ансамбли наночастиц меди распадаются на отдельные частицы при их заряжении пучком электронов или под воздействием иглы атомно-силового микроскопа.

Наноструктуры никеля, палладия и платины

Как и при исследовании наночастиц меди, золота и серебра, структурные характеристики пленок никеля, палладия и платины, рассматриваемые в этом пункте, устанавливались с использованием методов просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. Для определения размера наночастиц анализировались микрофотографии пленок с низкой поверхностной плотностью частиц, полученные методом ПЭМ. На рис. 13.7—13.9 представлены микрофотографии структур никеля, палладия и платины, нанесенных на по-

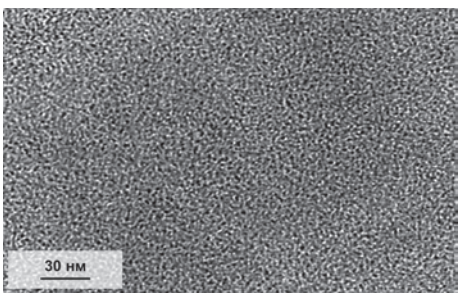


Рис. 13.7. Микрофотография структуры Ni пленки, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии

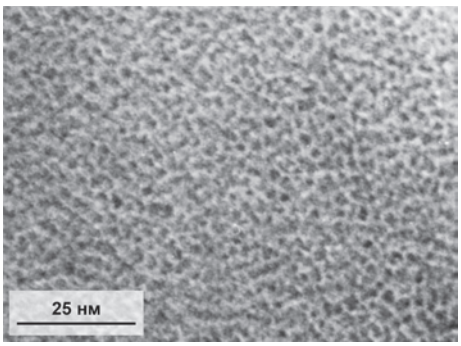


Рис. 13.8. Микрофотография структуры Pd пленки, полученная с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии

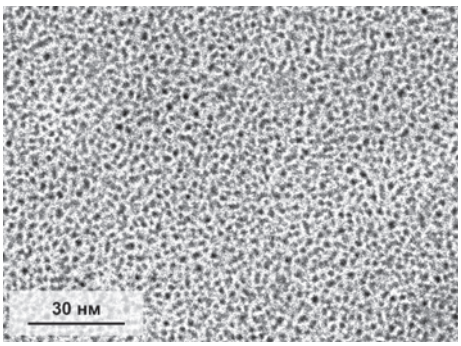


Рис. 13.9. Микрофотография структуры Pt пленки, полученная с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии

верхность термически окисленного кремния. Анализ этих изображений показывает, что средний размер наночастиц металлов этой группы существенно меньше размера частиц Cu, Au и Ag и составляет для наночастиц Ni, Pd и Pt около 2 нм.

Данные о фазовом состоянии наночастиц никеля, палладия и платины были получены из анализа картин дифракции электронов в ПЭМ. Картины дифракции электронов на структурах никеля и палладия приведены на рис. 13.10 и 13.11. Отсутствие на этих картинах колец, характерных для поликристаллических структур, указывает на аморфное состояние наночастиц. Отметим, что, как было установлено, аморфные наночастицы Ni, Pd и Pt не

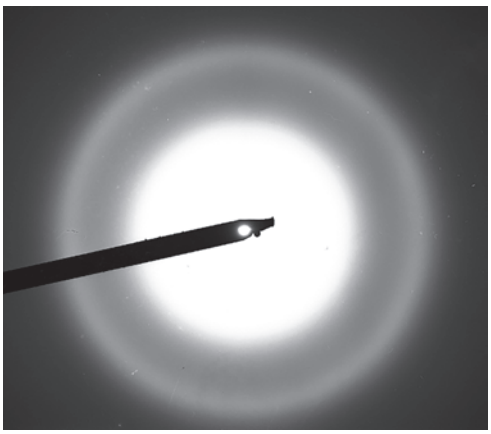


Рис.13.10. Картина дифракции электронов на Ni наноструктуре

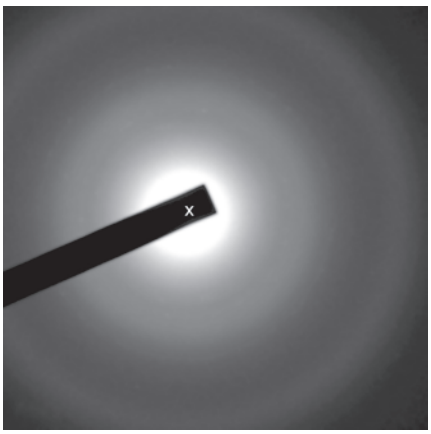


Рис. 13.11. Картина дифракции электронов на Pd наноструктуре

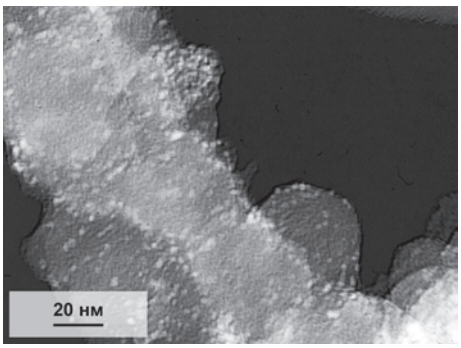


Рис. 13.12. Pt наноструктура на поверхности углеродного носителя

переходят в кристаллическое состояние даже при нагревании выше 400 °C. Из микрофотографий ПЭМ наноструктур Ni, Pd и Pt с повышенной плотностью частиц также видно, что частицы группируются в ансамбли, как и в наноструктурах Cu. В пленках Ni, Pd и Pt большинство частиц группируются в ансамбли, имеющие форму цепочек.

Форма наночастиц наиболее подробно изучалась на примере наночастиц Pt. На рис. 13.12 представлены ПЭМ микрофотографии наночастиц платины, нанесенных на поверхность углеродного носителя, имеющего форму округлых гранул с радиусом кривизны поверхности около 20—30 нм.

При использовании гранулированных носителей появляется возможность оценки формы наночастиц из анализа ПЭМ изображений, где частицы видны в различных проекциях. В рассматриваемом случае, учитывая форму углеродного носителя, можно считать проекции частиц, находящихся в центральной части углеродных гранул, видом «сверху», а проекции частиц, расположенных на краю, видом «сбоку». Сравнение этих проекций показывает, что существенного отличия формы и размеров частиц не наблюдается, откуда следует, что частицы имеют форму, близкую к сферической. Аналогичный вывод можно сделать и из анализа структуры платиновой пленки, нанесенной на край тонкого клина из оксида кремния (рис. 13.13).

Масса металла в пленках с различной плотностью нанесенных наночастиц измерялась фотометрическим методом. Результаты этих измерений находились в хорошем соответствии с расчетами, выполненными исходя из времени нанесения пленок и времени формирования одного полностью заполненного слоя частиц на поверхности подложки, которое определялось по результатам исследований в ПЭМ.

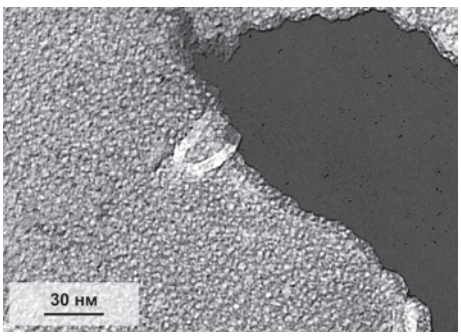


Рис. 13.13. Pt наноструктура на краю клина из SiO_2

Дополнительные данные о структуре пленок Pt были получены из анализа результатов экспериментов по адсорбции водорода. Исследова-

ния показали, что, например, у пленки, время нанесения которой в четыре раза превышает время нанесения одного слоя частиц (четырехслойная пленка), удельная площадь поверхности платины составляет 130—150 $м^2/г$. Поскольку сферические частицы платины диаметром 2 нм имеют такую же удельную поверхность, этот результат указывает на то, что коагуляция наночастиц платины незначительна, даже при их плотной упаковке в четырехслойной пленке.

Дополнительная возможность исследования структурных свойств пленок, состоящих из металлических наночастиц, основана на том, что средний размер наночастиц и их пространственная организация определяют электрические свойства пленок. Важно, что исследования электрических свойств позволяют получить информацию о структуре пленок, которая недоступна при использовании вышеупомянутых стандартных диагностических методов. В следующем разделе рассматривается корреляция структурных и электрических свойств получаемых пленок.

13.3. Электрические свойства

Электрические свойства металлических наноструктур являются предметом возрастающего интереса в течение последних десятилетий. Особенно интенсивно исследовались электрические свойства структур, состоящих из металлических наночастиц, нанесенных на поверхность диэлектрических носителей [25, 32—38]. Этот интерес был обусловлен прежде всего перспективами применения таких структур в электронике, например, для создания одноэлектронных измерительных устройств и элементов вычислительной техники [39]. Однако в последние годы наблюдается также резкое увеличение числа работ по исследованию электрических свойств структур из металлических наночастиц на проводящих носителях. Это связано с возможностью использования таких структур в качестве высокоэффективных катализаторов, а также элементов плазмоники, перспективных для создания высокоскоростных систем обработки информации [40].

Электрические свойства металлических наночастиц, нанесенных на диэлектрические подложки

Основную информацию об электрических свойствах структур, состоящих из металлических наночастиц, нанесенных на диэлектрические подложки, получают из анализа вольтамперных характеристик и температурных зависимостей проводимости. Важно отметить, что проводимость таких структур чрез-

вычайно чувствительна к поверхностной плотности наночастиц. Так, при большой плотности частиц, когда частицы соприкасаются, в структуре формируются достаточно протяженные проводящие ансамбли, благодаря чему проводимость пленок относительно велика и имеет металлический характер.

В структурах малой плотности, когда среднее расстояние между частицами сравнимо с их размерами (и при этом размеры частиц не превышают несколько нанометров), транспорт электронов определяется процессами термоактивированного туннелирования через зазоры между соседними частицами. Проводимость таких структур на много порядков меньше, чем проводимость плотных пленок. При этом в зависимости от структуры пленок проводимость может варьироваться в широких пределах, поскольку вероятность туннелирования электронов чрезвычайно чувствительна к ширине туннельных барьеров, которая определяется шириной межчастичных зазоров. Отметим, что в результате туннельного переноса электронов значительное число наночастиц в структуре может быть заряжено, однако в структурах на диэлектрических подложках переходы электронов осуществляются с сохранением равенства суммарных отрицательного и положительного зарядов. Ясно, что при этом и структура в целом остается нейтральной.

В структурах с низкой плотностью наночастиц можно пренебречь эффектами взаимной поляризации соседних частиц. Тогда доля заряженных частиц дается выражением [38]:

$$\frac{N_Z}{N} = \frac{\exp\left(-Z^2e^2/r\varepsilon kT\right)}{\sum\limits_{Z=-\infty}^{\infty} \exp\left(-Z^2e^2/r\varepsilon kT\right)}, \qquad (1)$$

где N_Z — поверхностная плотность заряженных гранул с зарядом eZ; N — плотность наночастиц; r — радиус наночастиц; k — константа Больцмана; ε и T — диэлектрическая проницаемость и температура среды. Как следует из формулы (1), отношение N_Z/N существенно зависит как от температуры, так и от диэлектрической проницаемости. Так, при $T = 300$ К и $\varepsilon \approx 1$ доля заряженных частиц мала и, для частиц с размером около 5 нм близка к 10^{-3}, причем вероятность двукратного и более заряжения частиц ничтожно мала (см. рис. 13.14, пунктирные линии). При увеличении полярности окружающей среды до величины $\varepsilon \approx 10$—20, которая характерна для ряда жидких сред, появляется большое количество двукратно и трехкратно заряженных частиц, а доля нейтральных частиц не превышает 40 %.

В наноструктурах со средней плотностью частиц существенную роль играет взаимная поляризация заряженных частиц. При этом следует учитывать

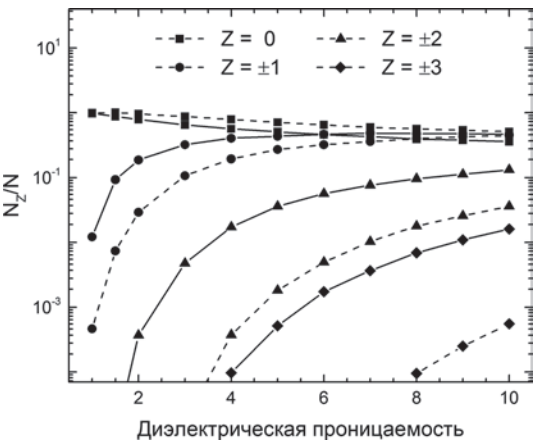


Рис. 13.14. Зависимость от диэлектрической проницаемости среды доли заряженных частиц (размером 5 нм) с кратностью заряда Z (зарядом eZ). Пунктирные линии — аналитическая модель, сплошные — численное моделирование

особенности структуры пленок, и используемые модели обычно допускают только численные решения.

Все разработанные нами модели основаны на использовании формулы для частоты туннельных переходов электронов между металлическими частицами, отделенными друг от друга диэлектрическим промежутком s [41]:

$$r = \frac{\Gamma}{\hbar}\exp(-2\chi s)\frac{\Delta}{1-e^{-\Delta/kT}} \equiv A\frac{\Delta}{1-e^{-\Delta/kT}}. \qquad (2)$$

В этой формуле $\chi \approx [2m\varphi/\hbar^2]^{1/2}$, где m — масса электрона; φ — эффективная высота диэлектрического барьера; $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π; Γ — геометрический фактор, описывающий форму частиц (для сферических частиц $\Gamma \approx 10^{-2}$ [41]); Δ — изменение электростатической энергии системы частиц, обусловленное переходом, коэффициент $A = \frac{\gamma}{\hbar}\exp(-2\chi s)$.

В наиболее простой модели описание проводимости проводилось с использованием усредненных параметров, таких как плотность зарядов на частицах, скорость диффузии заряда и скорость направленного дрейфа заряда [25]. В рамках этой модели плотность заряженных частиц и проводимость структуры определялись из условия баланса процессов генерации и рекомбинации заряженных частиц. При температуре, близкой к комнатной, частота генерации пар заряженных частиц может быть оценена как $r_g \approx AE\exp\frac{2(eU_d - E)}{kT}$, где $U_d = U_d/L$ и d — разность потенциалов между соседними частицами и расстояние между их центрами, соответственно, e — заряд электрона, U и L — разность потенциалов и расстояние между контактами, определяемые условиями проведения экспериментов по измерению ВАХ, E — работа, необходимая для переноса электрона из бесконечности на ней-

тральную частицу [23]. Для описания интенсивности генерации и интенсивности рекомбинации отрицательных и положительных зарядов на частицах использовались стандартные выражения $\Gamma_g = n_0 r_g$ и $\Gamma_r = n^2 \sigma V_{dif}$. Здесь n_0 и n — поверхностная плотность частиц и плотность заряженных частиц соответственно σ — сечение рекомбинации положительно и отрицательно заряженных частиц; $V_{dif} = d \cdot r|_{\Delta=0} = AkTd$ — диффузионная скорость перемещения заряда по поверхности структуры.

При наличии внешнего электрического поля, параллельного плоскости структуры, к диффузионной скорости добавляется дрейфовая скорость в направлении электрического поля. Эта скорость находится усреднением частот перехода электрона во внешнем поле по всем соседним частицам [23], и равна $V_{dr} = \pi A e U_d d/2$. Плотность заряженных частиц, с учетом условия баланса процессов генерации и рекомбинации заряженных частиц ($\Gamma_g = \Gamma_r$), и соотношения $\Gamma_r = n^2 \sigma (V_{dif} + V_{dr})$), равна [23]:

$$n \approx n_0 \sqrt{\frac{E}{kT + 1.5eU_d}} \exp\left(\frac{eU_d - E}{kT}\right). \tag{3}$$

Используя формулу (3), получаем выражение для плотности тока, которая равна:

$$j = 2enV_{de} \approx \frac{1}{2} A n_0 e^2 U_d d \sqrt{\frac{E}{kT + 1.5eU_d}} \exp\left(\frac{eU_d - E}{kT}\right). \tag{4}$$

Для удобства сравнения экспериментальных и теоретических вольтамперных характеристик (ВАХ) уравнение (4) можно представить в нормированном виде:

$$i \approx u \exp[\beta(u - 1)], \tag{5}$$

где $i = I/I_{\max}$, а $u = U/U_{\max}$. Здесь $I_{\max}$ — величина тока на экспериментальной кривой при максимальном напряжении $U_{\max}$; $\beta = edU_{\max}/kTL$; L — ширина зазора между контактами. Вывод формулы (5) проводился с учетом того, что при выборе экспериментальных значений $U_{\max}$ и L выполнялось ограничение $\beta < 1$.

Удобство такого описания состоит в том, что, в предположении равномерного распределения плотности тока по подложке, для нормированной плотности тока также выполняется равенство $i = j/j_{\max}$. Кроме того, все нормированные ВАХ в координатах (u,i) проходят через точки (0,0) и (1,1), при этом кривизна ВАХ зависит от единственного параметра β. В свою очередь, параметр β определяется лишь расстоянием между центрами гранул d, поскольку

значения U_{max}, L и T известны из эксперимента. Таким образом, вычисление величины d из сравнения экспериментальной и теоретической кривых позволяет оценить величину зазоров между частицами, которая, в условиях туннельной проводимости, близка к характерному размеру наночастиц.

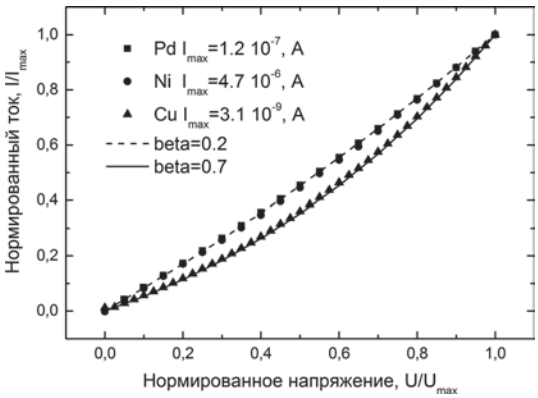


Рис. 13.15. Нормированные ВАХ наноструктур Pt, Ni и Cu и сравнение экспериментальных ВАХ медных и никелевых наноструктур с теоретическими кривыми (сплошные линии)

Измеренные нормализованные ВАХ наноструктур Pt, Ni и Cu представлены на рис. 13.15. Как видно из рисунка, из сравнения экспериментальных ВАХ Ni и Cu с теоретической зависимостью (5) следует, что для Cu наноструктур совпадение достигается при $d = 5$ нм ($\beta = 0.7$), а в случае Ni наноструктур при $d = 2.5$ нм ($\beta = 0.2$). Отметим, что размеры наночастиц меди и никеля, полученные из анализа ПЭМ микрофотографий, совпадают с размерами этих частиц, оцененными из ВАХ.

Измерения показали чрезвычайно сильную зависимость проводимости от плотности наночастиц на поверхности подложки. Так, проводимость платиновой пленки равна нулю в структурах малой плотности, а при средней плотности проводимость возрастает скачкообразно и увеличивается на 5—6 порядков при повышении поверхностной плотности наночастиц в два раза (см. рис. 13.16). При дальнейшем повышении плотности частиц проводимость меняется не столь значительно. Такое поведение связано со структурными особенностями пленок.

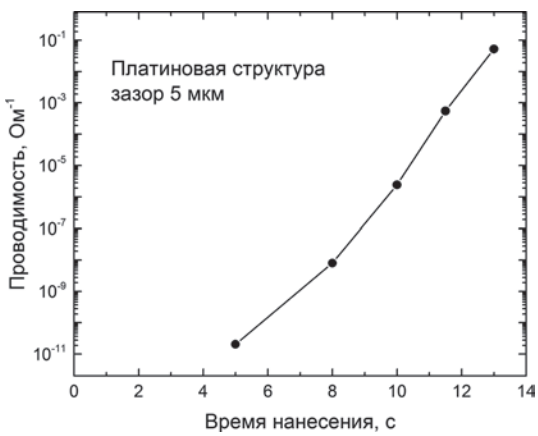


Рис. 13.16. Зависимость проводимости Pt пленок от времени нанесения (поверхностной плотности наночастиц)

В пленках с низкой плотностью наночастиц большая часть частиц или ансамблей частиц оказываются изолированными, т. е. они отделены от всех соседних частиц доста-

точно широкими зазорами. Как следует из формулы (2), вероятность туннелирования электронов через зазор шириной 3 нм является ничтожно малой. При такой (средней) ширине зазоров частицы/ансамбли частиц исключаются из процесса проводимости. Увеличение плотности частиц приводит к соединению изолированных частиц/ансамблей частиц и включению их в состав токовых путей. В области плотности частиц, соответствующей порогу перколяции, процесс включения дополнительных частиц в состав токовых путей становится лавинообразным, вследствие чего даже при незначительном увеличении плотности частиц проводимость структуры резко возрастает. Как только большая часть частиц оказывается включенной в состав токовых путей, скорость нарастания проводимости замедляется.

Отметим, что формулы (3) и (4) применимы только выше порога перколяции, когда нарастание плотности тока и проводимости структуры становится пологим. Соответственно измерения ВАХ проводились в пленках с плотностью частиц выше порога перколяции. Важно также отметить, что плотность заряженных наночастиц в структуре не изменяется скачкообразно при прохождении через порог перколяции, поскольку доля заряженных частиц слабо зависит от факта изоляции/включения ансамблей в систему токовых путей. Эти выводы были подтверждены результатами расчетов, выполненных в рамках моделей, более детально описывающих процессы токопереноса и заряжения частиц в наноструктурах.

В более строгих моделях транспорт электронов рассматривается с учетом случайного расположения частиц и эффектов их взаимной поляризации. В этих моделях переходы электронов между частицами разыгрываются с использованием процедуры Монте-Карло в соответствии с рассчитанными вероятностями таких переходов [21, 42]. На рис. 13.14 приведены результаты таких расчетов в сравнении с результатами вычислений по формуле (1). Качественно вид зависимостей для обеих моделей [21, 42] одинаков, но количественные различия велики, особенно для двукратно и трехкратно заряженных частиц. Расчеты показали также, что заряды в структуре формируются предпочтительно в виде диполей: при высокой и при низкой полярности среды соседние частицы чаще всего имеют заряды противоположного знака [29]. Это приводит к увеличению напряженности электрического поля, которое сосредоточено в зазорах между заряженными частицами. Проведенные расчеты также подтвердили вышеприведенное предположение о том, что при изменении плотности частиц в окрестности порога перколяции плотность заряженных наночастиц практически не изменяется.

Анализ динамики проводимости структур при длительном нахождении на воздухе позволил оценить их коррозионную стойкость. Связь между проводи-

мостью и окислением частиц определяется чрезвычайной чувствительностью вероятности туннелирования электронов с частицы на частицу к ширине межчастичного зазора. Окисление наночастиц приводит к формированию диэлектрической оболочки на их поверхности и, как следствие, к увеличению расстояния между металлическими ядрами частиц, что сопровождается резким уменьшением проводимости наноструктур.

Контроль динамики изменения проводимости пленок меди, находящихся на воздухе, показал, что в течение первых трех дней проводимость пленок падает на порядок вследствие формирования тонкой оболочки закиси меди на поверхности наночастиц [25] и затем стабилизируется. При проведении более длительных наблюдений было обнаружено, что период стабильного существования тонких пленок равен 5—6 месяцам. Изменение проводимости пленок Ni при нахождении их на воздухе происходит медленнее и практически прекращается через 2 месяца [29]. Еще большая устойчивость к окислению на воздухе наблюдалась у пленок Pd и Pt, проводимость которых практически не изменялась в течение всего периода измерений (около 1 года).

Отметим, что стабильность по отношению к окислению существенно различается для многослойных пленок и пленок, состоящих из одного или менее слоев наночастиц, — толстые пленки обладают гораздо большей стабильностью. Например, пленка, состоящая из трех слоев наночастиц меди толщиной 12 нм, находящаяся в нормальных условиях на воздухе, остается проводящей в течение 15 лет.

Исследования температурных зависимостей проводимости многослойных металлических пленок показали, что они характеризуются металлическим типом проводимости. При этом удельная проводимость таких пленок в 200—400 раз меньше проводимости сплошных пленок тех же металлов, что указывает на то, что пленка представляет собой пористую структуру. Этот факт можно считать косвенным подтверждением отсутствия коагуляции наночастиц, изготовленных методом ЛЭД.

Электрические свойства наноструктур, нанесенных на проводящие подложки

При нанесении металлических наночастиц на поверхность проводящего носителя появляется возможность заряжения наноструктуры за счет обмена зарядами между носителем и наночастицами. Особенность туннельного обмена электронами между наночастицей с носителем состоит в том, что вероятность туннелирования электрона определяется не только температурой среды и размерами частиц, как в случае с диэлектрическим носителем, но и разностью

работ выхода материалов носителя и наночастицы. Отметим также, что для исследования электрических свойств структур, сформированных на проводящих подложках, метод измерения проводимости неприменим из-за шунтирования тока по подложке. Наиболее часто для исследования зарядового состояния наночастиц на проводящих подложках используется метод Кельвин-зонд сканирующей микроскопии (КЗСМ).

Проводимые в последние годы исследования с использованием метода КЗСМ концентрировались на измерении контактной разницы потенциалов (КРП) носителя и металлических наночастиц, нанесенных на его поверхность [43, 44]. При проведении этих исследований для обеспечения высокого пространственного разрешения в распределении потенциала игла микроскопа должна быть установлена на минимальном расстоянии от поверхности частицы. Минимальные размеры наночастиц, для которых удавалось провести корректные измерения КРП, были порядка 10 нм. Однако при уменьшении размеров частиц измеряемая величина КРП стремилась к нулю, что объясняется, очевидно, доминированием вклада поверхности носителя. Таким образом, для измерений КРП и изучения зарядового состояния объектов малого размера, менее ~10 нм, такой подход неприменим.

Другая важная проблема, связанная с измерение КРП и зарядового состояния наночастиц на проводящих носителях, состоит в следующем. В упомянутых работах по измерению КРП [43, 44] предполагалось, что обмен электронами между носителем и частицей приводит к выравниванию их уровней Ферми. Из этого следует, что между частицей и носителем устанавливается стационарное значение контактной разности потенциалов, равное $U_{CPD} = \Delta w/e$, где $\Delta w \equiv w_{Me} - w_C$ — разность работ выхода материалов. Это предположение к какой-то мере оправдано лишь в случае, когда размеры изучаемых объектов достаточно велики, например превышают 10 нм.

Строго говоря, выравнивание положения уровней Ферми при контакте металлических наночастиц с массивной проводящей подложкой невозможно по той причине, что величина заряда, которым могут обменяться контактирующие объекты, дискретна и равна целому числу заряда электрона. Наиболее ярко это обстоятельство проявляется для частиц, размеры которых составляют несколько нанометров. Расчеты показывают, что изменение электростатической энергии (и положения уровня Ферми), возникающее при переходе одного электрона на нейтральную наночастицу размером около 2 нм (в нашем случае это наночастицы Ni, Co, Pt, Pd), близко к 0.7 эВ. Эта величина сопоставима с типичной разницей работ выхода контактирующих металлов, но не обязательно в точности равна ей.

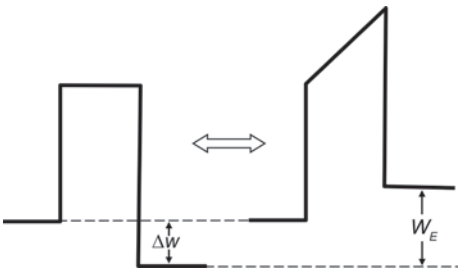


Рис. 13.17. Изменение разности уровней Ферми наночастицы и подложки при переходе одного электрона. W_{wf} — разность работ выхода материалов без учета их заряжения, W_E — электростатическая энергия однократно заряженной металлической частицы

На рис. 13.17 схематически показана ситуация, реализуемая в этом случае при Δw, находящемся в пределах от 0.1 до 0.3 эВ. Как видно из рисунка, стремление системы к выравниванию уровней Ферми приводит к флуктуации заряженных частиц между состояниями $q = 0$ и $q = e$, причем амплитуда флуктуаций потенциала, создаваемого зарядом частицы вблизи ее поверхности, сравнима со средним значением этого потенциала. Соответственно, использование метода КЗСМ в традиционном варианте для измерения распределения потенциала вблизи частиц нанометрового размера неприменимо. В связи с этим для оценки зарядового состояния наноструктур нам потребовалось перейти на другие режимы измерений.

В экспериментах, результаты которых рассматриваются ниже, метод КЗСМ был реализован в варианте, когда игла микроскопа устанавливалась на расстоянии от поверхности структуры, многократно превышающем размеры частиц и ширину межчастичных зазоров, но много меньшем характерного размера образца. При таком положении зонда измеряется усредненная величина потенциала поверхности, которая определяется средней плотностью заряда частиц.

Для проведения измерений были изготовлены образцы, в которых на одну половину поверхности пластины из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) наносилась металлическая наноструктура, другая половина поверхности оставалась свободной (рис. 13.18). Затем методом КЗСМ измерялась разница потенциалов ΔU_t в области над поверхностью чистого графита (положение 1 на рис. 13.18) и в области, покрытой наночастицами (положение 2 на рис. 13.18).

Для каждого из материалов (Ni, Pt) была приготовлена серия образцов с разной поверхностной плотностью покрытий, от 0.1 до 3 монослоев наночастиц. Кроме того, методом магнетронного распыления были изготовлены контрольные образцы, в которых на графитовую пластину наносилась сплошная металлическая пленка соответствующего металла толщиной порядка 0.1 мкм. Контрольные образцы предназначены для сравнения многослойных наноструктур со сплошными пленками.

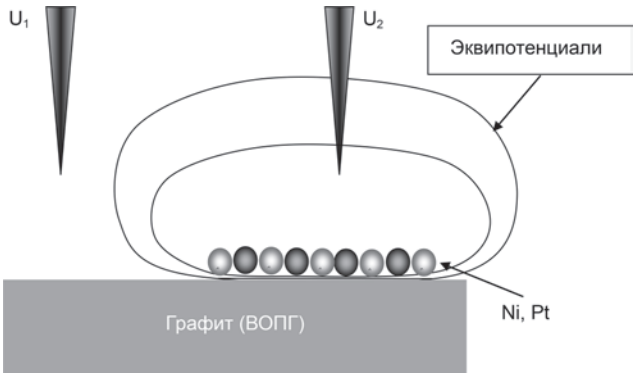


Рис. 13.18. Схематическое изображение структуры образцов и позиций иглы микроскопа при измерении потенциала. Светлые частицы — заряженные, темные — нейтральные

Из результатов измерений, представленных на рис. 13.19, следует, что величина ΔU_t существенно зависит от плотности покрытия поверхности носителя наночастицами. Количественно, плотность покрытия будем характеризовать параметром $\gamma = s_0 N/S$, где N — число наночастиц, осажденных на подложку площадью S, а s_0 — площадь, занимаемая на подложке одной наночастицей. Параметр γ описывает степень заполнения поверхности подложки наночастицами. При проведении дальнейших оценок мы считали, что $s_0 \approx 4R^2$, где R — радиус наночастицы. Для выяснения причин, определяющих особенности полученных зависимостей, рассмотрим вначале основные процессы зарядки структур в двух предельных случаях, а именно в пределе многослойных покрытий и в пределе редких структур.

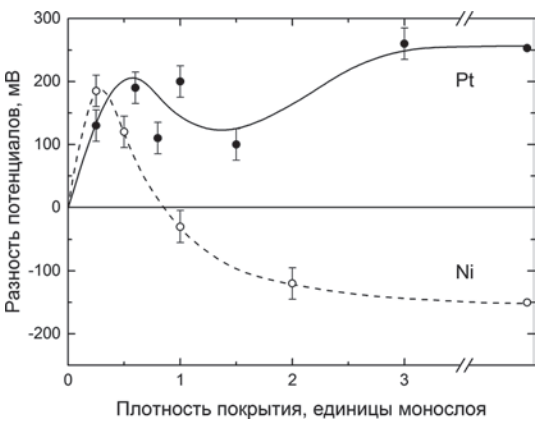


Рис. 13.19. Зависимость измеренной разности потенциалов ΔU_t от плотности покрытий для наноструктур Ni и Pt. Крайние точки справа относятся к сплошным металлическим пленкам, изготовленным методом магнетронного напыления

Как отмечалось выше, в многослойных металлических пленках контакты между наночастицами являются омическими. В этом случае заряд, возникающий за счет переноса электронов между частицами и подложкой, не локализуется на отдельных частицах, а

распределяется по поверхности структуры, что создает условия для выравнивания уровней Ферми наноструктуры и подложки. Соответственно, измеряемый потенциал многослойных пленок должен быть равен контактной разности потенциалов материалов наночастиц и подложки, т. е. $\Delta U_t = U_{CPD}$. Действительно, как следует из рис. 13.19, в многослойных структурах разность потенциалов практически не зависит от числа слоев наночастиц. Более того, эта разность потенциалов близка к контактной разности потенциалов, измеренной на контрольных образцах со сплошными пленками, что указывает на равенство работ выхода многослойных наноструктур и сплошных пленок.

В структурах с малой плотностью частиц наночастицы не контактируют друг с другом и реализуется противоположная ситуация. В этом случае электроны не обобщаются соседними наночастицами и заряд локализован на отдельных частицах. Более того, когда размер межчастичного зазора сравним с размером наночастиц или превышает его, маловероятны даже туннельные переходы электронов между частицами. В таких структурах каждая частица заряжается независимо, обмениваясь электронами только с подложкой. Как было показано выше, для наночастиц размером около 2 нм наиболее вероятными являются состояния, в которых они нейтральны или однократно заряжены, т. е. реализуется ситуация, представленная на рис. 13.14. В этом случае плотность заряженных частиц n_{ch} равна поверхностной плотности заряда.

Связь ΔU_t и n_{ch} находится в рамках достаточно простой модели, в которой заряженные наночастицы моделируются точечными зарядами, расположенными над поверхностью подложки на высоте $h/2$, где h — величина, сравнимая с размером наночастиц. Учет проводящей подложки в этой модели осуществляется за счет введения точечных зарядов изображений противоположного знака, расположенных симметрично по отношению к поверхности подложки (рис. 13.20). Суммируя вклад в потенциал всех диполей, создаваемых парами «заряд — мнимый заряд», можно показать, что разность потенциалов ΔU_t, создаваемая заряженной структурой на расстоянии, многократно превышающем среднее рас-

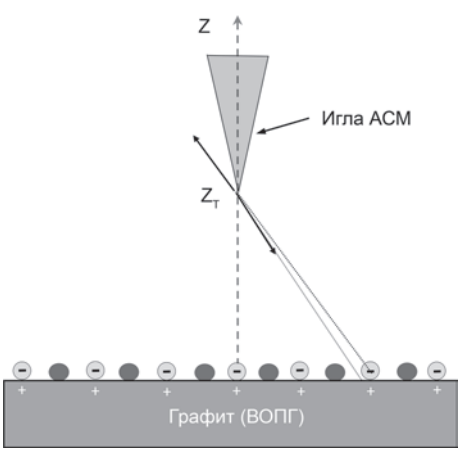


Рис. 13.20. Схематическое изображение распределения зарядов наночастиц и зарядов изображения в проводящей подложке

стояние между центрами соседних наночастиц, определяется поверхностной плотностью заряженных частиц n_{ch} и равна

$$\Delta U_t \approx \beta n_{ch}, \tag{6}$$

где $\beta = eh/2\varepsilon_0$, ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума, $h = 3R/4$. Формула (6) позволяет найти плотность заряженных частиц в редких структурах по результатам измерения ΔU_t. Для нахождения зависимости измеряемого потенциала от плотности осажденных наночастиц следует найти отношение плотностей нейтральных и заряженных частиц, которое равно отношению времен жизни отдельной частицы в этих состояниях. Это отношение, определяемое вероятностями перехода электрона с наночастицы на подложку и обратно, равно

$$\alpha \equiv \frac{n_n}{n_{ch}} \approx \frac{\Delta w}{W_E - \Delta w} \exp\left(\frac{W_E - 2\Delta w}{kT}\right) \tag{7}$$

где n_n — плотность нейтральных частиц, T — температура среды, а W_E — энергия электростатического поля, создаваемого однократно заряженной сферической частицей, лежащей на поверхности проводящей подложки. Принимая также во внимание, что $n_{ch} + n_n = n_0$, где $n_0 = N/S$, получаем, что в структурах с малой плотностью наночастиц $n_{ch} = n_0(1 + \alpha)^{-1}$. При подстановке этого выражения в (6) находится связь между разностью потенциалов ΔU_t и степенью заполнения подложки наночастицами γ, которая имеет вид

$$\Delta U_t \approx \frac{\beta n_0}{(1 + \alpha)} = \frac{\beta\gamma}{s_0(1 + \alpha)}. \tag{8}$$

При промежуточной плотности заполнения поверхности наночастицами структура состоит как из отдельных частиц, так и из ансамблей контактирующих наночастиц. Вклад отдельных наночастиц в измеряемый потенциал определяется набором заряженных наночастиц в соответствии с уравнением (8), но плотность осажденных наночастиц n_0 должна быть заменена плотностью отдельных частиц.

Таким образом, если на непроводящих подложках в системе металлических частиц заряженные частицы появляются только при достижении определенной степени заполнения и формировании ансамблей наночастиц, то на проводящих подложках, напротив, количество заряженных частиц определяется плотностью отдельных (изолированных от окружения) наночастиц. Поскольку большинство каталитических процессов чувствительно к зарядовому состоянию катализатора, степень заполнения поверхности или поверхност-

ная плотность частиц и электрическая природа подложки, наряду с собственными размерами и химическими свойствами компонентов каталитической системы, являются важными факторами управления каталитическими свойствами металлических наночастиц.

13.4. Каталитические свойства наноструктур, формируемых методом лазерного электродиспергирования

Каталитические свойства структур, формируемых методом ЛЭД, исследовались в приложении к химическим реакциям трех типов, а именно к реакциям превращений хлоруглеводородов, гидрирования ненасыщенных соединений и гидродехлорирования хлорбензола. Основной целью исследований было определение влияния типа материала наночастиц, их поверхностной плотности на носителе и типа носителя на каталитическую активность наноструктур. Также проводился анализ влияния структурных и электрических свойств наноструктурированных пленок на эффективность каталитических превращений.

Катализ превращений хлоруглеводородов наночастицами Cu и Ni

В качестве тестовых реакций для катализаторов на основе меди и никеля были выбраны следующие реакции превращения хлоруглеводородов [21, 27—30]:

аллильная изомеризация 3,4-дихлорбутена-1 в транс-1,4-дихлорбутен-2:

$$CH_2Cl — CHCl — CH = CH_2 \rightleftarrows CH_2ClCH = CHCH_2Cl; \qquad (I)$$

присоединение четыреххлористого углерода по двойной связи (на примере октена-1):

$$CCl_4 + CH_3(CH_2)_5CH = CH_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_5CHCl — CH_2(CCl_3); \qquad (II)$$

совместный метатезис связей C — H и C — Cl в алканах и четыреххлористом углероде:

$$RH + CCl_3 \rightarrow RCl + CHCl_3, \qquad (III)$$

где R — алкил, например $C_{10}H_{21}$.

Активные ион-радикальные или радикальные интермедиаты этих процессов образуются при переносе электрона от частицы катализатора на реагент:

$$M_n + RCl \rightarrow M_n^+ + RCl^{\bullet} \rightarrow M_n^+(Cl^-) + R^{\bullet}.$$

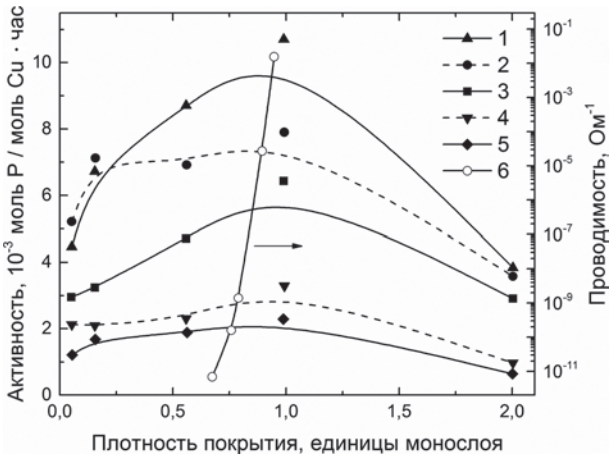


Рис. 13.21. Приведенная каталитическая активность структур Cu/SiO_2 (левая ось ординат) в зависимости от плотности покрытия поверхности носителя наночастицами Cu в реакциях: 1) $CCl_4 + C_8H_{16}$, 150 °C, $\varepsilon = 10$; 2) $CCl_4 + C_8H_{16}$, 130 °C, $\varepsilon = 10$; 3) изомеризации дихлорбутена, 110 °C, $\varepsilon = 10$; 4) $CCl_4 + C_8H_{16}$, 130 °C, $\varepsilon = 2$; 5) $CCl_4 + C_{10}H_{22}$, 130 °C, $\varepsilon = 2$. Кривая 6 (правая ось ординат) — проводимость пленок в зависимости от плотности покрытия

Учитывая, что вероятность переноса электрона с частицы на молекулу чувствительна к заряду частиц, разумно предположить, что эта ключевая стадия катализа существенно зависит от зарядового состояния структур.

Наноструктуры Cu и Ni осаждали методом ЛЭД на кремниевые подложки двух типов — с толстым (0,5 мкм) слоем термического окисла на поверхности (диэлектрические), или неокисленные, и с тонким слоем естественного окисла на поверхности (проводящие).

Рассмотрим сначала случай подложек из термически окисленного кремния. На рис. 13.21 показаны результаты измерений приведенной к количеству металла каталитической активности частиц меди на таких подложках в реакциях (I—III) в зависимости от поверхностной плотности частиц. Несмотря на различие процессов, полученные зависимости аналогичны, при этом максимум каталитической активности достигается примерно при одной и той же плотности частиц. Максимум активности тем выше, чем выше температура и диэлектрическая проницаемость среды. Важно также, что максимум активности наблюдается при значениях поверхностной плотности частиц, соответствующей порогу перколяции.

Эффект совпадения максимума приведенной каталитической активности структуры с порогом перколяции впервые обсуждался в работах [13—19].

Важным является также факт чувствительности каталитической активности структур к изменению полярности среды (рис. 13.21). Этот факт свидетельствует об участии заряженных форм катализатора в ключевых стадиях реакции, поскольку обычно скорость процессов с участием радикальных частиц под действием традиционных катализаторов очень слабо зависит от полярности среды [32]. При объяснении полученных зависимостей можно исключить из рассмотрения эффекты разброса размера и формы частиц, поскольку нанесенные методом ЛЭД аморфные металлические частицы имеют сферическую форму и дисперсия их размеров мала.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу того, что электрические и каталитические свойства структур сильно связаны. Этот факт подтверждается также результатами расчетов зарядового состояния системы наночастиц, проведенных с использованием рассмотренных в разделе 13.3 моделей, которые показали, что число заряженных частиц максимально на пороге перколяции и что увеличение полярности реагента приводит как к росту числа заряженных частиц, так и к увеличению кратности их заряда. Эти результаты позволяют объяснить экспериментальные данные по зависимости приведенной каталитической активности от плотности наночастиц и полярности среды [21, 27, 30].

Другая особенность каталитических свойств наночастиц, полученных методом ЛЭД, заключается в том, что их активность мало зависит от природы металла. Если обычные нанесенные катализаторы на основе никеля гораздо менее активны, чем медные в реакции (II), то для наночастиц Ni и Cu, осажденных методом ЛЭД, характерны близкие активности и необычно низкие эффективные энергии активации около 50 кДж/моль [29]. Понижение активационного барьера на несколько десятков кДж/моль по сравнению с другими типами катализаторов [33] также может быть связано с участием в катализе высокоактивных заряженных (в данном случае — отрицательно заряженных) частиц.

Переход к проводящим подложкам ведет к снижению роли межчастичного переноса заряда, но становится возможным проявление эффектов, обусловленных переносом заряда между наночастицами и подложкой. При переходе к проводящим носителям изменяется также характер зависимости каталитической активности от степени заполнения поверхности носителя. Так, в катализе реакции (I) в условиях, аналогичных тем, что использовались в случае подложек из термически окисленного кремния, для наночастиц меди и никеля, нанесенных на неокисленный кремний, обнаружено только монотонное возрастание удельной активности при уменьшении степени заполнения по-

верхности наночастицами. В этом случае отсутствовали максимумы активности, типичные для катализаторов на диэлектрических подложках [28].

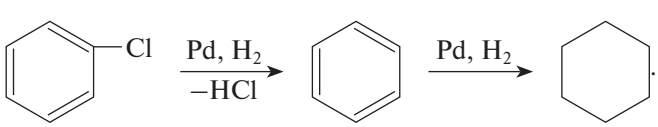
Отметим, что различие подложек из термически окисленного и «неокисленного» кремния состоит только в толщине окисного слоя на поверхности. В случае термически окисленной подложки толщина оксида кремния равна 0.5 мкм, а в «неокисленном» кремнии толщина естественного окисла на поверхности составляет около 1 нм. Было высказано предположение, что наблюдаемые качественные различия в характере зависимостей каталитической активности связаны с дополнительной возможностью заряжения наночастиц неокисленного кремния, обусловленной туннельными переходами электронов через тонкий слой естественного окисла на поверхности.

В подтверждение образования заряженных состояний частиц на подложках из неокисленного кремния можно привести также следующие результаты. В реакции присоединения четыреххлористого углерода (II) активность наночастиц Ni, нанесенных на кремниевые подложки *n*-типа проводимости (легированные фосфором), оказалась почти в два раза выше, чем на подложках *p*-типа (легированных бором). Причиной этого является, вероятно, тот факт, что частицы никеля, нанесенные на кремний *n*-типа, в силу разницы работ выхода между этими материалами заряжаются отрицательно [31]. Появление отрицательно заряженных частиц благоприятно для осуществления переноса электрона на молекулу четыреххлористого углерода в ключевой стадии реакции (II).

Гидрирование и гидродехлорирование в присутствии наночастиц Ni, Au и Pd

Процессы гидрирования и гидрогенолиза — традиционные модельные реакции для изучения размерных эффектов в катализе наночастицами [1—3]. Оказалось, что в этих процессах также проявляются зарядовые эффекты, обусловленные переносом зарядов между частицами или между частицами и проводящим носителем. Такая специфика каталитического поведения наночастиц, осажденных методом ЛЭД, обнаружена в реакциях гидрирования нонена-1 (реакция IV) и гидродехлорировании хлорбензола (реакция V) [26, 27]:

$$C_9H_{18} + H_2 \rightarrow C_9H_{20}, \qquad \text{(IV)}$$



(V)

В реакции гидрирования нонена-1 изготовленные методом ЛЭД структуры из наночастиц Ni, осажденных на термически окисленный и неокисленный кремний, были активны даже при комнатной температуре.

Отметим также, что в данном процессе, в отличие от рассмотренных ранее реакций хлоруглеводородов, наиболее активные катализаторы получены при нанесении наночастиц никеля на неокисленную кремниевую подложку (рис. 13.22), причем с уменьшением времени нанесения, т. е. степени заполнения поверхности, активность увеличивается и во много раз превышает активность пленок, осажденных на термически окисленный кремний, а также нанесенных Pd- и Pt-катализаторов [30].

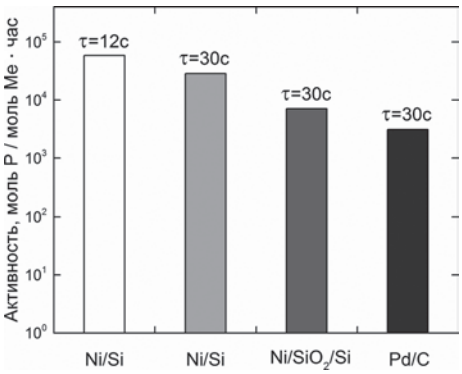


Рис. 13.22. Сравнение каталитической активности пленок Ni, осажденных на SiO_2/Si и Si с разным временем нанесения τ, и коммерческого нанесенного катализатора Pd/C фирмы Nippon в гидрировании нонена-1 при 20 °C и давлении водорода 40 бар

В то же время нанесенные никелевые катализаторы, получаемые традиционными способами, вообще не активны в реакции (IV) при комнатной температуре. Наблюдаемые различия каталитического поведения образцов обусловлены, скорее всего, особенностями взаимодействий частиц друг с другом или с подложкой. На основании результатов моделирования зарядового состояния нанесенных частиц и полученных экспериментальных данных следует ожидать, что наночастицы никеля, осажденные на кремний *p*-типа, будут заряжены положительно. Это может быть причиной необычно высокой активности таких катализаторов.

Каталитическое гидродехлорирование — единственный по-настоящему экологически безопасный способ переработки токсичных полихлорорганических техногенных отходов [45—48]. Этот процесс не нашел пока широкого применения только в силу большого расхода драгоценного металла и низкой стабильности катализаторов. Исследование свойств катализаторов, сформированных методом ЛЭД, направлено на поиск новых высокоэффективных и стабильных катализаторов гидродехлорирования для решения этих проблем.

Исследования процесса каталитического гидродехлорирования хлорбензола (реакция V) проводились с использованием катализаторов на основе наночастиц Pd, Ni, Au, нанесенных на диэлектрические (окисленный кремний,

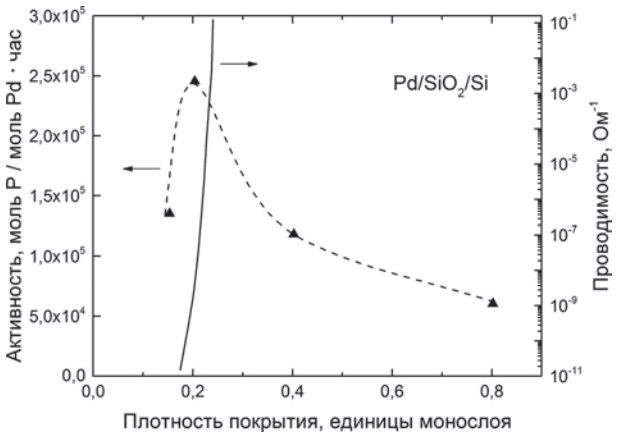


Рис. 13.23. Зависимость приведенной каталитической активности наночастиц Pd на термически окисленном кремнии в гидродехлорировании хлорбензола (проточная система с неподвижным слоем катализатора, в атмосфере водорода при 150 °C) от плотности покрытия поверхности носителя наночастицами (пунктирная кривая). Зависимость проводимости пленок от плотности покрытия (сплошная кривая)

Al_2O_3) и проводящие (C) носители. На рис. 13.23 представлены данные по приведенной каталитической активности наночастиц палладия, нанесенных на пластины термически окисленного кремния.

Видно, что, как и в случае других реакций хлоруглеводородов, зависимость каталитической активности от степени заполнения поверхности имеет экстремальный характер, при этом выбор оптимальной степени заполнения поверхности, наблюдающейся при значениях поверхностной плотности частиц, соответствующей порогу перколяции, позволяет достичь огромного выигрыша в активности по сравнению с традиционным нанесенным катализатором.

Отметим также, что для наиболее активного катализатора оптимального состава основным продуктом гидрирования является циклогексан [49], в то время как на менее активных катализаторах преобладающим или даже единственным продуктом является бензол. Катализаторы сохраняют высокую активность в течение длительного времени. Этот факт очень важен, так как стабильность работы катализатора — ключевая и трудно разрешимая проблема в газофазном гидродехлорировании.

В гидродехлорировании сходные экстремальные зависимости каталитической активности от степени заполнения поверхности обнаружены для наночастиц Ni и Au, нанесенных на оксидный носитель γ-Al_2O_3 (рис. 13.24). Важно отметить, что во всех реакциях хлоруглеводородов при нанесении актив-

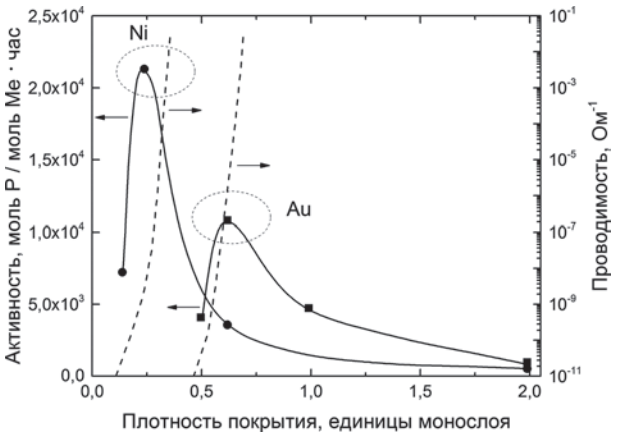


Рис. 13.24. Зависимости приведенной каталитической активности в гидродехлорировании хлорбензола при 250 °C (сплошные кривые) и проводимости пленок (пунктирные кривые) от плотности покрытия поверхности носителя наночастицами в структурах Ni/Al_2O_3 и Au/Al_2O_3

ного металла на диэлектрические носители оптимальная степень заполнения поверхности существенно ниже монослойного покрытия и соответствует значению, при котором резко возрастает проводимость нанесенной пленки, т. е. в точке достижения порога перколяции.

Также важно, что поверхностная плотность частиц, при которой наблюдается порог перколяции, определяется размером частиц. На это указывают результаты как экспериментальных, так и теоретических исследований. Причиной появления такой зависимости является тот факт, что туннельное протекание тока реализуется, когда средняя ширина межчастичных зазоров в токовой цепочке (h_{gap}) становится меньше 1.5 нм. Учитывая, что в редких структурах степень заполнения носителя γ с хорошей точностью оценивается из соотношения $\gamma \approx (1 + h_{gap}/d)^{-2}$, где d — средний диаметр частиц, получаем связь степени заполнения носителя, соответствующей порогу протекания тока, с размером наночастиц.

Таким образом, на основании совокупности данных по широкому кругу процессов на наночастицах разных металлов, осажденных методом ЛЭД на непроводящие оксидные носители, можно говорить об общности этого явления — усилении каталитической способности наночастиц при промежуточной плотности покрытия, связанной, скорее всего, с формированием ансамблей близко расположенных частиц и появлением на поверхности заряженных частиц [49—51]. Вследствие этого не только приведенная каталитическая активность, отнесенная к количеству металла в образце, достигает высоких значений при оптимальной степени заполнения поверхности, но даже вели-

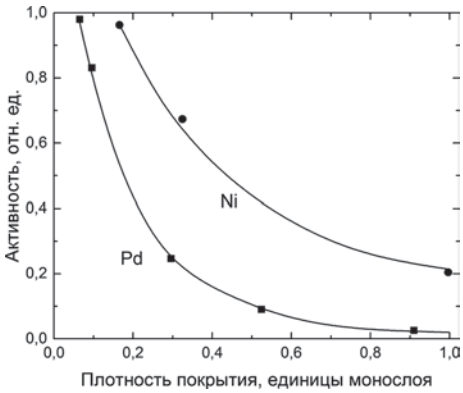


Рис. 13.25. Зависимость приведенной каталитической активности структур Pd/C и Ni/C в гидродехлорировании хлорбензола при 200 °C от плотности покрытия поверхности носителя наночастицами Pd и Ni

чина конверсии хлорбензола повышается при уменьшении содержания металла и становится сравнимой с традиционными нанесенными катализаторами со значительно большим содержанием металла [27, 52].

Наночастицы Pd и Ni, осажденные на проводящие углеродные носители (сибунит) при неполных степенях заполнения поверхности (содержание металла 10^{-3} вес.% и ниже), чрезвычайно активны в гидродехлорировании хлорбензола при температурах 150—350 °C [52—54]. Так, на частицах Pd конверсия хлорбензола достигает 90 % при степени заполнения около 0.5 монослоя и перестает зависеть от содержания металла при меньшей плотности частиц. Приведенная к количеству металла величина каталитической активности при 200 °C (TOF, моль хлорбензола/моль Pd · ч) при уменьшении степени заполнения подложки наночастицами достигает огромного значения $1.3 \cdot 10^6$. Высокая эффективность катализаторов сохраняется при уменьшении степени заполнения поверхности до 0.1 монослоя частиц.

Сходные зависимости получены для наночастиц никеля, осажденных на сибунит. Хотя по активности образцы Ni/C уступают образцам Pd/C, но, как и в случае оксидных носителей, они значительно превосходят приготовленные традиционными методами никель-содержащие катализаторы на углеродных носителях, в том числе на ультрадисперсном алмазе (УДА). Активность катализаторов Ni/C, изготовленных методом ЛЭД, с содержанием металла около 10^{-3} мас.% (плотность покрытия около 0.2 монослоя) составляет $4 \cdot 10^4$ моль ХБ/мольNi · ч при 200 °C.

Сравнение зависимостей каталитических активностей наночастиц Pd и Ni на углеродном носителе в гидродехлорировании хлорбензола от плотности покрытия приведено на рис 13.25. Для удобства сравнения представленные на рисунке зависимости каталитических активностей нормированы на их максимальные значения. Как видно из рисунка, каталитические активности обоих материалов монотонно возрастают при уменьшении степени заполнения поверхности носителя наночастицами.

Суммируя данные по каталитической активности наночастиц разных металлов, нанесенных на проводящие подложки, в разных реакциях, следует отметить, что во всех исследованных случаях каталитическая активность наночастиц монотонно возрастает при уменьшении степени заполнения поверхности носителя наночастицами.

Обнаруженные зависимости каталитической активности наноструктур, формируемых методом ЛЭД, от степени заполнения подложки могут быть объяснены появлением заряженных наночастиц как в случае диэлектрических, так и в случае проводящих подложек. Следует ожидать, что на эффективность каталитических преобразований влияет не только наличие заряда наночастиц, который может переноситься на молекулы реагента, но и электрические поля, возникающие вблизи заряженных частиц, в зазорах между соседними заряженными наночастицами или в зазорах между наночастицами и проводящим носителем. То есть каталитическая активность структур будет зависеть как от количества заряженных частиц, так и от характеристик зазоров. Эти параметры структур взаимосвязаны и зависят от плотности заполнения наночастицами поверхности носителя.

Как отмечалось в разделе 13.3, в структурах, нанесенных на диэлектрический носитель, увеличение плотности частиц приводит к возрастанию доли заряженных частиц, а величина заряда частиц, как правило, равна заряду одного электрона. Увеличение плотности наночастиц сопровождается ростом числа пар заряженных частиц с малой шириной межчастичного зазора. Оценки показывают, что в структурах, состоящих из наночастиц размером около 2 нм, при степени заполнения поверхности 0.25, т. е. на пороге перколяции, доля заряженных частиц максимальна. При этом расчеты, результаты которых представлены на рис. 13.26, показывают, что напряженность электрического поля в зазорах между заряженными частицами с таким размером превосходит 10^7 В/см. Такие поля могут оказывать существенное влияние на ход каталитических процессов.

При дальнейшем повышении степени заполнения носителя появляются пары частиц, контактирующих друг с другом, причем, как показано в разделе 13.2, контакт между такими частицами является омическим. Соответственно, рост числа пар заряженных частиц начинает замедляться. Наконец, в плотных структурах большинство частиц находится в контакте, при этом число пар заряженных частиц (число зазоров между ними) становится малым. Таким образом, как зарядовые, так и полевые эффекты наиболее значимы в области плотности частиц, соответствующей порогу перколяции. Это, по нашему мнению, объясняет наличие экстремума, наблюдаемого на зависимости каталитической активности от плотности частиц в случае диэлектрической подложки.

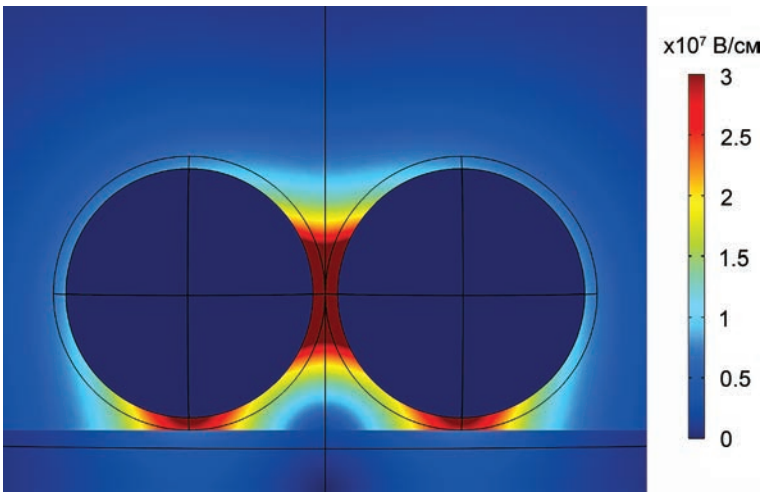


Рис. 13.26. Распределение электрического поля вблизи двух однократно заряженных наночастиц с зарядами противоположного знака

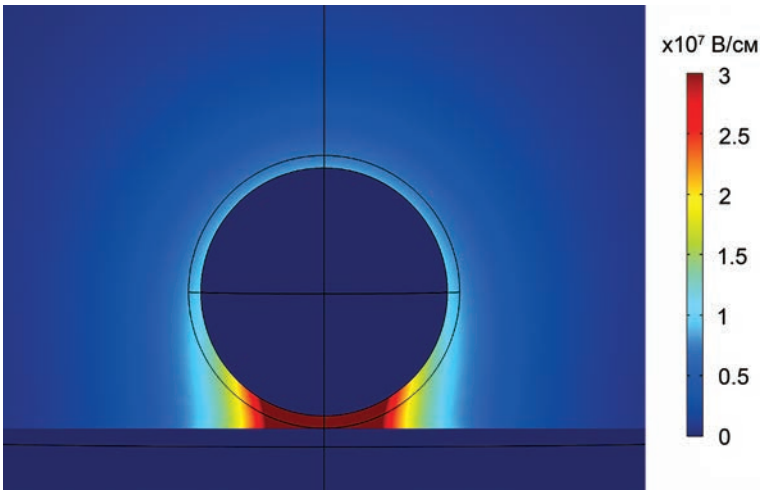


Рис. 13.27. Распределение электрического поля вблизи заряженной наночастицы, лежащей на металлической подложке

Как отмечалось выше, в структурах на проводящем носителе зарядка наночастиц происходит в основном вследствие обмена электронами между наночастицами и носителем. Расчеты распределения электрического поля показывают, что в зазоре между наночастицей размером 2 нм, заряженной одним электроном, и поверхностью проводящего носителя напряженность электрического поля достигает нескольких единиц на 10^7 В/см (рис. 13.27).

Однако наличие близких соседних частиц приводит к снижению напряженности электрического поля в окрестности частицы, т. е. максимальные поля возникают в окрестности наночастиц в структурах малой плотности. В структурах промежуточной плотности напряженность поля снижается в несколько раз из-за эффектов взаимной поляризации частиц. Поэтому можно ожидать, что промотирующее влияние электрических полей на каталитический процесс могут оказывать главным образом отдельные (не имеющие близких соседей) наночастицы. Другими словами, максимальной каталитической активностью будут обладать структуры с минимальной плотностью частиц.

Долю отдельных частиц в наноструктуре δ_0 можно вычислить, используя выражение:

$$\delta_0 = \exp\left\{\xi\frac{1-10}{(1-\xi)^2}\cdot\frac{1}{2}\right\}, \qquad (9)$$

где ξ — доля площади поверхности, занятой частицами. При выводе формулы (9) отдельной считалась частица, у которой величина зазора со всеми остальными частицами больше, чем ее радиус [55]. Отметим, что в структурах малой плотности параметр ξ равен, в то время как в плотных структурах эти параметры отличаются из-за возможности формирования второго и третьего слоев наночастиц в процессе их осаждения. Учитывая, что параметр ξ может быть записан в виде $\xi = 1 - \exp(-\gamma)$, доля отдельных наночастиц может быть представлена как функция параметра γ.

Сравнение зависимостей удельной каталитической активности наноструктур Pd и доли отдельных наночастиц в этих структурах от степени заполнения поверхности носителя для реакции гидродехлорирования хлорбензола приведено на рис. 13.28. Нетрудно видеть, что зависимости каталитической активности и доли отдельных частиц от степени заполнения поверхности хорошо коррелируют.

Таким образом, зависимости каталитической активности от степени заполнения подложки γ для наноструктур, нанесенных на диэлектрические и проводящие подложки, оказываются принципиально разными. Так, активность структур на диэлектрических подложках коррелирует с поверхностной плотностью пар заряженных частиц, в зазорах между которыми генерируется интенсивное электрическое поле, в то время как активность структур на проводящем носителе пропорциональна поверхностной плотности отдельных частиц. Эти закономерности могут быть обобщены, если рассмотреть зависимость каталитической активности от параметра n_{int}, который равен поверх-

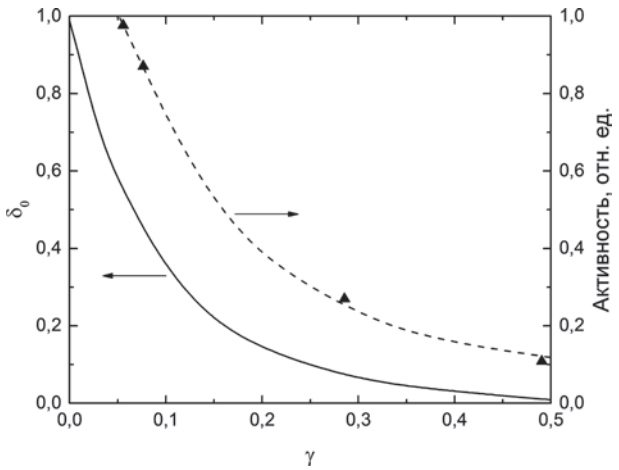


Рис. 13.28. Сравнение зависимостей приведенной каталитической активности наночастиц Pd, нанесенных на углеродный носитель, в гидродехлорировании хлорбензола при 200 °C (пунктирная кривая) и доли отдельных частиц в этих наноструктурах (сплошная кривая) от степени заполнения поверхности носителя наночастицами

ностной плотности зазоров между частицами или между частицами и проводящим носителем, в которых генерируется интенсивное электрическое поле.

В случае наноструктур на диэлектрическом носителе этот параметр равен поверхностной плотности пар заряженных частиц, в зазорах между которыми генерируется интенсивное электрическое поле, а для структур на проводящем носителе он равен поверхностной плотности отдельных частиц. Соответственно, полученные результаты указывают на то, что независимо от типа носителя каталитическая активность коррелирует с параметром n_{int}. Обнаруженный факт корреляции каталитической активности с параметром n_{int} для любого типа носителя, широкого круга реакций и используемого металла катализатора является свидетельством универсального характера зарядовых эффектов, промотирующих каталитическую активность. Учет этих эффектов, наряду с подбором состава компонентов каталитической системы, собственного размера частиц, структуры поверхности и другими факторами, необходим для прогнозирования свойств наноструктурированных катализаторов.

Заключение

Сравнительный анализ структурных, электрических и каталитических свойств наноструктурированных пленок различных металлов, изготовленных методом ЛЭД, выявил наличие сильной корреляции каталитической актив-

ности формируемых пленок с поверхностной плотностью зазоров между частицами или между частицами и проводящим носителем, в которых может генерироваться интенсивное электрическое поле. Обнаружено, что сильная корреляции каталитической активности и структурных свойств формируемых пленок, которые состоят из частиц сферической формы с узкой дисперсией размеров, определяется одним этим параметром для широкого круга реакций и металлов при любом типе носителя. Этот факт позволяет предположить наличие универсального эффекта, повышающего эффективность нанокатализа.

Учитывая, что размер зазоров между металлическими нанообъектами, поверхностная плотность которых определяет обнаруженную корреляцию, близок к размеру молекул, мы предполагаем, что подобный эффект связан с поляризационным взаимодействием молекул со стенками этих зазоров. Проведение согласованных теоретических и экспериментальных исследований, направленных на выяснение особенностей этого взаимодействия, позволит выбрать оптимальные параметры наноструктур, необходимые для проявления указанных эффектов. Эффективность такого подхода демонстрируется результатами проведенных экспериментов, из которых следует, что промотирующее влияние зарядовых эффектов при оптимальной степени заполнения поверхности частицами размером несколько нанометров может, в дополнение к известным размерным эффектам, усилить каталитическую активность наноструктур на два-три порядка.

Авторы

Кожевин Владимир Михайлович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Область научных интересов: моделирование процессов формирования металлических наноструктур, электрические и каталитические свойства наноструктур.

Явсин Денис Алексеевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Область научных интересов: металлические и полупроводниковые наноструктуры, формирование наноструктур.

Ильющенков Дмитрий Сергеевич, к.ф.-м.н., научный сотрудник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Область научных интересов: моделирование электрических и каталитических свойств наноструктур.

Ростовщикова Татьяна Николаевна, д.х.н., ведущий научный сотрудник, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет. Область научных интересов: структурно-размерные эффекты в катализе наночастицами металлов.

Локтева Екатерина Сергеевна, д.х.н., ведущий научный сотрудник, доцент., МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет. Область научных ин-

тересов: гетерогенный катализ, «зеленая» химия, механизмы каталитических процессов.

Гуревич Сергей Александрович, д.ф.-м.н., зав. лаб. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. Область научных интересов: металлические и полупроводниковые наноструктуры, электрические и оптические свойства, гетерогенный катализ.

Литература

1. *Gross E., Somorjai G.A.* Molecular catalysis science: Nanoparticle synthesis and instrument development for studies under reaction conditions — Journal of Catalysis, 2015, **328**, 91–101.
2. *Cuenya B.R.* Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state — Solid Films, 2010, **518**,3127.
3. *Witham C.A., Huang W.Y., Tsung C.K., Kuhn J.N., Somorjai G.A., Toste F.D.* Converting homogeneous to heterogeneous in electrophilic catalysis using monodisperse metal nanoparticles — Nat. Chem., 2010, **2**, 36.
4. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* Металлические наносистемы в катализе. — Успехи химии, 2001, **70**, 167.
5. *Бучаченко А.Л.* Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века — Успехи химии, 2003, **72**, 419.
6. *Freund H.-J.* Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics — Surface Science, 2002, **500**, 271.
7. *Uzio D., Berhault G.* Factors governing the catalytic reactivity of metallic nanoparticles-Catalysis Reviews, 2010, **52**, 106.
8. *Fu Q., Wagner T.* Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces — Surface Science Reports, 2007, **62**, 431.
9. *Stakheev A. Yu., Shulga Yu.M., Gaidai N.A., Telegina N.S., Kustov L.M., Minachev K.M.* New evidence for the electronic nature of the strong metal-support interaction effect over a Pt/TiO_2 hydrogenation catalyst. — Mendeleev Commun., 2001, **11**, 186.
10. *Суздалев И.П., Суздалев П.И.* Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства. — Успехи химии, **2001**, **70**, 203.
11. *Cölfen H., and Mann S.* Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. — Angewandte Chemie, International Edition, 2003, **42,** 2350.
12. *Hamley I.W.* Nanotechnology with Soft Materials. — Angewandte Chemie, International Edition, 2003, **42,** 1692.
13. *Воронцов П.С., Герасимов Г.Н., Голубева Е.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И.* Газочувствительные и каталитические свойства ансамблей взаимодействующих наночастиц палладия. — Журн. физ. хим., 1998, **72**, 1912.

14. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Grigoriey E.I., Zavjalov S.A., Zufman V. Yu., Smirnov V.V.* Nanoheterogeneous metal-polymer composites as a new type of effective and selective catalysts. — Studies in Surface Science and Catalysis / Edited by B. Delmon and J.T. Yates. — Amsterdam: Elsevier, 2000, **130**, 941.
15. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Загорская О.В., Зуфман В.Ю., Смирнов В.В.* Влияние межкластерного взаимодействия на каталитический разрыв связи C-Cl в галогенуглеводородах. — Журн. физ. хим., 2000, **74**, 952.
16. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Потапов В.К., Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Зуфман В.Ю.* Нанокомпозиционные металлполимерные пленки: сенсорные, каталитические и электрофизические свойства. — Вестн. Моск. ун-та, Сер. 2, Химия, 2001, **42**, № 5, 426.
17. *Воронцов П.С., Григорьев Е.И., Завьялов С.А., Завьялова Л.М., Ростовщикова Т.Н., Загорская О.В.* Каталитические и электрофизические свойства нанокомпозита меди в полипараксилилене. — Химическая физика, 2002, **21**, № 2, 45.
18. *Трахтенберг Л.И., Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И.* Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах: синтез, структура и физико-химические свойства — Журн. физ. химии, 1999, **73**, 264.
19. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N.* Metal Containing Polymers: Cryochemical Synthesis, Structure and Physico-Chemical Properties in: Metal/Polymer Nanocomposites / Ed. by G. Carotenuto & L. Nicolais. — N.Y.: 2005, John Wiley & Sons Inc., pp. 37—74.
20. *Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S. Yu., Gurevich S.A., Kolobov A.* Granulated metal nanostructure deposited by laser ablation accompanied by cascade drop fission. — J. Vac. Sci. Techn. B, 2000, **18**, № 3, 1402.
21. *Кожевин В.М., Ростовщикова Т.Н., Явсин Д.А., Забелин М.А., Смирнов В.В., Гуревич С.А., Яссиевич И.Н.* Ансамбли наночастиц в катализе превращений галогенуглеводородов. — Доклады АН, 2002, **387**, № 6, 785.
22. *Sami M., El-Shall M.S.* Laser vaporization for the synthesis of nanoparticles and polymers containing metal particulates. — Appl. Surf. Sci., 1996, **106**, 347.
23. *Duft D., Lebius H., Huber B. A., Gue C.T, Leisner T.* Shape oscillation and stability of charged microdroplets. — Phys. Rev. Lett., 2002, **89**, 1.
24. *Григорьев А.И., Ширяева С.О.* Закономерности рэлеевского распада заряженной капли. — Журн. теор. физики, 1991, **61**. № 3, 19.
25. *Кожевин В.М., Явсин Д.А., Смирнова И.П., Кулагина М.М., Гуревич С.А.* Влияние окисления на электрические свойства гранулированных наноструктур меди. — Физика твердого тела, 2003, **40**, № 10, 1895.

26. *Козуб В.И., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* Транспорт электронов в монодисперсных наноструктурах металлов. — Письма в ЖЭТФ, 2005, **81**, вып. 5, 287.
27. *Кавалерская Н.Е., Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Голубина Е.В., Маслаков К.И.* Гидродехлорирование хлорбензола в присутствии Ni/Al_2O_3, полученного методами лазерного электродиспергирования и из коллоидной дисперсии — Кинетика и катализ, 2013, 54, № 5, с. 631.
28. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Nevskaya S.M., Nikolaev S.A., Lokteva E.S.* Nanostructured metal films: Fabrication and catalytic properties. — Catalysis Today, 2005, **105**, 344.
29. *Ростовщикова Т.Н., Шилина М.И., Голубина Е.В., Локтева Е.С., Кротова И.Н., Николаев С.А., Маслаков К.И., Явсин Д.А.* Адсорбция и окисление CO на наночастицах Au и Ni, осажденных на Al_2O_3 методом лазерного электродиспергирования. — Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 4, 812.
30. *Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Zabelin M.A., Yassievich I.N., Gurevich S.A.* New size effect in catalysis by interacting copper nanoparticles. — Appl. Catal. A: General, 2005, **296**, 70.
31. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю.* Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. — Усп. хим., 2008, 77, вып. 3, 242.
32. *Khanna P.K., Gaikwad S., Adhyapak P.V., Singh N., Marimuthu R.* Synthesis and characterization of copper nanoparticles. — Materials Letters, 2007, **61**, 4694.
33. *Кулик И.О., Шехтер Р.И.* Кинетические явления и эффекты дискретности заряда в гранулированных средах. — ЖЭТФ, 1975, **68**, вып. 2, 623.
34. *Шехтер Р.И. Кулик И.О.* Токовые состояния в гранулированных средах — Физика низких температур, 1975, **1**, Вып. 4, 435.
35. *Shklovskii B.I., Efros A.L.* Electronic properties of doped semiconductors. — N. Y.: Springer-Verlag, 1984. — 184.
36. *Sheng P.* Feature article: Electronic transport in granular metal films — Philosophical Magazine, 1992, **65**, N. 3, 357—384.
37. *Lin C.-H., Wu G.Y.* Hopping conduction in granular metals. — Physica B, 2000, **279**, 341,
38. *Licalter A.A.* On hopping conductivity in granular metals near the insulator–metal transition. — Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 2001, **291**, 144.
39. *Durrani Z.* Single-electron Devices and Circuits in Silicon — London: Imperial College Press, 2010. — 285.
40. *Novotny L.N.* Antennas for light. — Nature Photonics, 2011, **5**, 83.

41. *Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., Arie Y.* Structural and electrical properties of granular metal films. — Advances in Physics, 1975, **24**, N. 3, 407.
42. *Рожанский И.В., Закгейм Д.А.* Электронный прыжковый транспорт и эффект поля в нанокомпозитах металл-диэлектрик. — Изв. РАН. Сер. физ., 2006, **70**, № 3, 430.
43. *Zhang Y., Pluchery O., Caillard L., Lamic-Humblot A., Casale S., Chabal Y., Salmeron M.* Sensing the charge state of single gold nanoparticles via work function measurements. — Nano Lett., 2015, 15 (1), 51.
44. *Stehlik S., Tristan P., Girard A., Arnault J., Kromka A., Resek B.* Nanoparticles assume electrical potential according to substrate, size, and surface termination. — Langmuir, 2013, **29**, No. 5, 1634.
45. *Alonso F., Beletskaya I.P., Yus M.* Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides. — Chem. Rev. 2002, **102**, 4009.
46. *Urbano F J., Marinas J.M.* Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. — J. Mol. Catal. A. 2001, **173**, 329.
47. *Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А.* Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания. — Успехи химии, 1998, **67**, 788.
48. *Лунин В.В., Локтева Е.С.* Каталитическое гидродехлорирование органических соединений. Обзор. — Изв. АН. Сер. Химическая, 1996, № 7, 1609.
49. *Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Качевский С.А., Занавескин К.Л., Занавескин Л.Н., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Смирнов В.В., Лунин В.В.* Новые катализаторы для экологически безопасной утилизации полихлорированных органических отходов. — Катализ в промышленности, 2009, **3**, 47.
50. *Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А.* Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов. — Российские нанотехнологии, 2007, **2**, № 1—2, 47.
51. *Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Nikolaev S.A., Golubina E.V., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V.* «Chapter 4. New approaches to design of nanostructured catalysts» In book «Catalysis: Principles, Types and Applications», Editor: Minsuh Song, Nova Science Publishers Inc., ISBN: 978-1-61209-654-4, 2011, P. 245—306.
52. *Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Кавалерская Н.Е., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А.* Поверхностная плотность частиц в дизайне наноструктурированных катализаторов. — Теоретическая и экспериментальная химия, 2013, **49**, № 1, 37.
53. *Lokteva E.S., Peristyy A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V.* Laser

electrodispersion as a new chlorine-free method for the production of highly effective metal-containing supported catalysts. — Pure Appl. Chem., 2012, **84**, 495.

54. *Локтева Е.С., Ростовщикова Т.Н., Качевский С.А., Голубина Е.В., Смирнов В.В., Стахеев А.Ю., Телегина Н.С., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А.* Высокая эффективность и устойчивость наночастиц палладия, полученных методом лазерного электродиспергирования, в гидродехлорировании хлорбензола. — Кинетика и катализ, 2008, **49**, № 5, 784.
55. *Torquato S., Lu B., Rubinstein J.* Nearest-neighbor distribution functions in many-body systems. — Phys. Rev., 1990, **A 41**, 2059.

ГЛАВА 14

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Трахтенберг Л.И.
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
АО «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»

Стремительный рост промышленного производства, сопровождаемый заметным ухудшением экологической ситуации, требует разработки высокоэффективных и селективных сенсоров для обнаружения различных загрязняющих веществ в окружающей среде. Исключительно важной задачей является детектирование и определение содержания в атмосфере взрыво- и пожароопасных соединений, а также газообразных веществ, оказывающих вредное влияние на здоровье человека, таких как CO, CO_2, NO_x, NH_3, CH_4 и др.

Анализ имеющихся в литературе данных показывает, что наиболее перспективными из твердотельных сенсоров являются кондуктометрические химические сенсоры на основе нанокристаллических полупроводниковых металлоксидов, что обусловлено надежностью и простотой их изготовления и применения. Малые размеры и относительно низкая стоимость позволяют использовать такие сенсоры в качестве персональных. Не случайно в последние годы разработке и исследованию нанокристаллических полупроводниковых металлоксидных сенсоров уделяется особое внимание во всем мире. Сенсорный эффект в таких системах представляет собой изменение проводимости сенсора под действием анализируемых газов, адсорбирующихся на поверхности металлоксидных наночастиц. В зависимости от типа проводимости полупроводники разделяются на два класса: полупроводники *n*-типа, в которых носителями зарядов являются электроны в зоне проводимости, и *p*-типа, в которых такими носителями зарядов являются подвижные положительно заряженные дырки [1].

Хемосорбция на поверхности наночастиц, составляющих чувствительный слой сенсора, электроноакцепторных молекул (окислители), таких как кислород, хлор, оксиды азота, сопровождается захватом этими молекулами элек-

тронов металлоксида и образованием локализованных на поверхности отрицательно заряженных центров [2]. Соответственно, в присутствии окислителей проводимость полупроводниковых металлоксидных сенсоров *n*-типа, обусловленная электронами проводимости, уменьшается, а проводимость сенсоров *p*-типа повышается, поскольку захват электронов хемосорбированными электроноакцепторными агентами вызывает образование положительно заряженных дырок в валентной зоне.

Исходным состоянием сенсора при определении сенсорного эффекта является его состояние в чистом воздухе, когда на поверхности сенсора находится хемосорбированный кислород. При температурах 200—500 °C, при которых «работают» большинство металлоксидных сенсоров, кислород на поверхности металлоксида локализован в виде атомарных анионов O^- [2]. Реакция этих кислородных анионов с хемосорбированными окислительными газами, например NO_2, увеличивает кондуктометрический сенсорный эффект при детектировании этих газов полупроводниковыми металлоксидами по сравнению с эффектом в отсутствие кислорода [3, 4]:

$$NO_2(\text{газ}) + e^- \longrightarrow NO_2^-(\text{адс})$$

$$NO_2^-(\text{адс}) + O^-(\text{адс}) + 2e^- \longrightarrow NO(\text{газ}) + 2O^{2-}(\text{адс}).$$

Кондуктометрический сенсорный эффект при действии на сенсор газов-восстановителей (CO, H_2, NH_3, метан, насыщенные углеводороды и др.) также обусловлен реакцией адсорбированных газов этого типа с хемосорбированными кислородными анионами, в результате которой освободившиеся электроны возвращаются в зону проводимости полупроводника. Таким образом, под действием восстановительных газов проводимость полупроводников *n*-типа в воздухе растет, а *p*-типа, соответственно, падает. Типичный пример — сенсорная реакция детектирования CO:

$$CO(\text{адс}) + O^-(\text{адс}) \longrightarrow CO_2 + e^-,$$

при которой образовавшиеся молекулы CO_2, слабо связанные с поверхностью сенсора, легко удаляются, так что центры адсорбции CO на поверхности сенсора и, соответственно, его «работоспособность» восстанавливаются.

В этой главе обсуждаются кондуктометрические композитные металлоксидные сенсоры, используемые для детектирования газов-восстановителей. Именно соединения этого типа составляют основную массу вредных и взрывоопасных загрязнителей воздуха [4]. В качестве сенсоров рассматриваются наиболее распространенные полупроводниковые металлоксиды *n*-типа, которым посвящено подавляющее большинство исследований в этой области. Поскольку сенсорный процесс включает в себя адсорбцию молекул детекти-

руемого газа на поверхности сенсора и последующую реакцию этих молекул с хемосорбированными кислородными анионами, сенсорный эффект возрастает с увеличением удельной поверхности сенсора. В частности, как показано в работе [5], чувствительность поликристаллического SnO_2 к 500 м.д. H_2 или CO в воздухе практически линейно зависит от удельной поверхности сенсора. Поэтому основное внимание обращено здесь на наноструктурированные полупроводниковые металлоксиды различной морфологии, отличающиеся особо высокой удельной поверхностью. Кроме того, особенности структуры и распределения электрического заряда в наноразмерной металлоксидной частице, которые обсуждаются в обзоре, могут значительно увеличить чувствительность наноструктурированного металлоксида.

Недостатком кондуктометрических однокомпонентных полупроводниковых сенсоров, в частности сенсоров на основе SnO_2, является сравнительно малая селективность по отношению к соединениям одного типа, например различным восстановительным газам. Многочисленные исследования показали, что перспективным направлением для увеличения селективности и чувствительности кондуктометрических сенсоров является использование смешанных металлоксидных систем, в которых сочетаются металлоксиды с различными электронными характеристиками и химическими свойствами [6—9]. Установлено, например, что, варьируя природу и содержание компонентов в таких системах, а также температуру, можно менять интенсивность и селективность сенсорного отклика для водорода и CO [10, 11]. Характерным примером являются данные, полученные в работе [10], где показано, что добавление малых количеств оксида цинка к диоксиду олова, допированному 1 мол.% CuO, приводит к сдвигу максимума сенсорной эффективности при детектировании водорода в присутствии CO в область более высоких температур. Такое поведение способствует увеличению селективности сенсора при детектировании монооксида углерода в смеси с водородом. При 160 °C величина $S_{CO}/S_{H_2} \sim 5$ (где S_{CO} и S_{H_2} — это сенсорный отклик при детектировании CO и водорода соответственно). Другими словами, при низких температурах лучше определяется CO, а при повышении температуры до 310 °C наблюдается более селективное определение водорода ($S_{H_2}/S_{CO} \sim 2$).

Используя сенсоры на основе смешанных металлоксидов, удается осуществить детектирование сложных органических соединений на фоне других соединений той же природы. В качестве примера можно привести детектирование триметиламина с помощью сенсора на основе смешанной наноструктурированной системы $ZnO\text{-}In_2O_3$ [12]. При определенном соотношении между компонентами высокая чувствительность такого сенсора к парам триметила-

мина в воздухе сочетается с высокой селективностью детектирования амина в присутствии паров этилового спирта. Или другой пример, когда смешанные системы работают существенно лучше однокомпонентных. Так, в работе [13] показано, что кондуктометрический сенсор, состоящий из SnO_2 с добавками NiO, отличается высокой селективностью при детектировании этилового спирта в присутствии других газов-восстановителей, включая формальдегид. Учитывая приведенные примеры, становится понятно, почему сенсоры на основе смешанных полупроводниковых металлоксидов привлекают особое внимание исследователей.

Как указывается в работах [14, 15], сенсорный эффект при детектировании газов-восстановителей в наноструктурированных системах определяется двумя факторами. Первый фактор (receptor function [14]) — хемосорбция детектируемого газа и кислорода на поверхности отдельных металлоксидных частиц сенсора, которая определяется физико-химическими свойствами этих частиц, и последующее взаимодействие хемосорбированного газа с кислородными центрами на поверхности частиц (сенсорная реакция). Второй фактор (transducer function [15]) — трансформация изменения электронного состояния металлоксидных частиц, происходящего в результате сенсорной реакции, в изменение проводимости наноструктурированного сенсора. В смешанной полупроводниковой металлоксидной системе, состоящей из компонентов с различными электронными и физико-химическими свойствами, оба фактора сенсорного процесса зависят от взаимодействия между компонентами, что открывает дополнительные возможности для повышения эффективности сенсорной системы.

Ниже рассматриваются методы получения смешанных металлоксидных сенсорных систем, влияние метода и условий формирования на их структуру, а также проводимость и сенсорные характеристики полученных систем. Выясняется влияние состава, структуры и морфологии чувствительного слоя на его проводимость и сенсорные характеристики. На основе рассмотренных экспериментальных данных обсуждаются возможные механизмы работы смешанных металлоксидных сенсоров.

14.1. Типы смешанных металлоксидных сенсоров

Смешанные металлоксидные системы можно разделить на три группы. Первую группу составляют химические соединения, образующиеся в результате химической реакции между присутствующими в системе оксидами [16—20]. Такие соединения в ряде случаев обладают значительной сенсорной активно-

стью. Так, соединение $CdIn_2O_4$, являющееся продуктом реакции между CdO и In_2O_3 при совместном осаждении паров этих оксидов, полученных лазерным или магнетронным распылением композита $CdO\text{-}In_2O_3$, имеет заметную чувствительность к CO [18, 19]. Осаждение на подложку смеси паров, образующихся при совместном распылении вольфрама и олова в атмосфере аргона с добавками кислорода, приводит к получению химического соединения $\alpha\text{-}SnWO_4$, чувствительного к малым концентрациям CO и NO в атмосфере [20].

В работе [21] методом ультразвукового распыления растворов солей, сопровождающимся пиролизом и осаждением образующегося аэрозоля, было синтезировано соединение $CdSnO_3$. Для синтеза водные растворы $Cd(NO_3)_2$ и $SnCl_4$ с помощью ультразвука напыляли при 300 °C на подложку и затем в течение 1 ч нагревали на воздухе при 500 °C. Согласно данным рентгеноструктурного анализа средний размер наночастиц в образующейся пленке возрастал с увеличением времени напыления, но во всех случаях находился в пределах 2,2—5,3 нм. Такой небольшой размер частиц свидетельствует о способности образования очень малых капель при ультразвуковом распылении исходных растворов. Толщина пленки в зависимости от времени напыления изменялась в пределах 200—800 нм.

Полученный таким образом материал обладал высокой сенсорной активностью при детектировании низких концентраций таких веществ, как этанол и особенно изопропанол (сенсорный отклик при 300 °C достигал более 700 при концентрации изопропанола 5 м.д и превышал 35 000 при детектировании 100 м.д. изопропанола), а также малым временем отклика. По этим показателям он значительно превосходил сенсоры на основе индивидуальных CdO и SnO_2 оксидов.

Эффективным сенсором на этанол при относительно низких температурах (около 100 °C) является также сложное металлоксидное соединение Zn_2SnO_4, синтезированное гидротермическим методом из смеси солей $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Na_2SnO_3 \cdot 4H_2O$ [22]. Следует отметить, что наноструктурированная пленка $CdSnO_3$ является также эффективным и селективным сенсором для детектирования окислительных газов [23]: сенсорный отклик на 100 м.д. хлора при 40 °C составлял более 150.

Вторая группа сенсоров включает смешанные оксиды в виде твердых растворов, в которых различные оксиды составляют единую кристаллическую решетку. Характерным примером является система $TiO_2\text{-}SnO_2$. В этой системе выше некоторой критической температуры (около 1400 °C) стабильный твердый раствор образуется при всех соотношениях между компонентами [24].

Формирование такого раствора из смеси твердых компонентов происходит при температуре 1450 °С под давлением 392 МПа [25]. Полученные таким образом сенсоры обладают заметной чувствительностью к примесям водорода в воздухе [25].

Твердые растворы TiO_2-SnO_2 были синтезированы также путем совместного осаждения оксидов из водноспиртовых растворов соответствующих металлоксидов [26] с последующим отжигом полученных порошков при температурах от 550 до 1050 °С.

Образование твердых растворов подтверждается данными рентгеновской дифракции. Согласно этим данным в синтезированных бинарных системах существует только одна решетка, параметры которой меняются в зависимости от соотношения ионов Ti^{+4} и Sn^{+4} [26]. Сенсорные пленки на основе полученных наноструктурированных твердых растворов TiO_2-SnO_2 обладают высокой чувствительностью и к малым количествам CO в воздухе, значительно превышающей чувствительность отдельных оксидов TiO_2 и SnO_2 [26]. Кроме того, наноструктурированные сенсоры TiO_2-SnO_2 перспективны для детектирования легких насыщенных углеводородов в воздухе. В данном случае наблюдается существенная зависимость сенсорного отклика от соотношения между оксидами в твердом растворе, причем эта зависимость различна для различных углеводородов [27], что открывает возможности для повышения селективности детектирования этих газов.

Обе рассмотренные группы смешанных металлоксидов, строго говоря, нельзя назвать композитами. Эти смешанные металлоксиды являются однофазными системами, возникающими в результате взаимодействия между оксидами в процессе синтеза. Структура и физико-химические свойства таких смешанных оксидов определяются электронной структурой ионов и их связями в решетке, формирующейся в ходе синтеза. Следует отметить, что при синтезе смешанных оксидов такие однофазные системы в чистом виде образуются крайне редко. В подавляющем большинстве случаев они являются составной частью третьей, наиболее распространенной категории смешанных оксидов, состоящих из индивидуальных металлоксидных нанокристаллов с различными электронными и химическими характеристиками. Эти системы, которые, по своей сути, и являются композитами, могут в том числе содержать включения твердого раствора или химического соединения, образованные компонентами системы. Ниже рассматриваются кондуктометрические сенсоры на основе именно таких сложных композитных систем, которые в настоящее время являются основным инструментом детектирования вредных и взрывоопасных газов в атмосфере.

14.2. Методы получения металлоксидных нанокомпозитов

Основными требованиями к газовым сенсорам на основе полупроводниковых металлоксидных нанокомпозитов являются высокая чувствительность даже к самым малым концентрациям анализируемых газов, а также долгосрочная стабильность к воздействию различных химических и механических факторов и селективность при детектировании газовых смесей.

Проводящие и сенсорные свойства наноструктурированного композитного сенсора определяются главным образом двумя факторами — структурой и электронными характеристиками наночастиц композита и морфологией чувствительного слоя, а именно размером частиц и их распределением в этом слое, его удельной поверхностью и пористостью. В связи с этим важную роль играет процесс приготовления чувствительного слоя на поверхности подложки, поскольку структура и морфология нанесенного на подложку металлоксидного слоя в значительной степени зависят от условий получения этого слоя, в частности от морфологии поверхности подложки, количества нанесенного оксида, температуры осаждения и последующей термообработки слоя.

Существуют различные способы получения наноструктурированных металлоксидных пленок. С этой целью используют как физические и химические методы нанесения компонентов сенсорной пленки из паровой фазы, так и нанесение пленки на соответствующие подложки из жидкой фазы. В табл. 14.1 на примере пленок оксида олова приведены некоторые возможные способы нанесения чувствительного слоя на основе металлоксидов.

Таблица 14.1. Методы нанесения пленок SnO_2 [28]

Нанесение из жидкой фазы (паста/суспензия)	**Химические методы нанесения из паровой фазы (CVD)**	**Физические методы нанесения из паровой фазы (PVD)**	
		Напыление	**Испарение**
Трафаретная печать (нанесение пасты). Нанесение суспензии: капельное нанесение на подложку (drop-coating); метод макания; погружение подложки в суспензию (dip-coating); аэрозольное напыление.	Термический CVD; плазменно-активированный CVD; лазерно-активированный CVD.	Катодное распыление; магнетронное распыление.	Под действием молекулярного пучка; термическое испарение; реакционное испарение; ионное покрытие; реакционное ионное покрытие; испарение в электрической дуге; лазерное испарение.

Толстопленочная технология с использованием нанопорошков металлоксидов

В настоящее время основным методом производства композитных сенсоров является так называемая толстопленочная технология [29, 30]. Согласно этой методике смесь порошкообразных металлоксидных компонентов определенного состава предварительно растирают (в шаровой мельнице или специальной ступке) с добавлением органического растворителя или реже воды. В результате образуется паста, которую наносят на диэлектрическую подложку (большей частью окись алюминия) с расположенными на ней электродами преимущественно методом трафаретной печати (screen printing). Слой пасты после сушки и отжига (обычно при температурах 600—800 °С) превращается в сенсорную пленку. При этом возможна модификация исходных нанокристаллов компонентов за счет диффузионного перераспределения ионов между контактирующими нанокристаллами различной природы.

Широкое распространение получили методы изготовления чувствительного слоя, состоящего из металлоксидных наночастиц, осажденных на подложку из суспензии этих частиц в жидкости. Эти жидкофазные методы рассмотрены в обзоре [31]. Для формирования композитного сенсора капельным методом водные суспензии металлоксидных наночастиц компонентов сенсора попеременно наносят на подложку, причем полученные слои оксидных частиц каждый раз высушивают перед нанесением следующего слоя. После того как сенсорная пленка достигает определенной толщины, ее отжигают при 600 °С [32].

В последнее время получили также распространение методы изготовления чувствительного слоя из суспензий, содержащих гидратированные золи обоих компонентов композита. После погружения подложки в такую суспензию на ней остается тонкий слой жидкости с наночастицами, который после сушки и термической обработки дает прочный твердый конгломерат соединенных друг с другом наночастиц (dip-coating) (см., например, [33]). Используется также нанесение суспензии на подложку, вращающуюся с высокой скоростью. При этом жидкость суспензии быстро испаряется, оставляя на подложке слой наночастиц (spin-coating).

Описанные выше методы получения нанокомпозитных сенсоров представляют собой различные процессы формирования наноструктурированного композита из предварительно синтезированных металлоксидных наночастиц. Однако во многих случаях нанокомпозит образуется непосредственно в ходе синтеза смеси металлоксидов из соответствующих прекурсоров — солей металлов или металлорганических соединений. Наиболее распространен

золь-гель метод, включающий совместное осаждение гидроокисей металлов при гидролизе смеси солей соответствующих металлов (преимущественно в виде хлоридов и нитратов) с последующей термической дегидратацией полученных золей и образованием металлоксидного композита [31].

Метод импрегнирования

Другим жидкофазным методом получения двухкомпонентных композитных металлоксидных пленок является метод импрегнирования. В этом случае нанокристаллический порошок одного из металлоксидных компонентов помещают в раствор соли другого металла и выдерживают в этом растворе при перемешивании в течение нескольких суток. После этого растворитель выпаривают и твердый осадок сначала сушат при 100 °С, а затем в течение нескольких часов нагревают на воздухе при температуре 500—600 °С. В результате термического распада соли на воздухе на поверхности нанокристаллов первого металлоксидного компонента осаждается второй металлоксидный компонент композита. Полученный таким образом смешанный металлоксидный порошок используют для получения сенсорного слоя методом трафаретной печати.

В работе [34] показано, что при нанесении таким методом на нанопорошок SnO_2 других оксидов, в частности NiO, CuO, ZnO, Bi_2O_3, MoO_3, Cr_2O_3 и Sb_2O_3, нанокристаллическая фаза нанесенных «импрегнирующих» металлоксидов появляется выше определенной пороговой концентрации этих оксидов в композите, которая зависит от их структуры. Так, в системе SnO_2-ZnO фаза, характеризующая кристаллы ZnO, появляется при его концентрации выше 30 %, а в системе SnO_2-MoO_3 порог появления кристаллической фазы MoO_3 составляет 17 % MoO_3 [34]. Ниже пороговой концентрации нанесенный оксид образует мономолекулярные или субмономолекулярные слои или малые некристаллические кластеры. Монослой нанесенного металлоксида замедляет увеличение размера кристаллитов SnO_2 при термической обработке в процессе получения композита, причем стабилизирующий эффект возрастает с увеличением валентности металла нанесенного оксида [34].

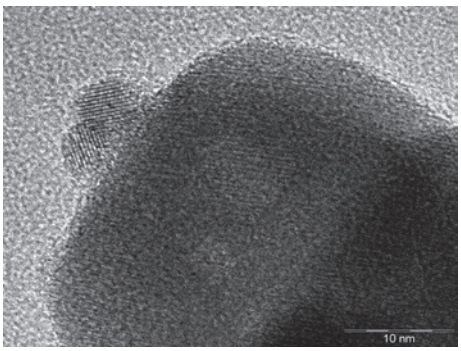


Рис. 14.1. Микрофотография наноструктурированного композита ZnO-In_2O_3, полученного методом импрегнирования

Нами методом импрегнирования на поверхность нанокристаллов

In_2O_3 были нанесены, в частности, малые кластеры ZnO, показанные на микрофотографии в просвечивающем электронном микроскопе (рис. 14.1). Метод импрегнирования был использован также для получения кластеров CeO_2 на поверхности нанокристаллов In_2O_3 и SnO_2 [35]. Согласно данным спектроскопии комбинационного рассеяния структура малых кластеров зависит от природы металлоксида, на который они осаждаются [35]. В нанокластерах CeO_2, осажденных на кристаллы In_2O_3, частота колебаний Ce-O вне зависимости от содержания CeO_2 в композите такая же, как в кристаллах CeO_2, и составляет 462 $см^{-1}$. Это свидетельствует о том, что в этой системе субстрат из кристаллов In_2O_3 не влияет на структуру кластеров CeO_2, осажденных на его поверхность.

В спектре KP кластеров, осажденных на кристаллы SnO_2, наряду с пиком 462 $см^{-1}$ обнаружен пик колебаний Ce-O с частотой 470 $см^{-1}$, характеризующий нанокластеры CeO_2, решетка которых деформирована в результате взаимодействия кластеров с субстратом SnO_2. Деформация кластеров в данном случае вызвана переходом ионов Sn^{+4} из кристаллов SnO_2 в решетку нанокластеров CeO_2, расположенных на поверхности кристаллов, что приводит к сжатию кластеров из-за разности в размерах ионов Sn^{+4} и Ce^{+4}. В то же время переходы ионов In^{+3} из субстрата In_2O_3 в осажденные кластеры CeO_2 практически отсутствуют, поскольку они сильно затруднены вследствие различия зарядов и валентности ионов металла в субстрате и кластерах.

Исследование образцов, полученных импрегнированием малых кластеров CeO_2 на поверхность нанокристаллов оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции позволило получить интересную информацию о режиме роста, морфологии и размерах CeO_2 кластеров [36]. Показано, что при малом содержании CeO_2 (при атомном отношении $Ce/Zr = 0.02$) кластеры CeO_2 имеют форму эллипса размером 4.4×2.7 нм, длинная ось которого параллельна поверхности оксида циркония. Однако при увеличении содержания CeO_2 и соответствующем повышении атомного отношения Ce/Zr до 0.08 эти кластеры приобретают все более и более сферическую форму с диаметром 4.4 нм.

По мнению авторов [36], такое поведение указывает на то, что нанесенные на субстрат атомы в данном случае более сильно связаны между собой, чем с субстратом, вследствие чего диффузия нанесенного оксида в объем субстрата отсутствует. Кроме того, данные XPS свидетельствуют о том, что кластеры CeO_2, нанесенные на субстрат (например, TiO_2 [37]), отличаются повышенным содержанием ионов трехвалентного церия и кислородных вакансий в поверхностных слоях на границе между субстратом и кластерами.

Метод аэрозольного напыления

Среди жидкофазных процессов синтеза металлоксидных нанокомпозитов можно выделить метод аэрозольного напыления [38]. В этом случае для получения наноструктурированной металлоксидной пленки также используют растворы солей соответствующих металлов в воде или органическом растворителе. Для получения сенсорных пленок эти растворы с помощью газового потока распыляют на поверхность подложки, нагретой до определенной температуры, и затем полученный слой отжигают в заданном температурном режиме. При попадании на горячую подложку водных растворов солей происходит химическая реакция гидролиза, приводящая к образованию соответствующих оксидов и удалению летучих соединений. Так, при использовании для получения пленок на основе оксидов олова и индия соответствующих солянокислых солей в процессе аэрозольного напыления протекают следующие реакции:

$$SnCl_4 + 2H_2O = SnO_2 + 4HCl\uparrow,$$
$$2InCl_3 + 3H_2O = In_2O_3 + 6HCl\uparrow.$$

Если прекурсором является металлорганическое соединение, растворенное в органическом растворителе, то происходит термический распад прекурсоров и последующее окисление металла на воздухе или в присутствии соответствующего кислородного донора до соответствующего оксида.

При использовании в качестве прекурсоров солей жирных органических кислот, таких, например, как 2-этилгексаноат индия, соответствующие оксиды металлов можно получать и в отсутствие донора кислорода [39]. Меняя скорость газового потока и концентрацию распыляемых растворов, можно изменять размер металлоксидных наночастиц в получаемых пленках. Образующиеся в процессе аэрозольного напыления металлоксидные пленки обладают хорошей адгезией к поверхности подложки. Толщина пленок, получаемых в результате распыления, зависит от продолжительности процесса и, как правило, находится в интервале от 0.05 до 0.2 мкм.

Приложение электрического поля в процессе аэрозольного распыления растворов органических прекурсоров, используемых для получения соответствующих наноструктурированных пленок оксидов титана, вольфрама и ванадия, приводит к существенному изменению микроструктуры образующихся пленок. Взаимодействие между электрическим полем и диполями молекул металлорганических прекурсоров приводит к ориентации этих молекул относительно заряженной поверхности субстрата и увеличению скорости их осаждения. Соответственно возрастает скорость формирования нанокристалличе-

ской металлоксидной пленки, что способствует образованию дендритных структур с высокой удельной поверхностью. Полученные пленки обладают необычно открытой и пористой структурой. В результате величина сенсорного отклика этих пленок при детектировании этанола и диоксида азота увеличивается в 2—3 раза по сравнению с результатами, достигаемыми при проведении аэрозольного распыления в отсутствие электрического поля [40, 41].

Газофазные методы получения сенсорных пленок

Газофазные методы формирования чувствительных сенсорных слоев заключаются в осаждении на подложку паров или малых металлоксидных кластеров, получаемых либо испарением или распылением соответствующих веществ (Physical Vapor Deposition, PVD), либо в результате химической реакции прекурсоров, предварительно осажденных на подложку из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD). Различные методы газофазного получения чувствительных слоев рассмотрены в [42].

Микроструктура сенсорных пленок, которая, как указывалось выше, является важным фактором, определяющим свойства сенсора, сильно зависит от техники нанесения пленок и характера их термической обработки. Микроструктура пленок, осажденных из газовой фазы с помощью CVD и PVD, значительно отличается от микроструктуры пленок, полученных жидкофазными методами из паст или суспензий.

В то время как CVD и PVD методы приводят в большинстве случаев к формированию компактных слоев, пористые металлоксидные пленки, обладающие значительно большей удельной поверхностью, обычно получают описанными выше традиционными толстопленочными методами. Действительно, согласно многочисленным данным, пленки, выращенные методами CVD и PVD, имеют малую толщину (от 20 до 1000 нм) и характеризуются компактной структурой. В такой структуре практически нет пор. В то же время пленки, изготовленные методом трафаретной печати из пастообразных композиций, имеют, как правило, толщину около нескольких микрон и являются высокопористыми.

Взаимодействие компактного и пористого слоев с окружающими газами происходит по-разному. Компактная структура тонкой пленки приводит к тому, что для молекул анализируемого газа доступны только ближайшие к поверхности пленки активные центры, которыми являются адсорбированные кислородные частицы. Вследствие этого чувствительность компактного тонкопленочного сенсора снижается по сравнению с чувствительностью пористой толстой пленки, в которой взаимодействие аналита с активными центрами происходит во всем ее объеме.

К физическим методам нанесения из паровой фазы относится и термическое испарение мишени в условиях высокого вакуума (давление менее 10^{-4} мбар). Тепловая энергия подается на материал мишени либо путем облучения, либо с помощью резистивного или индуктивного нагревания. Под действием нагревания материал мишени испаряется, диффундирует и в конечном счете кристаллизуется на подложке. Основным ограничением процесса термического испарения является то, что состав паровой фазы в значительной степени зависит от давления паров индивидуальных соединений в материале мишени. Это в значительной степени затрудняет получение многокомпонентных пленок с определенным стехиометрическим составом. Однако это затруднение полностью устраняется при использовании метода импульсного лазерного осаждения (PLD). Метод PLD может быть использован для получения покрытий из металлоксидных соединений, которые трудно получить другими способами, в частности для многоэлементных металлоксидов. В этом случае состав получаемой пленки полностью совпадает с составом используемой для осаждения мишени, а морфология пленки меняется в зависимости от температуры осаждения металлоксидов [43].

Нанокластеры различных металлоксидов можно получать также магнетронным распылением соответствующего металла в атмосфере инертного газа с последующим окислением полученных нанокластеров металла на воздухе. Магнетронное распыление способно создавать непрерывный интенсивный поток кластеров, содержащих приблизительно одинаковое число нейтральных и положительно и отрицательно заряженных кластеров. Таким образом, например, в результате магнетронного напыления олова в атмосфере аргона и гелия и последующего нагревания полученного продукта на воздухе в течение 18 ч при 200 °C получали нанокластеры оксида олова [44]. Изменяя скорость потока газовой смеси, мощность, подаваемую на магнетронный распылитель, а также расстояние между подложкой и соплом распылителя, размер нанокластеров оксида олова можно регулировать в диапазоне 1—20 нм.

Магнетронный метод осаждения кластеров имеет ряд преимуществ по сравнению с аэрозольным напылением и другими методами изготовления гранулированных металлоксидных пленок. В частности, при относительно невысоких температурах могут быть изготовлены нанокристаллические пленки различной толщины, состоящие из малых кластеров и обладающие высокой пористостью. Это позволяет проводить эффективное допирование пленки различными соединениями и обеспечивает быстрый сенсорный отклик.

Сенсоры на основе металлоксидных нановолокон

В последнее время существенное внимание уделяется композитам на основе металлоксидных полупроводниковых нанотрубок или нановолокон, в том числе нановолокон, модифицированных металлическими или металлоксидными нанокластерами, внедренными в волокна или нанесенными на их поверхность [45, 46].

Для синтеза композитных волоконных наноматериалов особенно перспективным является процесс электроформования. В этом случае для получения волокон с металлоксидными наночастицами полимерный раствор, содержащий смесь солей, при приложении электрического поля пропускают через специальное сопло и полученную жидкую нить подвергают термообработке. Важным условием метода электроформования является выбор эффективного, легколетучего растворителя, который испаряется в процессе формования. Подходящими системами являются, например, растворы поливинилпирролидона в этаноле или ацетатцеллюлозы в ацетоне. При формовании под действием электрического поля на подложке образуется полимерная матрица в виде волокон, в которую внедрены прекурсоры металлоксидов. Эта полимерная матрица удаляется в процессе последующей термообработки, и на подложке остаются композитные металлоксидные нановолокна. Полученные волокна имеют наногетерогенную структуру, в которой соединены нанокристаллы компонентов, составляющих композит [47].

Нановолокна, образующиеся в процессе электроформования, отличаются высокой пористостью, так что их удельная поверхность на 1—2 порядка превышает поверхность пленок, получаемых традиционными методами. Это способствует увеличению адсорбционной емкости нановолокон и скорости адсорбции и, таким образом, значительно повышает возможности применения таких материалов в качестве высокоэффективных сенсоров. Этим методом были получены сенсоры с чрезвычайно высокой чувствительностью, малым временем отклика и долговременной стабильностью [41, 48].

Использование для электроформования специальных сопел, снабженных двумя мундштуками, позволяет распылять одновременно растворы, содержащие различные соли, и таким образом получать композитные нановолокна, в которых образуется структура типа оболочка-ядро, состоящая из двух различных металлоксидов [49—51].

Большое число работ посвящено синтезу и свойствам изолированных нановолокон, на поверхность которых нанесены допанты в виде металлических или металлоксидных кластеров. Однородные монокристаллические металлоксидные нановолокна с гладкой поверхностью формируются при сублима-

ции металлоксидов в токе инертного газа при определенных условиях, описанных в работах [52, 53]. Металл или металлоксид наносился на поверхность нановолокон в жидкой или газовой фазе с использованием солей или металлорганических соединений в качестве прекурсоров [50, 51], а также путем магнетронного распыления допантов в вакууме [54, 55].

Исследование электрофизических характеристик и сенсорных свойств изолированных полупроводниковых металлоксидных нановолокон, допированных металлическими или металлоксидными кластерами, позволяет глубже понять механизм сенсорных процессов в композитных системах, где металлоксидные наночастицы и нановолокна с такой структурой взаимодействуют друг с другом, образуя сенсорную пленку.

14.3. Структура и морфология нанокомпозитных сенсоров

Проводящие и сенсорные характеристики наногетерогенной композитной системы зависят, в первую очередь, от структуры и электронных характеристик нанокристаллов, входящих в состав композита. При синтезе металлоксидного композита возможно перераспределение ионов металлов между нанокристаллами компонентов, в результате чего ионы одного компонента встраиваются в решетку другого с образованием твердых растворов замещения (см., например, [31]). Распределение ионов между нанокристаллами композита зависит от метода синтеза нанокомпозита, а также от размера и валентности ионов металлов в композите. Особенно благоприятные условия для формирования твердых растворов появляются при синтезе металлоксидов из смеси соответствующих прекурсоров — солей металлов или металлорганических соединений.

В работе [31] методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния, а также Мессбауэровской спектроскопии была детально исследована, в частности, структура нанокристаллов композита SnO_2-Fe_2O_3, синтезированного путем гидролиза водного раствора смеси солей с последующей дегидратацией образующихся гидроокисей и термической обработкой осажденных таким образом металлоксидов. Экспериментальным свидетельством образования твердого раствора является изменение параметров решетки нанокристаллов композита в зависимости от его состава [31]. Показано, что в результате синтеза образуются твердые растворы ионов Fe в нанокристаллах SnO_2 (Fe/SnO_2) и ионов Sn в нанокристаллах Fe_2O_3 (Sn/Fe_2O_3), причем соотношение между ионами в полученных нанокристаллах зависит от температу-

ры отжига металлоксидного композита. В этой системе появляются метастабильные нанокристаллы твердых растворов, в которых согласно рентгеновским данным содержание Fe в SnO_2 и содержание Sn в Fe_2O_3 резко снижается с увеличением температуры отжига от 300 до 700 °C, что вызвано разрушением связей Fe^{+3} — O — Sn^{+4} [30].

Поскольку радиус иона Fe^{+3} (0.65 Å) меньше радиуса иона Sn^{+4} (0.69 Å), в твердых растворах Fe/SnO_2 происходит сжатие нанокристаллов SnO_2, тогда как в растворах Sn/Fe_2O_3, напротив, наблюдается расширение нанокристаллов Fe_2O_3. Такие деформации стимулируют появление дефектов, особенно вблизи поверхности нанокристаллов, где энергия образования дефектов сильно снижена (см., например, [56]). Соответственно, должна возрастать химическая активность и сенсорная чувствительность металлоксидных нанокристаллов. Отжиг композита приводит к снижению напряжений в нанокристаллах за счет диффузии примесей в решетке нанокристаллов (в данном случае Fe в SnO_2 и Sn в Fe_2O_3) и сегрегации примесей на поверхности нанокристаллов.

Образование аналогичных твердых растворов отмечено также при синтезе нанокомпозитов путем совместного осаждения SnO_2 и In_2O_3 из водного раствора [57]. Отжиг нанокристаллов композита имеет следствием не только уменьшение общей концентрации примесных ионов In в нанокристаллах SnO_2, но и существенное перераспределение этих ионов в нанокристаллах. При отжиге полученных нанокристаллов SnO_2-In_2O_3 поверхностные слои кристаллов SnO_2 сильно обогащаются ионами In: в нанокристаллах SnO_2, отожженных при 900 °C, при средней концентрации In около 4 мол.% концентрация In на поверхности нанокристаллов превышает среднюю в 4 раза [57]. Такое накопление примесных ионов в металлоксидных нанокристаллах композита может заметно повлиять на его химические и сенсорные свойства, особенно если такие ионы являются каталитическими центрами сенсорной реакции, в частности диссоциации молекул кислорода и в ряде случаев анализируемого газа, например водорода.

Распределение компонентов между нанокристаллами композита зависит от метода его получения. Показано, что в отличие от совместного осаждения металлоксидов описанное выше формирование композитных структур SnO_2-Fe_2O_3 методом импрегнирования кристаллов SnO_2 растворами соли Fe и преобразованием соли в оксид не приводит к образованию твердых растворов типа Fe/SnO_2 или Sn/Fe_2O_3. Незначительное смещение основной частоты колебаний типа E_g в КР-спектре оксида железа, осажденного на кристаллы SnO_2, которое проявляется при малом (до 20 мол.%) содержании этого оксида в композите, указывает на перераспределение ионов Fe^{+3} и Sn^{+4} между по-

верхностью кристаллов SnO_2 и кластерами Fe_2O_3, находящимися на поверхности SnO_2.

Как уже указывалось выше, аналогичный результат был получен для кластеров оксида церия, осажденных на поверхность SnO_2, методом импрегнирования [35]. В спектре КР этих кластеров наряду с основным пиком 462 $см^{-1}$ обнаружен пик колебаний Ce-O с частотой 470 $см^{-1}$, характеризующий нанокластеры CeO_2, решетка которых деформирована в результате взаимодействия кластеров с субстратом SnO_2. Деформация кластеров в данном случае вызвана переходом ионов Sn^{+4} из кристаллов SnO_2 в решетку нанокластеров CeO_2, расположенных на поверхности кристаллов оксида олова, что приводит к сжатию кластеров из-за разности в размерах ионов Sn^{+4} и Ce^{+4} (0.7 Å и 0.9 Å соответственно) [35].

Деформации и вызванные ими дефекты в кластерах оксида церия локализованы, вероятнее всего, в слоях кластеров, примыкающих к субстрату SnO_2, что стимулирует образование в этих слоях ионов Ce^{+3}. Резкое повышение содержания ионов Ce^{+3} было отмечено в слоях кластеров оксида церия вблизи границы с субстратом из кристаллов TiO_2, на который такие кластеры были осаждены также методом импрегнирования [37]. Предполагается, что этот эффект обусловлен растворением ионов Ti^{+4} в кластерах CeO_2 [58]. Повышенное содержание ионов Ce^{+3} было обнаружено и в кластерах оксида церия на поверхности кристаллов In_2O_3. Эти ионы являются каталитически активными центрами [58] и потому могут играть важную роль в композитных сенсорах, содержащих оксид церия.

Вторым фактором, который определяет электронную структуру композита, является разность потенциалов между контактирующими нанокристаллами металлоксидных компонентов с различной работой выхода электронов [1]. Под действием такой контактной разности потенциалов в приконтактном слое уровни потенциальной энергии электронов (как электронов проводимости, так и валентных электронов) понижаются в кристаллах с более высокой работой выхода и повышаются в кристаллах с более низкой работой выхода. Соответственно, происходит перераспределение электронов и взаимозаряжение поверхностных слоев контактирующих нанокристаллов. Наведенные при контакте заряды распространяются в обе стороны от плоскости контакта на глубину порядка длины экранирования Дебая L_D [1]:

$$L_D = (\varepsilon kT/q^2 n)^{1/2},$$

где ε — диэлектрическая постоянная кристалла; n — концентрация электронов проводимости; q — заряд электрона. Величина L_D, например, в SnO_2 по разным оценкам составляет при 350 °C от 3 [59] до 20 нм [2], так что при ма-

лых размерах наночастиц возможно распространение наведенного при контакте заряда на всю частицу. В то же время следует иметь в виду, что для сенсорных эффектов в наногетерогенном сенсоре значение имеет заряд на поверхности частиц, где адсорбируются кислород и детектируемые газы и протекает сенсорная реакция.

Изменения потенциальной энергии электронов при контактах между наночастицами в различных металлоксидных композитах были выявлены с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), позволяющей наблюдать и исследовать ионы на поверхности наночастиц композита [60]. Характерным примером являются композитные сенсоры, состоящие из полупроводниковых металлоксидов *n*- и *p*-типа.

Контактная разность потенциалов в области *p*-*n* контакта приводит для *n*-кристалла к повышению уровней потенциальной энергии электронов в этой области и, соответственно, к уменьшению энергии связей электронов в *n*-кристалле. При этом происходит отток электронов от *n*-кристалла к *p*-кристаллу с более низкими уровнями потенциальной энергии электронов. Обратный эффект увеличения энергии связей электронов при *p*-*n* контактах отмечен в *p*-кристаллах. Были исследованы, в частности, нанокомпозитные сенсоры, в которых на нанокристаллы SnO_2 *n*-типа методом импрегнирования наносили нанокристаллы CuO [61], Ag_2O и PdO [62]. Во всех полученных таким методом системах под действием контактной разности потенциалов между этими нанокристаллами и кристаллами SnO_2 энергия связи электронов $Sn3d_{5/2}$ в поверхностных слоях кристаллов SnO_2, контактирующих с электроноакцепторными металлоксидными нанокристаллами *p*-типа, заметно уменьшалась.

Аналогичные эффекты были обнаружены и исследованы в сенсорных системах из нанокристаллов *n*-In_2O_3, импрегнированных углекислыми солями щелочных металлов (литий, натрий, калий, рубидий и др.), которые при последующей термической обработке образуют на поверхности In_2O_3 полупроводниковые оксидные частицы *p*-типа [63]. Было зарегистрировано не только уменьшение энергии связей $In3d_{5/2}$ в In_2O_3 вследствие повышения уровней энергии при контактах между электронодонорными наночастицами In_2O_3 и электроноакцепторными частицам оксидов щелочных металлов, но и увеличение энергии связей электронов в наночастицах этих оксидов (в частности, электронов $Rb3d_{5/2}$ [63]).

Изменение уровней потенциальной энергии электронов при контактах нанокристаллов композитного сенсора выявлено методом РФЭС также и в наноструктурированных композитах, состоящих из однотипных металлоксидных *n*-полупроводников с различной работой выхода (см., например,

[64, 65]) Важно, что этот эффект наблюдается в композитных системах, синтезированных разными методами. В работах [64, 65] исследован нанокомпозит, состоящий из полупроводников *n*-типа SnO_2 + In_2O_3 и полученный в результате совместного осаждения оксидов из водного раствора соответствующих солей. SnO_2 имеет более высокую работу выхода, чем In_2O_3, и в данном композите является электроноакцепторным компонентом. Согласно данным РФЭС энергия связи электронов $Sn3d_{5/2}$ (487.0 эВ) в нанокристаллах SnO_2 нанокомпозита, содержащего 15—40 % In_2O_3, возрастает по сравнению с энергией связи этих электронов в кристаллах чистого SnO_2 (486.4 эВ). В этом случае контактная разность потенциалов вызывает понижение уровней потенциальной энергии электронов SnO_2 в приконтактном слое и, соответственно, повышение энергии связи электронов $Sn3d_{5/2}$ (ср. [61, 62]). Соответственно, в данном случае поверхностные слои нанокристаллов SnO_2, контактирующих с нанокристаллами In_2O_3, вследствие переноса электронов от In_2O_3 к SnO_2 обогащаются электронами и в них возникает дополнительный отрицательный заряд. Аналогичный эффект наблюдался и в композитных нановолокнах и нанотрубках, состоящих из очень малых частиц In_2O_3 и CeO_2 [47]. В этих композитных системах, полученных методом электроформования, контакты между частицами In_2O_3 и CeO_2 приводят к уменьшению энергии связи электронов $In3d_{5/2}$ в частицах In_2O_3 по сравнению с энергией связи электронов в чистом In_2O_3 [47]. Это указывает на перенос электронов от In_2O_3 к CeO_2 в нанотрубках.

Как уже отмечалось выше, одним из основных факторов, определяющих электрофизические и сенсорные свойства полупроводникового наногетерогенного материала, образующего чувствительный элемент сенсора, помимо электронных характеристик наночастиц является микроструктура этого слоя, а именно размер частиц, удельная поверхность и пористость материала.

Микроструктура материала в большой степени зависит от процедуры его формирования. При изготовлении нанокомпозитных сенсорных пленок по уже упоминавшейся толстопленочной технологии из специальных паст, содержащих смеси ранее полученных порошкообразных компонентов, размер нанокристаллов компонентов, если и меняется, то незначительно. В то же время использование паст с добавками полимеров, например этилцеллюлозы [66], позволяет значительно увеличить пористость и удельную поверхность сенсорной металлоксидной нанокристаллической пленки. Вероятно, эти добавки препятствуют агломерации нанокристаллов на промежуточной стадии трансформации слоя пасты в конечную пленку.

Наиболее дисперсные нанокомпозиты образуются с помощью золь-гель метода при совместном осаждении металлоксидов из водных или неводных

растворов с использованием солей [31] или металлорганических соединений [67]. Размер нанокристаллов в синтезированных таким образом композитах значительно меньше, чем при осаждении в тех же условиях отдельных компонентов металлоксидных композитов, в связи с тем, что при золь-гель формировании нанокомпозита ионы одного компонента внедряются в решетку другого, создавая дефекты и затрудняя рост кристаллов. Соответственно, удельная поверхность образующихся нанокомпозитов выше, чем удельная поверхность индивидуальных оксидов, также полученных методом осаждения [68]. Размер нанокристаллов в нанокомпозитах, синтезированных золь-гель методом, увеличивается с повышением температуры отжига нанокомпозитов вследствие упоминавшейся выше сегрегации примесей в кристаллах и рекристаллизации.

Размер нанокристаллов в сенсорных пленках, получаемых методом аэрозольного напыления, зависит от концентрации распыляемых растворов. Так, при аэрозольном распылении водных растворов хлорида цинка размер частиц оксида цинка в образующейся пленке увеличивается при повышении концентрации прекурсора в распыляемом растворе [69]. Состав композитов, образующихся в результате аэрозольного напыления, в значительной степени определяет их морфологию. Так, полученная таким образом пленка $ZnO\text{-}In_2O_3$, содержащая 25 % ZnO, состоит из удлиненных частиц произвольной формы, представляющих собой агрегаты, состоящие из малых частиц обоих оксидов. В то же время композит, содержащий 80 % ZnO, состоит в основном из отдельных крупных кристаллов оксида цинка, смешанных с наночастицами In_2O_3 [69].

Средний размер нанокристаллов в композитах, полученных золь-гель методом и состоящих из SnO_2 с добавками Fe_2O_3, MoO_3 и V_2O_5, резко снижается с увеличением концентрации добавки до 20 %, а затем в интервале концентраций добавки 20—40 % практически остается неизменным [68]. В то же время удельная поверхность композита, которая при 20 % добавки достигает максимума, при дальнейшем увеличении концентрации добавки сильно снижается. Вероятнее всего, отмеченное уменьшение удельной поверхности обусловлено слипанием и агрегацией нанокристаллов. Поэтому для получения эффективного сенсора важно препятствовать протеканию этих процессов при формировании сенсорного материала. Не случайно, как указывалось выше, наиболее перспективны для сенсоров металлорганические нановолокна с особенно высокой удельной поверхностью, полученные методом электроформования с применением полимеров, которые затрудняют агрегацию составляющих волокно нанокристаллов в процессе его формирования.

Характерно, что и в композитных нановолокнах ZnO-In_2O_3, полученных методом электроформования, размер кристаллитов меньше, чем в нановолокнах индивидуальных оксидов ZnO и In_2O_3, синтезированных тем же методом [70]. В данном случае при зарождении и росте кристаллитов в процессе формирования композитного нановолокна также возможно внедрение посторонних ионов в поверхностные слои кристаллитов, что приводит к образованию поверхностных дефектов, препятствующих росту кристаллитов.

14.4. Проводимость и сенсорные свойства

Проводимость и кондуктометрические сенсорные характеристики наноструктурированных композитных полупроводниковых систем зависят от структуры наночастиц компонентов композита и взаимного расположения этих частиц в чувствительном слое сенсора. При формировании композита из смеси нанокристаллических порошкообразных компонентов образуется сенсорная пленка с полностью неупорядоченным расположением нанокристаллов, связанных между собой и взаимодействующих друг с другом.

Влияние состава композита на его проводимость

Выше уже отмечалось, что механизм проводимости зависит от соотношения между размером r_n нанокристаллов и длиной экранирования заряда L_D в нанокристаллах. При $r_n \leqslant L_D$ нанокристаллическая система является квазиоднородным полупроводником, в котором проводимость обусловлена средней концентрацией электронов проводимости. При $r_n \geqslant L_D$ на межкристаллитных границах возникают барьеры, препятствующие переносу электронов между нанокристаллами. Поскольку сопротивление межкристаллитных областей намного выше сопротивления внутри кристаллов, общее сопротивление нанокристаллической системы в этом случае определяется контактами между нанокристаллами [71].

Детальный анализ проводимости в такой системе проведен в работе [71] на примере нанокомпозита, состоящего из смеси *n*- и *p*-нанокристаллов TiO_2. В такой системе существуют четыре типа электрических контактов между кристаллами: *n*-*n*, *p*-*n* при направлении поля от *p*-кристалла к *n*-кристаллу, *n*-*p* при обратном направлении поля в области контакта и *p*-*p*. Перераспределение электронов и взаимозаряжение контактирующих нанокристаллов приводят к уменьшению барьера на пути переноса электрона в контактах *p*-*n*, но увеличивают этот барьер при контактах *n*-*p*. В неупорядоченной системе кон-

тактирующих частиц возможны различные пути протекания тока, от которых зависят сенсорные характеристики системы.

Пути тока через нанокристаллические агрегаты с гетерогенными межкристаллитными контактами включают контакты с высоким сопротивлением, которые и определяют общее сопротивление такого агрегата. Поэтому в рассматриваемой системе ток будет «обходить» гетерогенные контакты, характеризующиеся более высоким сопротивлением по сравнению с гомогенными, и протекать по гомогенным путям через однородные агрегаты из нанокристаллов одного типа (*n*-*n* или *p*-*p*) [71].

В соответствии с теорией перколяции [72] ток через нанокристаллические агрегаты *n*-*n* или *p*-*p* типа протекает при условии, что эти агрегаты пронизывают все пространство, представляя собой (в терминах теории перколяции) бесконечные кластеры [72]. Образование бесконечного кластера одних частиц (например, *n* или *p*) в композите с другими частицами (например, *p* или *n*) зависит от соотношения между размерами частиц и концентрации частиц определенного типа, из которых образуется такой кластер.

Проведенные в [71] расчеты на основе перколяционной модели показали, что в композите, содержащем *n*-нанокристаллы TiO_2 размером 150 нм, включенные в матрицу из *p*-нанокристаллов TiO_2 размером 1 мкм, уже при концентрации *n*-TiO_2 в композите около 25 % происходит переход от дырочной к электронной проводимости. Соответственно меняется направление сенсорного отклика при детектировании восстановительного газа, в частности CO: падение проводимости композита под действием CO, характерное для нанокристаллического *p*-TiO_2, сменяется ростом проводимости вследствие определяющего влияния включений *n*-TiO_2. Экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчетов [71].

Необходимо отметить, что в данной системе изменение характера проводимости и сенсорных эффектов в композите происходит при концентрациях *n*-TiO_2, намного превышающих перколяционный порог образования бесконечных кластеров *n*-TiO_2 с электронной проводимостью в нанокристаллической среде *p*-TiO_2 (составляющий, согласно проведенным расчетам, около 5 % [71]). Это связано с тем, что дырочная проводимость нанокристаллических кластеров *p*-TiO_2 по величине примерно такая же, как электронная проводимость аналогичных кластеров *n*-TiO_2. Вследствие этого *p*-*n*-трансформация проводимости композита в данном случае происходит тогда, когда подавляющее большинство бесконечных кластеров *p*-TiO_2 разрывается включениями *n*-TiO_2, и электронная проводимость за счет бесконечных кластеров *n*-TiO_2 становится определяющей.

Аналогичные особенности проводимости и сенсорных эффектов характерны и для композитов, состоящих из нанокристаллов *n*-типа, обладающих различной работой выхода. В таких системах при полностью неупорядоченном расположении частиц гомогенные пути тока через агрегаты частиц с одинаковой работой выхода имеют также более низкое сопротивление, чем гетерогенные пути тока через агрегаты, содержащие контакты частиц с высокой и низкой работой выхода, и потому ток протекает по гомогенным путям. В работах [73—75] были детально исследованы проводимость и сенсорные свойства нанокристаллических композитных пленок SnO_2-In_2O_3 и ZnO-In_2O_3, полученных из смеси порошкообразных компонентов по толстопленочной технологии. Эти работы имеет смысл рассмотреть более подробно, поскольку в них выявлена и охарактеризована связь между особенностями проводимости композитного сенсора и его сенсорными свойствами.

Композит SnO_2-In_2O_3, исследованный в работах [73, 74], состоял из нанокристаллов SnO_2 и In_2O_3 примерно одинакового размера (около 70 нм). Электрофизические свойства, в частности проводимость металлоксидных нанокомпозитов, во многом определяются энергетическими характеристиками зонной структуры наночастиц и концентрацией доноров (рис. 14.2). Переходы электронов между наночастицами в бинарных системах зависят от работы

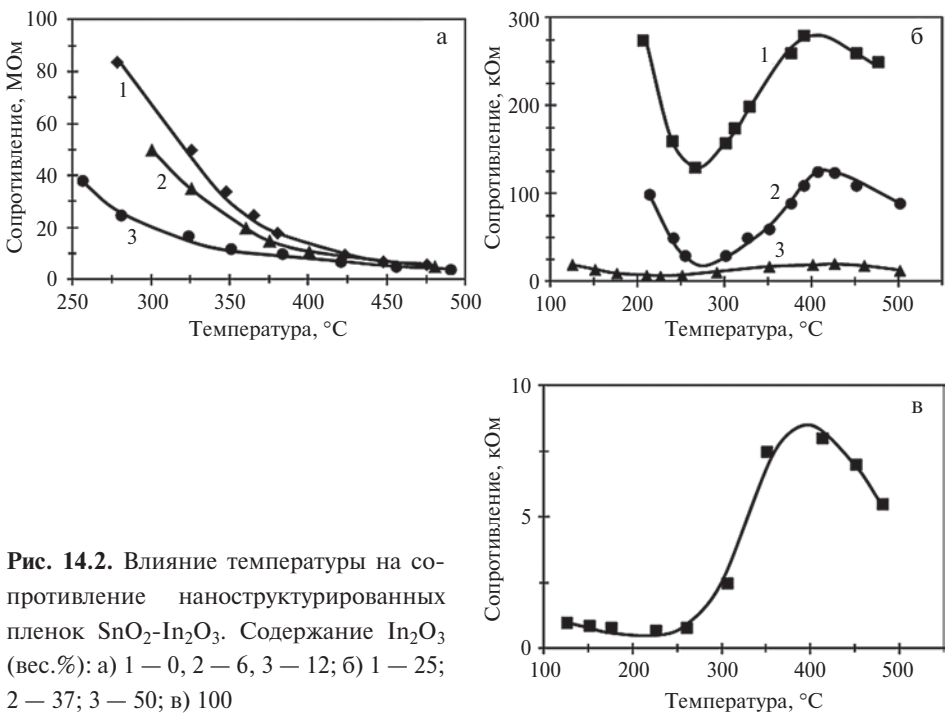


Рис. 14.2. Влияние температуры на сопротивление наноструктурированных пленок SnO_2-In_2O_3. Содержание In_2O_3 (вес.%): а) 1 — 0, 2 — 6, 3 — 12; б) 1 — 25; 2 — 37; 3 — 50; в) 100

выхода электрона из компонентов композита. Работа выхода из кристаллов SnO_2 составляет 4.9 эВ [76], а из кристаллов In_2O_3 — 4.3 эВ [77]. Исходя из этого, In_2O_3 в данной системе будет являться донором по отношению к SnO_2.

При концентрациях In_2O_3 (X_{In}) менее 20 % сопротивление этих композитных пленок, так же как и сопротивление нанокристаллических пленок SnO_2, во всем исследованном температурном интервале от 200 до 550 °C падает с увеличением температуры (см. рис. 14.2а). В то же время температурная зависимость сопротивления для пленок In_2O_3 имеет сложный вид: при повышении температуры сопротивление сначала уменьшается в интервале от 150 до 250 °C, затем заметно возрастает в интервале 250—400 °C, а в области температур выше 400 °C снова падает (см. рис. 14.2в). То есть в интервале 250—400 °C пленка ведет себя как металл — сопротивление растет с температурой, но потом, при дальнейшем повышении температуры, электроны, связанные в поверхностных ловушках, уходят во внутрь наночастиц, и проводимость увеличивается. Аналогичная температурная зависимость наблюдалась также ранее при исследовании пленок In_2O_3, полученных аэрозольным методом [78].

Вероятнее всего, увеличение сопротивления пленок In_2O_3 при повышении температуры от 250 до 400 °C связано с изменением природы кислородных центров, хемосорбированных на поверхности наночастиц In_2O_3 и снижающих концентрацию электронов проводимости в этих частицах. Хемосорбированные кислородные молекулы с малым сродством к электрону диссоциируют, образуя атомы кислорода с высоким электронным сродством [2].

Полученные данные приводят к выводу, что ток в композитных пленках SnO_2-In_2O_3 при малом содержании In_2O_3 проходит по нанокристаллам SnO_2, однако добавки нанокристаллов In_2O_3 приводят к повышению проводимости пленок и отклонению температурной зависимости проводимости от аррениусовской (рис. 14.3). Причиной этих эффектов является перенос электронов от частиц In_2O_3 к частицам SnO_2, причем вклад частиц In_2O_3 в проводимость композита, судя по полученным данным [73, 74], возрастает с понижением температуры.

При содержании In_2O_3 около 20 об.% характер температурной зависимости проводимости в композитных пленках меняется: наблюдается падение проводимости с ростом температуры в интервале 250—400 °C, характерное для нанокристаллической пленки чистого In_2O_3 (рис. 14.2б). Такое поведение свидетельствуют о появлении в композитной пленке путей протекания тока по проводящим кластерам из нанокристаллов In_2O_3 [73].

Следует учитывать, что проводимость In_2O_3 на три-четыре порядка выше проводимости SnO_2, так что проводящие кластеры из частиц In_2O_3 можно рас-

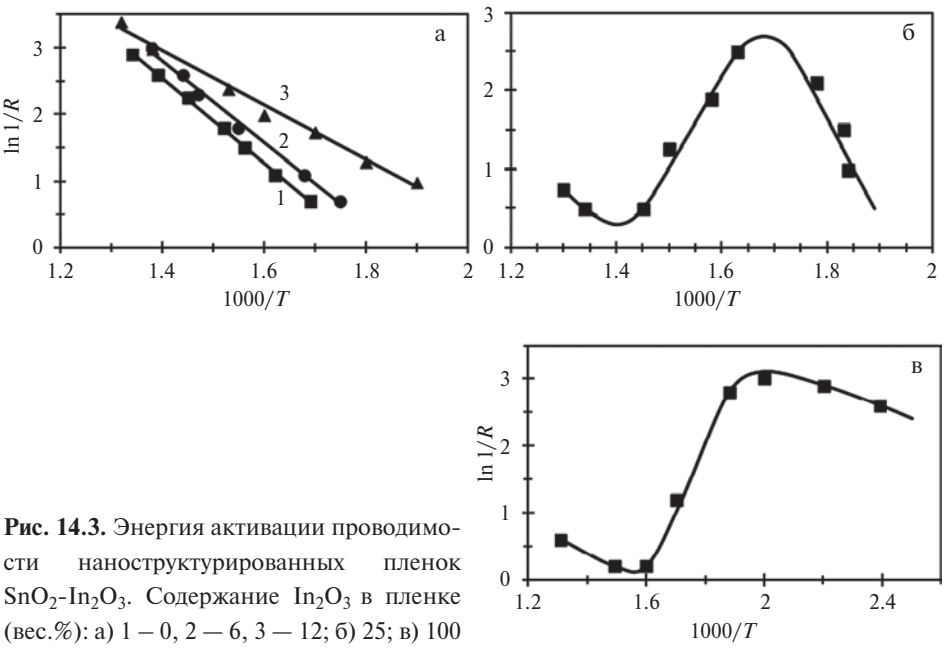


Рис. 14.3. Энергия активации проводимости наноструктурированных пленок SnO_2-In_2O_3. Содержание In_2O_3 в пленке (вес.%): а) 1 – 0, 2 — 6, 3 — 12; б) 25; в) 100

сматривать как квазиметаллические включения в матрице SnO_2, Согласно теории перколяции в случайной плотноупакованной смеси металлических и диэлектрических шариков одинакового размера металлическая проводимость появляется при содержании металла около 25 об.% [72]. Ясно, что эта величина меняется при изменении соотношения между размерами металлических и диэлектрических шариков, и при уменьшении размеров проводящих шариков доля металла, при которой достигается порог перколяции, будет также уменьшаться. Так что полученные экспериментальные данные согласуются с теорией. Рост проводимости при дальнейшем повышении содержания In_2O_3 в композите можно объяснить увеличением числа и разветвлением проводящих кластеров In_2O_3.

Сенсорные характеристики смешанных металлоксидных пленок

Характер проводимости в нанокристаллическом композитном сенсоре SnO_2-In_2O_3 обусловливает особенности сенсорных эффектов при детектировании восстановительных газов, в частности CO и H_2. Чувствительность сенсора S к восстановительным газам, увеличивающим проводимость сенсора, определяется как отношение R_0/R, где R_0 и R — сопротивление пленки в чистом воздухе и в воздухе, содержащем восстановительный газ, соответственно. В данном

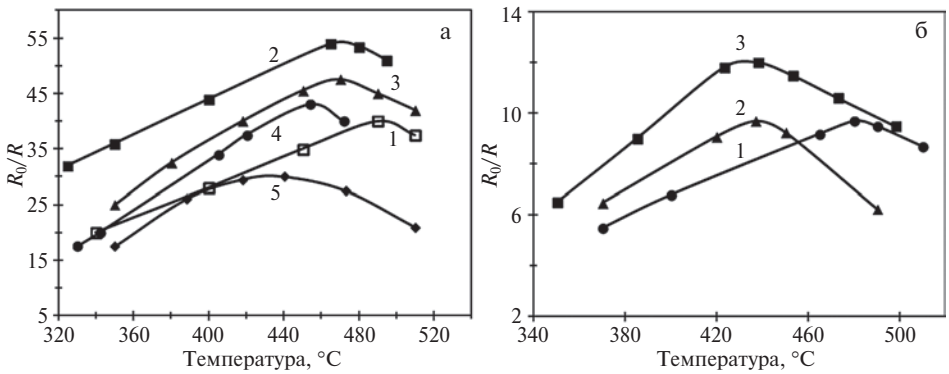


Рис. 14.4. Влияние температуры на сенсорный отклик композитных пленок SnO_2-In_2O_3 различного состава на 2% водорода (а) и 0.46% CO (б). Содержание In_2O_3 в пленке (вес.%): а) 1 — 0, 2 — 20, 3 — 25, 4 — 37, 5 — 100; б) 1 — 20; 2 — 50; 3 — 100

случае температурная зависимость S имеет типичный для полупроводниковых кондуктометрических сенсоров вид кривой с максимумом S_{max} при определенной температуре T_{max} (рис. 14.4).

Как указывается в работе [79], наличие температурного максимума чувствительности, вероятно, связано с конкуренцией между двумя процессами — сенсорной реакцией детектируемого газа, адсорбированного на поверхности чувствительного слоя сенсора, с присутствующими на этой поверхности кислородными центрами и десорбцией анализируемого газа с поверхности чувствительного слоя. Повышение температуры вызывает рост константы скорости сенсорной реакции, но одновременно снижает равновесную концентрацию адсорбированного газа за счет увеличения скорости его десорбции.

В этом случае, согласно проведенным в работе [80] расчетам, значение T_{max} в значительной степени зависит от теплоты адсорбции H_{ad} газа на поверхности чувствительного слоя. Показано, что в исследованных композитах добавление нанокристаллов In_2O_3 в матрицу SnO_2 приводит к сдвигу максимума чувствительности к CO и H_2 в область более низких температур [74]. Скорее всего, это обусловлено снижением теплоты адсорбции этих газов на чувствительном слое композитного сенсора при включении молекул In_2O_3 в наночастицу SnO_2. Важно, что в рассматриваемых нанокомпозитах в интервале значений X_{In} от 0 до 20 %, когда ток протекает по бесконечным кластерам из нанокристаллов SnO_2, величина S_{max} значительно увеличивается с ростом X_{In} (рис. 14.5).

Этот эффект можно объяснить увеличением степени переноса электронов от In_2O_3 в SnO_2 при действии восстановительных газов на нанокристаллический композит SnO_2-In_2O_3 [74]. Число электронов $\Delta n_{In\text{-}Sn}$, которые переходят от In_2O_3 к SnO_2 в процессе установления электронного равновесия между нанокристаллами этих компонентов в композите, в первом приближении пропорционально X_{In} и разнице $\Delta W_{Sn\text{-}In}$ между значениями работы выхода нанокристаллов SnO_2 (W_{SnO_2}) и In_2O_3 ($W_{In_2O_3}$) [74].

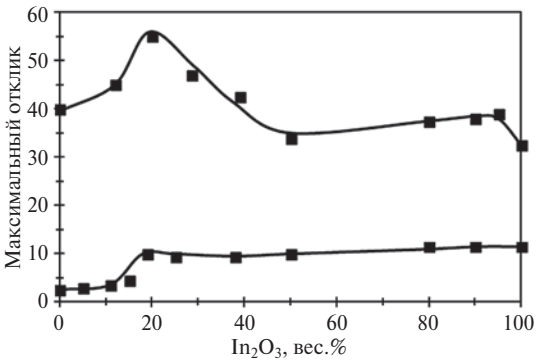


Рис. 14.5. Зависимость максимального сенсорного отклика композитной наноструктурированной пленки SnO_2-In_2O_3 на водород (1) и CO (2) от ее состава

Таким образом,

$$\Delta n_{In\text{-}Sn} = \alpha X_{In} \Delta W_{Sn\text{-}In} = \alpha X_{In}(W_{SnO_2} - W_{In_2O_3}),$$

где α — коэффициент, величина которого зависит от характеристик контакта между нанокристаллами. Реакция восстановительных газов с кислородными центрами (главным образом O^-) на поверхности чувствительного слоя сенсора понижает W_{SnO_2} и $W_{In_2O_3}$ (ср. [81]), но в разной степени. Измерения проводимости композита с малым содержанием In_2O_3, когда ток протекает по бесконечным кластерам из нанокристаллов SnO_2, а нанокристаллы In_2O_3 играют роль электронодонорных добавок, показали, что влияние этих добавок на проводимость композита резко возрастает под действием восстановительных газов. В частности, повышение X_{In} от 0 до 12 % в чистом воздухе увеличивает проводимость композита только на 15—20 %, а в воздухе, содержащем 0.5 % CO, — на 250 % [74].

Полученный результат приводит к выводу, что в присутствии восстановительного газа заметно увеличивается число электронов, переходящих от добавок In_2O_3 к проводящим нанокристаллическим кластерам SnO_2, за счет увеличения $\Delta W_{Sn\text{-}In}$. В результате этого при добавлении нанокристаллов In_2O_3 в матрицу SnO_2 и происходит повышение сенсорного эффекта. Такое влияние добавок In_2O_3 можно рассматривать как электронную сенсибилизацию сенсорного эффекта этими добавками [14].

Предполагается, что кислородные анионы O^- легче реагируют с восстановительными газами на поверхности нанокристаллов In_2O_3, чем на поверхно-

сти нанокристаллов SnO_2, поскольку энергия связи O^- с центром хемосорбции — кислородной вакансией — на поверхности In_2O_3, судя по расчетам [82], должна быть меньше энергии связи O^- с вакансией на поверхности SnO_2. Вместе с тем влияние добавок In_2O_3 на сенсорную чувствительность к водороду отличается от влияния таких добавок на чувствительность к CO. При детектировании водорода композитными сенсорами SnO_2-In_2O_3 возможна также химическая сенсибилизация сенсорного эффекта, обусловленная контактами между нанокристаллами SnO_2 и In_2O_3.

Детектирование водорода включает диссоциативную хемосорбцию водорода на кислородных вакансиях металлоксидных нанокристаллов. Судя по данным о сенсорной эффективности композитов [74], в реакции диссоциативной хемосорбции водорода вакансии SnO_2 более рекционноспособны, чем вакансии In_2O_3. В области контактов между нанокристаллами SnO_2 и In_2O_3 атомы H, образующиеся при диссоциации H_2 на каталитически активных вакансиях SnO_2, реагируют с анионами O^- на поверхности нанокристаллов In_2O_3, поскольку связь этих анионов с нанокристаллами In_2O_3 слабее, чем с нанокристаллами SnO_2. При этом «освобождающиеся» электроны возвращаются в зону проводимости SnO_2, так как энергия сродства к электрону в SnO_2 выше, чем в In_2O_3. Если проводимость композита определяется нанокристаллами SnO_2, то проводимость повышается под действием H_2, и сенсорный эффект увеличивается по сравнению с сенсорным эффектом в чистом нанокристаллическом SnO_2.

При низких концентрациях In_2O_3 величина сенсорного эффекта растет с увеличением X_{In} в связи с увеличением числа контактов между нанокристаллами SnO_2 и In_2O_3, пока X_{In} не достигает критического значения в области 20 %. Дальнейшее повышение X_{In} вызывает снижение сенсорного эффекта, скорее всего, вследствие уменьшения числа контактов SnO_2-In_2O_3 за счет агрегации нанокристаллов и перколяционного перехода на новые пути протекания тока через агрегаты (нити) In_2O_3. По мере замещения путей проводимости через SnO_2 путями проводимости через In_2O_3 в интервале X_{In} от 30 до 50 % сенсорный эффект в композите приближается к сенсорному эффекту для агрегатов In_2O_3, находящихся в окружении нанокристаллов SnO_2. В этом случае сенсорный эффект ниже, чем в чистом нанокристаллическом In_2O_3, по причине переноса электронов от проводящих путей In_2O_3 к окружению SnO_2 (рис. 14.5).

Влияние переноса электронов в композите на проводимость и сенсорные характеристики зависит от соотношения между числом электронов, переходящих от In_2O_3 к SnO_2, и концентрации собственных электронов в этих оксидах. В данном случае, в отличие от композита с проводимостью по кластерам

из нанокристаллов SnO_2, перенос электронов от In_2O_3 к SnO_2 хотя и понижает сенсорную чувствительность, но незначительно вследствие очень высокой концентрации электронов в In_2O_3.

В нанокристаллических композитах ZnO-In_2O_3 нанокристаллы In_2O_3 также выступают в роли электронодонорных добавок, поскольку работа выхода из ZnO (5.2 эВ) больше работы выхода из In_2O_3 (4.3 эВ). В этих композитах малые добавки In_2O_3 (до 20 %) к матрице ZnO, когда ток протекает по нанокристаллам ZnO, вызывают повышение проводимости композита и его чувствительности к H_2 и CO за счет переноса электронов от In_2O_3 к ZnO так же, как и в рассмотренных выше композитах SnO_2-In_2O_3.

После перколяционного перехода к протеканию тока по кластерам нанокристаллов In_2O_3, происходящему при содержании In_2O_3 около 20 % (такая же ситуация наблюдается и для композита SnO_2-In_2O_3) дальнейшее увеличение содержания In_2O_3 приводит к снижению чувствительности композита до чувствительности проводящих кластеров In_2O_3 в среде электроноакцепторных нанокристаллов ZnO. То есть наблюдается примерно такая же картина, как и в системе SnO_2-In_2O_3 при протекании тока по нанокристаллическим кластерам In_2O_3 в среде электроноакцепторных нанокристаллов SnO_2.

Особенность нанокомпозитной системы ZnO-In_2O_3 по сравнению с системой SnO_2-In_2O_3 состоит в том, что малые электроноакцепторные добавки ZnO к матрице In_2O_3 приводят к сильному снижению проводимости композита (или, что то же самое, к росту его сопротивления) и значительному увеличению S_{max} (рис. 14.6). При изменении X_{Zn} от 0 до 5 % рост сопротивления композита сопровождается повышением S_{max} при детектировании как CO, так и H_2.

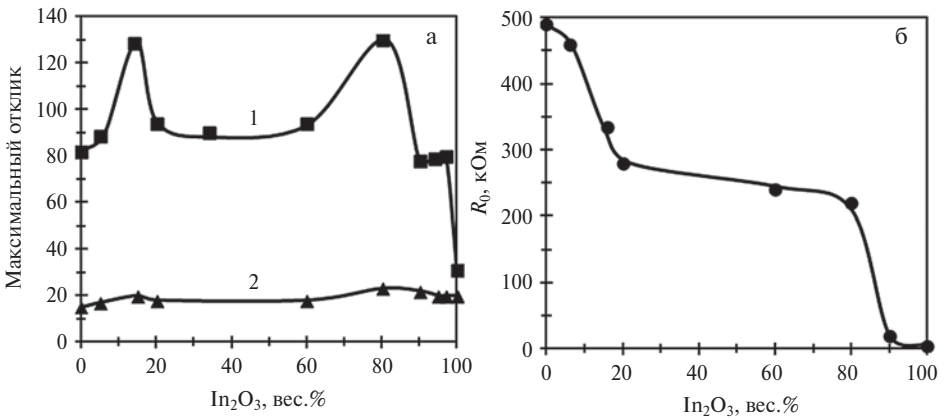


Рис. 14.6. Зависимость максимального отклика композитных пленок ZnO-In_2O_3 (а) при детектировании H_2 (1) и CO (2), а также сопротивления этих пленок (б) в чистом воздухе при 450 °C от их состава

В работах [83, 84] показано, что ZnO в малых количествах (до 3—5 вес.%, что эквивалентно 1.5—2 ат.% Zn) растворяется в нанокристаллах In_2O_3. Происходящее при этом замещение ионов In^{+3} в решетке In_2O_3 ионами Zn^{+2} создает в этих нанокристаллах дополнительное число кислородных вакансий, являющихся центрами хемосорбции детектируемых газов и кислорода. Поэтому эффект малых добавок ZnO (до 3—5 вес.%) к матрице In_2O_3 на проводимость и сенсорную чувствительность смешанной металлоксидной системы $ZnO\text{-}In_2O_3$ объясняется модификацией нанокристаллов In_2O_3 растворенными в них ионами Zn^{+2} [75, 84].

При более высоких концентрациях ZnO такая система трансформируется в нанокомпозит, состоящий из смеси нанокристаллов ZnO и модифицированных оксидом цинка нанокристаллов In_2O_3, взаимодействующих друг с другом. В образовавшемся нанокомпозите при $X_{Zn} < 20$ % путями тока, так же как и в нанокомпозите $SnO_2\text{-}In_2O_3$, являются кластеры из нанокристаллов In_2O_3. Увеличение X_{Zn} от 5 до 20 % приводит к дальнейшему росту сопротивления, а S_{max} на H_2 увеличивается приблизительно вдвое, тогда как S_{max} на CO становится больше только на 15—20 % (рис. 14.6) [75].

Эти явления обусловлены особенностями контактов между нанокристаллами In_2O_3 и ZnO. Как предполагается в работе [75], молекулы кислорода, адсорбированные в области контактов между нанокристаллами In_2O_3 и ZnO, диссоциируют на каталитически активных кислородных вакансиях ZnO [85]. Образующиеся при этом атомы кислорода захватывают электроны преимущественно из прилегающих нанокристаллов In_2O_3, поскольку работа выхода электрона из In_2O_3 существенно меньше, чем из ZnO (см. выше). К тому же концентрация электронов проводимости в In_2O_3 на три порядка больше, чем в ZnO (по разным оценкам, 10^{19}—10^{20} $см^{-3}$ по сравнению с 10^{16}—10^{17} $см^{-3}$ в ZnO) [75].

Нанокристаллы In_2O_3 отличаются тем, что содержат высокую концентрацию мелких ловушек электронов, уровни которых расположены в запрещенной зоне вблизи зоны проводимости. Переходы электронов из этих ловушек, которыми являются кислородные вакансии, в зону проводимости создают высокую концентрацию электронов в этой зоне. Как показано в работе [86], концентрация ловушек — доноров электронов проводимости резко возрастает в приповерхностных слоях нанокристаллов In_2O_3, что заметно увеличивает там концентрацию электронов проводимости. Эти особенности In_2O_3 являются причиной высокой проводимости нанокристаллического In_2O_3, которая обусловлена переходами электронов между нанокристаллами и пропорциональна поверхностной концентрации электронов [59].

Таким образом, в области контактов между нанокристаллами In_2O_3, являющимися проводящими путями композита, и ZnO возрастает скорость образования кислородных анионов O^-. В результате в этих путях снижается концентрация электронов проводимости и тем самым повышается сопротивление композита. Характерно, что такой эффект не наблюдается в нанокомпозите SnO_2-In_2O_3. Это связано с тем, что каталитическая активность нанокристаллов SnO_2 в реакции диссоциации O_2 значительно ниже, чем нанокристаллов ZnO [75].

Между тем увеличение скорости образования анионов O^- в композите, согласно результатам расчетов [2], практически не должно влиять на сенсорную чувствительность S. Величина S зависит от концентрации газа, хемосорбированного на поверхности чувствительного слоя, и отношения константы скорости реакции хемосорбированного газа с анион-радикалами O^- на этой поверхности к константе скорости гибели O^- (вероятнее всего, в результате рекомбинации анион-радикалов [59]).

При детектировании водорода в сенсорной реакции принимают участие атомы водорода, образующиеся при диссоциативной хемосорбции водорода на кислородных вакансиях металлоксида [87]. Сенсибилизация сенсорного отклика на водород нанокристаллами ZnO объясняется высокой активностью кислородных вакансий этих нанокристаллов в процессе диссоциативной хемосорбции водорода [85], тогда как кислородные вакансии в In_2O_3, судя по расчетам [82], более стабильны и менее реакционноспособны. В композитах, в которых ток протекает по нанокристаллам In_2O_3, при контактах этих нанокристаллов с нанокристаллами ZnO атомы водорода, образующиеся на поверхности кристаллов ZnO, частично переходят на поверхность кристаллов In_2O_3, где реагируют с анионами O^-, адсорбированными на этой поверхности, что приводит к повышению сенсорного эффекта. Аналогичные процессы диссоциации молекул водорода на каталитически активных частицах и переноса образующихся атомов между нанокристаллами композита отмечены во многих работах, например в [88].

Таким образом, в нанокомпозитах ZnO-In_2O_3, судя по результатам работы [75], реализуются два типа сенсибилизации сенсорного эффекта, определенные в [14, 89]. Это электронная сенсибилизация, обусловленная переходом электронов между компонентами с различной работой выхода в процессе установления электронного равновесия в композите, и химическая сенсибилизация, причина которой — соединение в композите каталитически активных компонентов с электронодонорными компонентами, обеспечивающими проводимость композита. В сенсоре SnO_2-In_2O_3 с проводимостью по электроноакцепторным нанокристаллами SnO_2 наблюдается практически только

электронная сенсибилизация сенсорного эффекта электронодонорными нанокристаллами In_2O_3 в результате перехода электронов от In_2O_3 к SnO_2.

В нанокомпозите ZnO-In_2O_3 такая сенсибилизация также действует, но лишь при малом содержании In_2O_3 в среде электроноакцепторных частиц ZnO. Напротив, при малом содержании ZnO, когда проводимость осуществляется через нанокристаллы In_2O_3, в композите происходит химическая сенсибилизация сенсорного эффекта под действием нанокристаллов ZnO, находящихся в контакте с нанокристаллами In_2O_3. В этом случае высокореакционноспособные атомы водорода, образующиеся при диссоциации молекул водорода на каталитически активных вакансиях ZnO, частично переходят на нанокристаллы In_2O_3 в проводящих кластерах In_2O_3, увеличивая скорость сенсорной реакции и тем самым повышая сенсорный эффект. Причины снижения эффекта при увеличении X_{Zn} от 20 до 40 вес.% пока до конца не ясны. Можно думать, что падение сенсорного эффекта в этих системах вызвано уменьшением площади поверхности раздела между нанокристаллами In_2O_3 и ZnO вследствие агрегации нанокристаллов ZnO.

В работе [90] были исследованы сенсоры на основе смешанных оксидных нановолокон ZnO-In_2O_3. Такие нановолокна были синтезированы из смеси графитового порошка с нанопорошками In_2O_3 и ZnO, содержащей около 3 мол.% Zn, путем сублимации металлоксидов в токе инертного газа. В этом случае при использовании тонкого слоя золота в качестве катализатора роста нановолокон образуются высококристаллические нановолокна In_2O_3, в решетке которых растворены ионы цинка. Полученная таким образом хаотическая система нановолокон, по сути, аналогична рассмотренной выше неупорядоченной системе взаимодействующих друг с другом нанокристаллов In_2O_3, модифицированных ионами цинка.

Допирование нановолокон In_2O_3 ионами цинка приводит к повышению сенсорного эффекта для CO и H_2 примерно в одинаковой степени (в 8—10 раз). Сенсибилизирующее воздействие ионов цинка в этом случае значительно сильнее, чем в описанном выше нанокристаллическом композите, сформированном из нанокристаллов In_2O_3 и ZnO (на 200—250 % [75]) по толстопленочной технологии. В результате внедрения ионов цинка в нановолокна In_2O_3 особенно сильно (примерно в 20 раз) увеличивается также сенсорная чувствительность нановолокон к этанолу.

При синтезе смешанных оксидных нановолокон ZnO-In_2O_3 методом электроформования образуется система композитных нановолокон, состоящих из наночастиц In_2O_3 и ZnO. Такой сенсор обладает высокой чувствительностью к триметиламину и этанолу, намного превышающей чувствительность аналогичного сенсора из нановолокон ZnO [12]. Как отмечается в

работе [12], между контактирующими в нановолокнах частицами In_2O_3 и ZnO происходит перенос электронов, сопровождающийся соответствующим взаимозаряжением этих частиц по аналогии с системой *p*- и *n*-частиц, рассмотренной в работе [91]. Наблюдаемые эффекты можно объяснить увеличением скорости хемосорбции полярных молекул триметиламина и этанола в областях гетерогенных контактов между противоположно заряженными частицами. Кроме того, в этих областях под действием каталитически активных центров в частицах ZnO возможно ускорение сенсорных реакций хемосорбированных молекул с кислородными анионами на поверхности контактирующих наночастиц.

Важно, что сочетание нанокристаллов In_2O_3 и ZnO в смешанных композитных нановолокнах сенсора позволяет не только повысить чувствительность сенсора к триметиламину и этанолу, но и значительно увеличить селективность детектирования триметиламина в присутствии этанола. Истинные причины этого эффекта в работе [12] не определены, но, скорее всего, повышение селективности сенсорного отклика в композите по сравнению с сенсором на основе нановолокон ZnO обусловлено изменением природы центров хемосорбции. Имеет место разделение зарядов на контактирующих нанокристаллах In_2O_3 и ZnO в композитных нановолокнах так же, как в рассмотренных ранее нанокомпозитах ZnO-In_2O_3 [75].

Исследование композитных сенсоров, в которых нанокристаллы с различными электронными характеристиками и химическими свойствами соединены друг с другом, позволило выяснить роль гетерогенных контактов при детектировании химических соединений в воздухе. С этой целью в работе [92] была изучена сенсорная система, состоящая из слоя нановолокон ZnO, на который нанесен слой нановолокон In_2O_3. Оба слоя были синтезированы методом электроформования из растворов соответствующих солей с последующей термической обработкой. Образующаяся двухкомпонентная двухслойная пленка In_2O_3-ZnO имеет чувствительность к этанолу в 5—10 раз более высокую, чем однокомпонентная пленка из нановолокон ZnO. К тому же максимум чувствительности S_{max} двухслойной пленки по сравнению с аналогичной пленкой ZnO сдвинут на 100 градусов в сторону более низких температур — от 300 до 200 °C [92].

Влияние контактов между металлоксидными нанокристаллами с различными физико-химическими свойствами на сенсорные свойства композитного сенсора было обнаружено также при исследовании нанокристаллического композитного сенсора SnO_2-ZnO, полученного из водных суспензий нанокристаллов SnO_2 и ZnO [32]. При 300 °C чувствительность этого сенсора к этанолу в два раза выше чувствительности к ацетону [32]. Предполагалось, что в

контактных областях между нанокристаллами увеличение селективности детектирования этанола в присутствии ацетона обусловлено в значительной степени специфическим сочетанием кислотно-основных и окислительно-восстановительных центров.

Резкое увеличение сенсорной чувствительности к CO (S_{CO}) и H_2 (S_{H_2}) отмечено и для нанокристаллических пленок SnO_2 с малыми (около 1 вес.%) добавками Co_3O_4 [93]. В этих пленках, полученных по толстопленочной методике из смеси предварительно синтезированных кристаллов, образуются *p*-*n*-контакты между *n*-нанокристаллами SnO_2 и *p*-нанокристаллами Co_3O_4. Добавки *p*-Co_3O_4 значительно понижают электронную проводимость в пленке SnO_2. Это обусловлено тем, что, поскольку работа выхода электрона из нанокристаллов Co_3O_4 ($W_{Co_3O_4}$) выше, чем из нанокристаллов SnO_2 (W_{SnO_2}), при контактах *p*-Co_3O_4-*n*-SnO_2 электроны переходят от SnO_2 к Co_3O_4.

Предполагается, что в данной системе сенсорная реакция восстановительных газов CO и H_2 с кислородными анионами, адсорбированными на поверхности кристаллитов Co_3O_4, протекает эффективнее, чем с кислородными анионами на поверхности кристаллитов SnO_2 [93]. Поэтому в результате сенсорной реакции разность между $W_{Co_3O_4}$ и W_{SnO_2} уменьшается. Соответственно уменьшается отток электронов от SnO_2 к Co_3O_4, что и приводит к повышению сенсорного эффекта. Таким образом, в данном случае, по мнению авторов [93], происходит электронная сенсибилизация сенсорного эффекта, аналогичная той, которая была рассмотрена выше на примере композита SnO_2-In_2O_3 [75].

Влияние малых кластеров каталитически активного компонента на сенсорный отклик

В композитной системе In_2O_3-CeO_2, полученной по той же толстопленочной методике с использованием нанокристаллов этих оксидов со средним размером 50—80 нм, сильное увеличение сенсорной чувствительности к H_2 и CO происходит также при малом (1—3 вес.%) содержании CeO_2 (X_{Ce}) [94] (рис. 14.7).

Характерно, что увеличение чувствительности в данном случае сопровождается только незначительным повышением сопротивления композитного сенсора. Такое изменение сопротивления при добавлении CeO_2 к нанокристаллам In_2O_3 свидетельствует о том, что CeO_2 не растворяется в этих нанокристаллах [94]. На основании результатов [34] эти данные объясняются тем, что при малом количестве кристаллов CeO_2, добавленных к In_2O_3, в процессе формирования композита они дробятся и распределяются по поверхности кристаллов оксида индия в виде некристаллических нанокластеров, которые

не регистрируются рентгеновской дифракцией [94].

Аналогичные кластеры CeO_2, как отмечалось в разделе 14.2, были обнаружены на поверхности нанокристаллов оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Образование малых частиц на поверхности нанокристаллов In_2O_3 в композите CeO_2-In_2O_3 подтверждается сравнением снимков в сканирующем электронном микроскопе исходных нанокристаллов In_2O_3 со снимками нанокристаллов In_2O_3 композита.

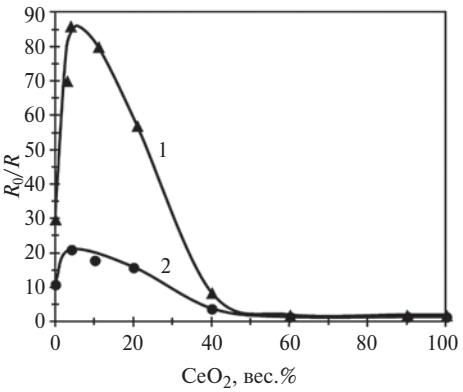


Рис. 14.7. Зависимость максимального отклика композитных пленок CeO_2-In_2O_3 при детектировании H_2 (1) и CO (2) от содержания CeO_2

Увеличение сенсорной чувствительности к водороду композитной пленки CeO_2-In_2O_3 связано с промотированием диссоциации водорода малыми кластерами оксида церия, содержащими высокую концентрацию активных кислородных вакансий, которые являются центрами хемосорбции водорода в CeO_2 [95, 96]. Показано, что часть образующихся на поверхности кластеров CeO_2 атомов водорода относительно слабо связана с поверхностью этих кластеров [96] и при рабочих температурах (300—500 °C) способна переходить на поверхность кристалла In_2O_3. Реакция этих атомов водорода с анионами O^-, адсорбированными на поверхности кристаллов In_2O_3, которая приводит к возвращению захваченных электронов в зону проводимости In_2O_3, а следовательно, и к повышению проводимости композита, протекает на границе раздела между In_2O_3 и кластерами CeO_2. Схема такого процесса показана на рис. 14.8а.

Добавки CeO_2 в пленку In_2O_3 повышают сенсорный эффект и при детектировании CO, правда, в значительно меньшей степени, чем при детектировании водорода (рис. 14.7). Хемосорбция CO в композитной системе преимущественно протекает на кластерах CeO_2, расположенных на поверхности нанокристаллов In_2O_3, поскольку они имеют намного более высокую концентрацию кислородных вакансий, являющихся центрами хемосорбции CO, чем нанокристаллы In_2O_3. На границе раздела между In_2O_3 и кластерами CeO_2 возникают особо благоприятные условия для реакции хемосорбированного CO с анионами O^-, находящимися на поверхности кристаллов In_2O_3 у этой границы.

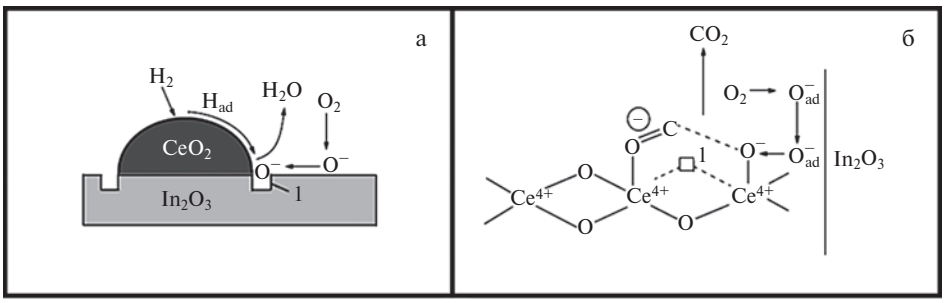


Рис. 14.8. Предполагаемая схема сенсорного процесса детектирования водорода (а) и CO (б) в композите, содержащем нанокристаллы In_2O_3 с нанесенными на них кластерами CeO_2. 1 — кислородная вакансия

Как показано на схеме (рис. 14.8б), в комплексе между молекулой CO и анион-радикалом O^-, образующимся в кислородной вакансии в CeO_2, реакционная способность CO в реакции с O^- возрастает, поскольку связь между CO и вакансией приводит к появлению неспаренного электрона в молекуле CO. Увеличение скорости реакции

$$CO + O^- \rightarrow CO_2 + e^-$$

в кислородных вакансиях в CeO_2 на границе между кластерами CeO_2 и кристаллами In_2O_3 в сочетании с диффузией хемосорбированного на этих кристаллах кислорода к местам реакции приводит к наблюдаемому повышению сенсорного эффекта в композитном сенсоре CeO_2-In_2O_3 по сравнению с сенсорным эффектом в In_2O_3.

Таким образом, расположенные на поверхности наночастиц In_2O_3 малые кластеры CeO_2 промотируют сенсорные реакции между восстановительными газами (H_2 и CO) и кислородными анионами на границе раздела между этими кластерами и нанокристаллами In_2O_3. Это приводит к увеличению сенсорного эффекта при введении в In_2O_3 небольших добавок CeO_2. Наибольшую чувствительность демострируют композитные пленки с 3—10 вес.% CeO_2 (рис. 14.7). Дальнейшее обогащение композита двуокисью церия приводит к заметному падению чувствительности. Так, при 40 вес.% CeO_2, когда кластеры CeO_2 превращаются в нанокристаллы, чувствительность становится значительно меньше, чем для чистого In_2O_3.

Этот эффект можно объяснить агрегацией кластеров с образованием более крупных частиц CeO_2, обладающих меньшей удельной поверхностью. В результате этого сокращается зона сенсорной реакции, т. е. пограничная зона между этими частицами и окружающей их поверхностью In_2O_3. Кроме того, укрупнение частиц CeO_2 приводит к значительному уменьшению концентра-

ции кислородных вакансий в этих частицах [94], что снижает активность этих частиц и, соответственно, скорость сенсорной реакции. При концентрациях CeO_2 более 40 вес.% сопротивление композитной пленки резко возрастает вследствие перколяционного перехода. Происходит изменение путей прохождения тока от пути через нанокристаллы In_2O_3 с высокой концентрацией электронов проводимости до пути через нанокристаллы CeO_2 с низкой концентрацией электронов проводимости. По сути, большое число малых нанокластеров CeO_2 перекрывает протекание тока между наночастицами In_2O_3. Соответственно, чувствительность композитного сенсора падает, приближаясь к чувствительности нанокристаллического CeO_2.

В разделе 14.2 отмечалось, что композитные сенсоры, содержащие малые полупроводниковые или металлические кластеры на поверхности металлоксидных нанокристаллов, формируются главным образом в результате осаждения кластеров из газовой фазы или импрегнирования нанокристаллов растворами солей с последующей термической обработкой импрегнированных нанокристаллов.

Характерно, что композиты CeO_2-In_2O_3, сформированные в результате импрегнирования нанокристаллического оксида индия раствором азотнокислого церия с последующей термической трансформацией солей в оксид церия [35], демонстрируют примерно ту же зависимость сенсорной чувствительности от содержания оксида церия, что и композитные сенсоры, полученные из смеси оксидных нанопорошков по классической толстопленочной технологии. Нами установлено, что максимальный сенсорный отклик в обоих случаях наблюдается при добавлении к оксиду индия около 5 % CeO_2. Можно сделать вывод, что в обоих случаях увеличение сенсорной чувствительности при добавлении CeO_2 к In_2O_3 обусловлено одной причиной — химической сенсибилизацией сенсорного эффекта под действием химически активных кластеров CeO_2, образующихся в процессе формирования композита.

Действительно, согласно спектрам комбинационного рассеяния в нанокристаллической пленке In_2O_3, импрегнированной CeO_2, образуются кластеры CeO_2 со средним размером 7—9 нм [35]. Следует отметить, что подобная картина наблюдалась нами и для системы ZnO-In_2O_3: как при импрегнировании, так и для образцов, полученных толстопленочной технологией [29, 30], максимальный эффект наблюдается при добавлении около 20 % оксида цинка к In_2O_3 (рис. 14.9). Важно, что метод импрегнирования приводит к получению более эффективных сенсоров.

Сенсорные свойства наногетерогенных систем, состоящих из металлоксидных нанокристаллов, на поверхности которых находятся металлические и металлоксидные малые кластеры, были исследованы во многих работах.

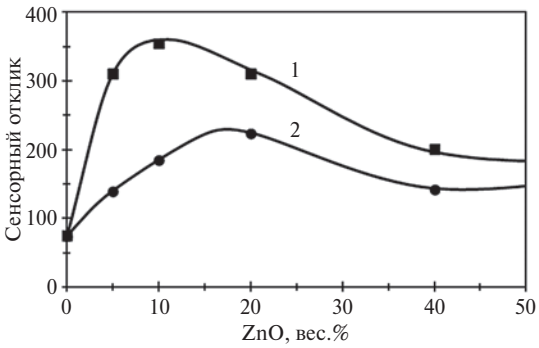


Рис. 14.9. Влияние способа приготовления наноструктурированных пленок ZnO-In_2O_3 различного состава на их максимальный отклик на 1100 м.д. водорода в воздухе. Способ приготовления: 1 — метод импрегнирования In_2O_3 раствором нитрата цинка; 2 — смесь коммерческих нанопорошков

Классической в этом отношении является работа [14], в которой рассмотрены нанокристаллические пленки SnO_2, содержащие полупроводниковые кластеры Ag_2O и PdO. Эти кластеры были получены в результате термической обработки на воздухе нанокристаллов SnO_2, импрегнированных растворами солей серебра и палладия [96]. Кластеры Ag_2O и PdO размером 5—10 нм на поверхности SnO_2 вызывают резкое увеличение сопротивления нанокристаллической пленки SnO_2 вследствие перехода электронов от SnO_2 к этим кластерам, имеющим существенно более высокие, чем SnO_2, значения работы выхода. Под действием H_2 и CO оксидные кластеры быстро восстанавливаются до металлических, и отток электронов от SnO_2 прекращается, что дает значительное повышение сенсорного эффекта [14].

Следовательно, в данной системе имеет место электронная сенсибилизация сенсорного эффекта кластерами Ag_2O и PdO, хотя, как указано в [97], для SnO_2 с каталитически активными кластерами PdO возможна и химическая сенсибилизация, рассмотренная выше для нанокристаллического оксида индия с кластерами CeO_2. Однако электронная сенсибилизация сенсорного эффекта в системе CeO_2-In_2O_3 исключена, поскольку сильное увеличение сенсорного эффекта при добавлении электроноакцепторных кластеров CeO_2 к In_2O_3 не сопровождается сколько-нибудь значительным повышением исходного сопротивления сенсора [94].

Варьируя природу малых металлоксидных кластеров, находящихся на поверхности нанокристаллов, образующих чувствительный слой сенсора, можно осуществить избирательную химическую сенсибилизацию сенсорных эффектов для газов определенного типа и тем самым повысить селективность детектирования этих газов.

В частности, небольшие количества (3—5 вес.%) малых кластеров La_2O_3, нанесенные на нанокристаллы SnO_2 чувствительного слоя сенсора в результате термической обработки этих нанокристаллов, импрегнированных раствором солей лантана, приводят к резкому росту чувствительности сенсора к эта-

нолу. Так, при температуре 300 °C добавление 5 вес.% оксида лантана к SnO_2 приводит к увеличению сенсорного отклика на 1000 м.д. этанола от 17 до 720. Однако добавки таких кластеров оказывают значительно меньший эффект при детектировании изобутанола [14, 98], а аналогичные добавки MnO_2 снижают чувствительность SnO_2 сенсора к этанолу почти до нуля [14]. Кластеры La_2O_3, в отличие от кислотных кластеров MnO_2, являются основаниями и катализируют реакцию дегидрогенизации адсорбированного на SnO_2 этанола, приводящую к образованию активного промежуточного продукта CH_3CHO, что и обеспечивает высокий сенсорный эффект [14].

Чувствительность нанокристаллического сенсора In_2O_3 к CO и селективность детектирования CO в присутствии водорода резко возрастают после введения в чувствительный слой сенсора малых добавок Rb_2O и Co_3O_4. Это происходит в результате импрегнирования нанокристаллов In_2O_3 растворами солей кобальта и рубидия с последующей термической трансформацией этих солей в оксиды [99].

Особенно сильное влияние на сенсорные свойства нанокристаллического In_2O_3 оказывают добавки Co_3O_4. Было показано, что 0.5 мол.% Co_3O_4 в импрегнированных образцах In_2O_3 при 200 °C повышают величину S_{CO} в 128 раз, а отношение S_{CO}/S_{H_2} — в 35 раз [99]. Причины такого изменения сенсорных характеристик In_2O_3 не выяснены. Следует иметь в виду, что Rb_2O и Co_3O_4 являются *p*-полупроводниками, так что на границах нанокристаллов In_2O_3 с частицами добавленных оксидов образуются *p*-*n*-контакты с переносом электронов от In_2O_3 к этим оксидам. Возможно, эти контакты действуют как центры хемосорбции CO и H_2, причем константа скорости хемосорбции полярных молекул CO, содержащих неподеленные электронные пары, на *p*-*n*-центрах с разделенными зарядами выше, чем молекул H_2.

Сенсорные нановолокна типа ядро-оболочка

В последнее время особое внимание специалистов в области полупроводниковых сенсоров привлекают композитные нановолокна типа ядро-оболочка, в которых нановолокно одного оксида окружено слоем другого оксида, как изображено на рис. 14.10, где в качестве примера выбрано нановолокно SnO_2-ZnO.

Различные методы синтеза таких нановолокон описаны выше, в разделе 14.2. Исследования ряда наногетерогенных систем, состоящих из композитных нановолокон типа ядро-оболочка, в частности SnO_2-ZnO [100, 101], ZnO-SnO_2 [50], In_2O_3-ZnO [102] и α-Fe_2O_3-ZnO [103] (здесь первый оксид — ядро, а второй — оболочка), показали, что чувствительность таких сенсорных

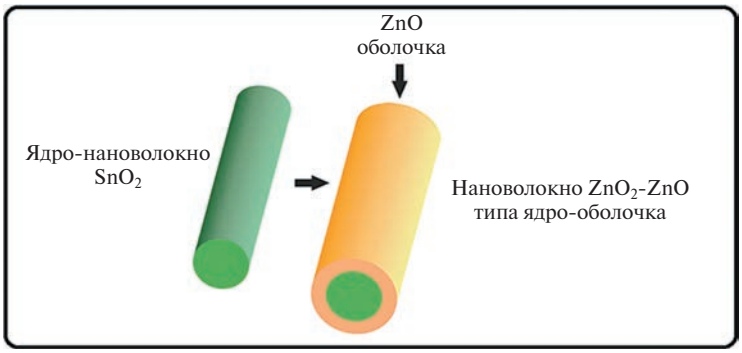


Рис. 14.10. Схематичное изображение композитного нановолокна SnO_2-ZnO со структурой типа ядро-оболочка

систем при детектировании восстановительных газов значительно превосходит чувствительность аналогичных систем из нановолокон, образованных индивидуальными компонентами композитного сенсора. В работе [101] для системы композитных нановолокон SnO_2-ZnO была исследована зависимость сопротивления и сенсорной чувствительности к CO и ароматическим углеводородам от толщины оболочки ZnO, нанесенной на нановолокно SnO_2 (рис. 14.11, 14.12).

В отличие от других работ в данном случае ZnO наносился на гладкое монокристаллическое волокно SnO_2 методом осаждения атомных слоев, так что полученная оболочка ZnO полностью экранировала внутреннее нановолокно. Сопротивление и сенсорная чувствительность наногетерогенной системы, состоящей из нановолокон SnO_2-ZnO, с увеличением толщины оболочки ZnO сначала растут до определенных максимальных значений, а затем уменьшаются (см. рис. 14.11 и 14.12).

Максимальные значения сопротивления и чувствительности такой системы достигаются при толщине оболочки, близкой к дебаевской длине экранирования заряда в ZnO (λ_{ZnO}), которая по разным оценкам составляет от 22 до 35 нм [101]. Сопротивление рассматриваемой системы определяется сопротивлением контактов между композитными нановолокнами и, согласно работе [59], меняется обратно пропорционально концентрации электронов в оболочке ZnO, которые при толщине оболочки не более λ_{ZnO} распределены равномерно по всему объему оболочки. Следует отметить, что при нанесении на нановолокно SnO_2 оболочки из ZnO эффективность детектирования окислительных газов, в частности NO_2, резко падает [101].

В композитном волокне концентрация электронов проводимости в оболочке ZnO уменьшается по сравнению с концентрацией электронов в чистом ZnO, что обусловлено двумя факторами. Первый фактор — это переход электронов

проводимости от оболочки к ядру вследствие того, что работа выхода электрона из ZnO меньше, чем из SnO_2. Кроме того, на поверхности нановолокна, как уже отмечалось, при рабочих температурах сенсора 200—400 °С происходит диссоциативная хемосорбция кислорода с образованием кислородных атомов, захватывающих электроны из зоны проводимости ZnO. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что в оболочке с толщиной, существенно меньше λ_{ZnO}, концентрация собственных электронов ZnO близка к нулю [101]. Но в этом случае начинает играть роль обратный процесс перехода электронов от SnO_2 к ZnO: тонкие оболочки ZnO могут «заливаться» электронами из ядра SnO_2 аналогично тонким диэлектрическим слоям на поверхности металлов или полупроводников [1].

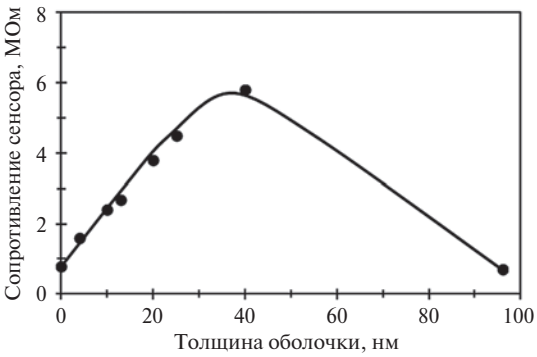


Рис. 14.11. Влияние толщины оболочки (ZnO) на сопротивление сенсора SnO_2-ZnO типа ядро-оболочка

Эффект переноса электронов от SnO_2 к ZnO быстро уменьшается по мере увеличения толщины оболочки ZnO в пределах от 0 до λ_{ZnO}, соответственно растет сопротивление системы нановолокон SnO_2-ZnO. В то же время при

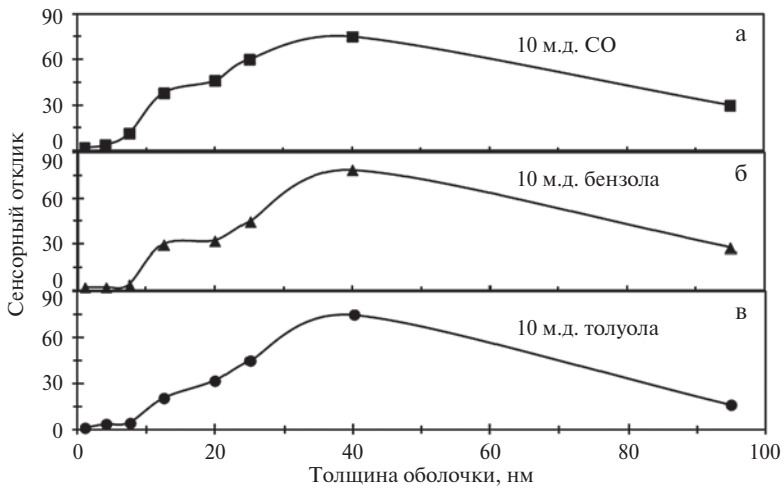


Рис. 14.12. Влияние толщины оболочки (ZnO) на величину сенсорного отклика сенсора SnO_2-ZnO типа ядро-оболочка при детектировании 10 м.д. CO (а), бензола (б) и толуола (в) при 300 °С

толщине оболочки значительно больше λ_{ZnO} сопротивление этой системы приближается к сопротивлению системы нановолокон чистого ZnO, так что максимум сопротивления достигается при толщине оболочки ZnO, близкой к λ_{ZnO} [101].

Если можно найти разумное объяснение зависимости сопротивления рассмотренной системы нановолокон ядро-оболочка от толщины оболочек, то причины аналогичной зависимости сенсорной чувствительности пока не только не определены, но нет и внятных гипотез, интерпретирующих сенсорные свойства этой и других систем такого рода. Между тем выяснение механизма сенсорных эффектов в нановолокнах типа ядро-оболочка важно, поскольку такие сенсорные системы отличаются чрезвычайно высокой чувствительностью к следам различных органических соединений в воздухе. Это делает их весьма перспективными при разработке новых усовершенствованных сенсоров для детектирования токсичных и взрывоопасных газов.

Заключение

Данная глава посвящена способам получения и свойствам полупроводниковых наноструктурированных композитных сенсоров на основе металлоксидов при детектировании восстановительных газов в окружающей среде. На воздухе сенсор содержит анион-радикалы O^-, образующиеся при диссоциативной хемосорбции кислорода на металлоксидных частицах сенсора с захватом электронов из зоны проводимости сенсора. Сенсорная реакция восстановительных газов с этими анион-радикалами сопровождается освобождением захваченных электронов и их возвращением в зону проводимости. Это понижает сопротивление сенсора, что и является физическим проявлением сенсорного эффекта.

Приведенные в данной главе данные убедительно свидетельствуют о том, что использование при формировании сенсорной системы компонентов, обладающих различными электронными, каталитическими и физико-химическими свойствами, приводит к сенсибилизации сенсорного эффекта в смешанном наноструктурированном композите. В частности, как показывают исследования, в процессе синтеза нанокомпозита возможна модификация нанокристаллов исходных компонентов вследствие растворения ионов одного компонента в решетке другого, что меняет электронные характеристики нанокристаллов и, соответственно, сенсорные свойства композита. Степень

такой модификации зависит от природы и структуры металлоксидов, а также от метода формирования композита.

Вторым фактором, влияющим на сенсорные свойства композита, является перенос заряда между контактирующими нанокристаллами композита, обладающими различной работой выхода электрона. В результате сенсорной реакции меняется разность между значениями работы выхода контактирующих кристаллов и, соответственно, степень переноса заряда при контакте, что вызывает изменение сенсорного эффекта. Электронная сенсибилизация сенсорного эффекта в композите происходит в системах, где изменение процесса переноса заряда под действием сенсорной реакции вызывает приток электронов проводимости в нанокристаллы, образующие пути протекания тока в нанокомпозите.

В нанокомпозитах можно реализовать также механизм химической сенсибилизации сенсорного эффекта. Характерным примером проявления химической сенсибилизации является нанокристаллический полупроводниковый металлоксид, в который добавлены каталитически активные частицы металла или другого оксида, содержащие центры хемосорбции детектируемого газа. Хемосорбированные молекулы переходят на нанокристаллы полупроводника (т. е. происходит так называемый spillover), через которые в композите проходит ток, и реагируют с кислородными анионами на поверхности этих нанокристаллов, повышая концентрацию электронов проводимости в путях тока. Особенно высокая химическая сенсибилизация сенсорного эффекта под действием каталитически активных добавок наблюдается при детектировании водорода и углеводородов, которая включает стадию диссоциации анализируемых молекул с образованием активных атомов и радикалов.

Преимущества композитных сенсоров, включающих различные металлоксиды, особенно важны при детектировании сложных органических соединений. Детектирование таких соединений, как правило, представляет собой многостадийный процесс. Типичным примером является процесс детектирования спиртов, включающий как окислительно-восстановительные реакции, так и кислотно-основные взаимодействия. Для достижения высокого отклика в таких системах необходимо, чтобы сенсор состоял из смеси двух металлоксидов, один из которых обладает кислотно-основными характеристиками и обеспечивает адсорбцию молекул спирта на поверхности сенсора, а другой имеет окислительно-восстановительные свойства и приводит к окислению спирта под действием присутствующих в нем активных кислородных центров.

Таким образом, использование смешанных металлоксидных систем является эффективным способом улучшения эффективности и селективности ме-

таллоксидных сенсоров и позволяет формировать сенсорные системы, обладающие необходимым комплексом эксплуатационных свойств.

Авторы

Герасимов Генрих Николаевич, д.х.н., ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физика наносистем, физика и химия сенсорных явлений

Громов Владимир Федорович, д.х.н., профессор, ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физика и химия сенсорных явлений, радикальная полимеризация

Трахтенберг Леонид Израйлевич, д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией ИХФ РАН. Область научных интересов: физика наносистем, физика и химия сенсорных явлений, туннельные явления.

Литература

1. *Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.* Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. — 672 с.
2. *Barsan N., Weimar U.* Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. — J. Electroceramics, 2001, **7**, 143.
3. *Белышева Т.В., Боговцева Л.П., Казачков Е.А., Серебрякова Н.В.* Сенсорные свойства допированных пленок In_2O_3 как сенсоров для NO_2 в воздухе. — Ж. аналитической химии 2003, **58**, 646.
4. *Wetchakun K., Samerjai T., Tamaekong N., Liewhiran C., Siriwong C., Kruefu V., Wisitsoraat A., Tuantranont A., Phanichphant S.* Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. — Sens. Actuators B, 2011, **160**, 580.
5. *Li G.J., Zhang X.H., Kawi S.* Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO gas sensors. — Sens. Actuators B, 1999, **60**, 64.
6. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Kozhushner M.A., Ilegbusi O.J.* Experimental investigations and modeling of gas sensing effect in mixed metaloxide nanocomposites. 261-296. in Chemical Sensors: Simulation and Modeling / edited by G. Korotcenkov — N.Y.: Momentum Press, 2012. — 486 p.
7. *Korotcenkov G.* Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches. — Sens. Actuators B, 2005, **107**, 209.
8. *de Lacy Costello B.P.J., Ewen R.J., Ratcliffe N.M., Sivanand P.S.* Thick film organic vapour sensors based on binary mixtures of metal oxides. — Sens. Actuators B, 2003, **92**, 159.
9. *Zakrzewska K.* Mixed oxides as gas sensors. — Thin Solid Films, 2001, **391**, 229.

10. *Moon W.J., Yu J.H., Man C.G.* The CO and H_2 gas selectivity of CuO-doped SnO_2-ZnO composite gas sensor. — Sens. Actuators B, 2002, **87**, 464.
11. *Choi U.-S., Sakai G., Shimanoe K., Yamazoe N.* Sensing properties of SnO_2-Co_3O_4 composites to CO and H_2. — Sens. Actuators B, 2004, **98,** 166.
12. *Lee C.-S., Kim I.-D., Lee J.-H.* Selective and sensitive detection of trimethylamine using ZnO-In_2O_3 composite nanofibers. — Sens. Actuators B, 2013, **181,** 463.
13. *Lou Z., Wang L., Fei T., Zhang T.* Enhanced ethanol sensing properties of NiO-doped SnO_2 polyhedral. — New J. Chem., 2012, **36**, 1003.
14. *Yamazoe N.* New approaches for improving semiconductor gas sensors. — Sens. Actuators B, 1991, **5**, 7.
15. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Receptor function and response of semiconductor gas sensor. — J. Sensors 2009, 1.
16. *Peiteado M., Iglesias Y., Fernández J.F., De Frutos J., Caballero A.C.* Microstructural development of tin-doped ZnO bulk ceramics. — Mater. Chem. Phys., 2007, **101**, 1.
17. *Hayashi Y., Kondo K., Murai K., Moriga T., Nakabayashi I., Fukumoto H., Tominaga K.* ZnO-SnO_2 transparent conductive films deposited by opposed target sputtering system of ZnO and SnO_2 targets. — Vacuum, 2004, **7**, 607.
18. *Ali H.M., Mohamed H.A., Wakkad M.M., Hasaneen M.F.* Properties of transparent conducting oxides formed from CdO alloyed with In_2O_3. — Thin Solid Films, 2007, **515**, 3024.
19. *Szklarski Z., Zakrzewska K., Rekas M.* Thin oxide films as gas sensors. — Thin Solid Films, 1989, **174**, 269.
20. *Solis J.L., Lantto V.* A study of gas-sensing properties of sputtered α-$SnWO_4$ thin films. — Sens. Actuators B, 1995, **25**, 59.
21. *Deo V.V., Patil D.M., Patil L.A., Kaushik M.P.* Ultrasonically sprayed nanostructured $CdSnO_3$ thin films for the detection of VOC's. — Sens. Actuators B, 2014, **196**, 489**.**
22. *Chen Z., Cao M., Hu Ch.* Novel Zn_2SnO_4 hierarchical nanostructures and their gas sensing properties toward ethanol. — J. Phys. Chem. C, 2011, **11**5, 5522.
23. *Bari R. H., Patil S.B.* Pervoskite nanostructured $CdSnO_3$ thin Fflms as Cl_2 gas sensor operable at room temperature. — Sensor Lett., 2015, **13**, 185.
24. *Zakrzewska K.* Mixed oxides as gas sensors. — Thin Solid Films, 2001, **391**, 229.
25. *Carney C.M. , Yoo S., Akbar Sh.A.* TiO_2-SnO_2 nanostructures and their H_2 sensing behavior. — Sens. Actuators B, 2005, **108**, 29.
26. *Carotta M.C., Gherardi S., Guidi V., Malagu C., Martinelli G., Vendemiati B., Sacerdoti M., Ghiotti G., Morandi S., Bismuto A., Maddalena P., Setaro A.* (Ti, Sn)O_2

binary solid solutions for gas sensing: Spectroscopic,optical and transport properties. — Sens. Actuators B, 2008, **130**, 38.

27. *Carotta M.C., Cervia A., Giberti A., Guidia V., Malagu C., Martinelli G., Puzzovio D.* Metal-oxide solid solutions for light alkane sensing. — Sens. Actuators B, 2008, **133**, 516.
28 *Simon I., Barsan N., Bauer M., Weimar U.* Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance. — Sens. Actuators B, 2001, **73**, 1.
29. *Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R.* Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. — Sensors, 2010, **10**, 5469.
30. *Carotta M.C., Benetti M., Ferrari E., Giberti A., Malagu C., Nagliati M., Vendemiati B., Martinelli G.* Basic interpretation of thick film gas sensors for atmospheric application. — Sens. Actuators B, 2007, **126**, 672.
31. *Gaskov A., Rumyantseva M.* Metal oxide nanocomposites: Synthesis and characterization in relation with gas sensing phenomena, In Sensors for environment, health and security, edited by M.-I. Baraton. — B.V: Springer Science + Business Media. 2009. — p. 3.
32. *Kim S.-J., Cho P.-S., Lee J.-H., Kang C.-Y., Kim J.-S., Yoon S.-J.* Preparation of multi-compositional gas sensing films by combinatorial solution deposition. — Ceramics Intern., 2008, **34**, 827.
33. *Vaezi M.R.* Two-step solvochemical synthesis of ZnO/TiO_2 nano-composite materials. — J. Mat. Proc. Techn., 2008, **205**, 332.
34. *Yang G., Haibo Z., Biying Z.* Monolayer dispersion of oxide additives on SnO_2 and their promoting effects on thermal stability of SnO_2 ultrafine particles. — J. Mat. Sci., 2000, **35**, 917.
35. *Герасимов Г.Н., Иким М.И., Тимашев П.С., Громов В.Ф., Белышева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Баграташвили В.Н., Трахтенберг Л.И.* Малые кластеры CeO_2 на поверхности полупроводниковых наночастиц. — Ж. физ. химии, 2015, **89**, 1002.
36. *Natile M.M., Glisenti A.* Nanostructured oxide-based powders: investigation of the growth mode of the CeO_2 clusters on the YSZ surface. — J. Phys. Chem. B, 2006, **110**, 2515.
37. *Johnston-Peck A.C., Senanayake S.D., Plata J.J., Kundu Sh., Xu W., Barrio L., Graciani J., Sanz J.F., Navarro R.M., Fierro J.L.G., Stach E. A., Rodriguez J.A.* Nature of the mixed-oxide interface in ceria-titania catalysts: clusters, chains, and nanoparticles. — J. Phys. Chem. C, 2013, **117,** 14463.
38. *An W.-J., Thimsen E., Biswas P.* Aerosol-chemical vapor deposition method for synthesis of nanostructured metal oxide thin films with controlled morphology. — J. Phys. Chem. Lett., 2010, **1**, 249.

39. *Maruyama T., Fukui K.* Indium tin oxide thin films prepared by chemical vapour deposition. — Thin Solid Films, 1991**, 203**, 297.
40. *Naik A.J.T., Bowman C., Panjwani N., Warwick M.E.A., Binions R.* Electric field assisted aerosol assisted chemical vapour deposition of nanostructured metal oxide thin films. — Thin Solid Films, 2013, **544**, 452.
41. *Warwick M.E.A., Binions R.* Electric field assisted aerosol assisted chemical vapor deposition of nanostructured metal oxide thin films. — Surface and Coatings Technology, 2013, **230**, 28.
42. *Gerasimov G.N., Trakhtenberg L.I.* Vapor deposited composite films consisting of dielectric matrix with metal/semiconductor nanoparticles, 523-579 — in Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces, 2007, vol. 34, Thin Films and Nanostructures / ed. by L.I. Trakhtenberg, Sh.H. Lin, O.J. Illegbusi — Academic Press, Elsevier Inc., Amsterdam, pp. 813 p.
43. *Shi D.Q., Ionescu M., Silver T.M., Dou S.X.* Relationship between epitaxial deposition and growth modes of CeO_2 films. — Physica C: Superconductivity, 2003, **384**, 475**.**
44. *Lassesson A., Schulze M., van Lith J., Brown S.A.* Tin oxide nanocluster hydrogen and ammonia sensors. — Nanotechnology, 2008, **19**, 015502.
45. *Kolmakov A., Moskovits M.* Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. — Annu. Rev. Mater. Res., 2004**, 34**, 151.
46. *Luoh R., Hahn H.T.* Electrospun nanocomposite fiber mats as gas sensors. — Composites Science and Technology, 2006**, 66**, 2436.
47. *Xu L., Song H., Dong B., Wang Y., Chen J., Bai X.* Preparation and bifunctional gas sensing properties of porous In_2O_3-CeO_2 binary oxide nanotubes. — Inorg. Chem., 2010, **49**, 10590.
48. *Ding B., Wang M., Yu J., Sun G.* Gas sensors based on electrospun nanofibers. — Sensors, 2009, **9**, 1609.
49 *Miao J., Miyauchi M., Simmons T.J., Dordick J.S., Linhardt R.J.* Electrospinning of nanomaterials and applications in electronic components and devices. — J. Nanosci. Nanotechnol., 2010, **10**, 5507.
50. *Hwang I.-S., Kim S.-J., Choi J.-K., Choi J., Ji H., Kim G.-T., Cao G., Lee J.-H.* Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO-SnO_2 core-shell nanowires. — Sens. Actuators B, 2010, **148**, 595.
51. *Yao I.-C., Lin P., Tseng T.-Y.* Hydrogen gas sensors using ZnO-SnO_2 core-shell nanostructure. — Advanced Science Letters, 2010, **3**, 548.
52. *Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L.* Nanobelts of semiconducting oxides. — Science, 2001, **291**, 1947.

53. *Dai Z.R., Pan Z.W., Wang Z.L.* Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation. — Advanced Functional Materials, 2003, **13**, 9.
54. *Kolmakov A., Klenov D. O., Lilach Y., Stemmer S., Moskovits M.* Enhanced gas sensing by individual SnO_2 nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles. — Nano Letters, 2005, **5**, 667.
55. *Kuang Q., Lao C.-S., Li Z., Liu Y.-Z., Xie Z.-X., Zheng L.-S., Wang Z.L.* Enhancing the photon- and gas-sensing properties of a single SnO_2 nanowire based nanodevice by nanoparticle surface functionalization. — J. Phys. Chem. C, 2008, **112**, 11539.
56. *Walsh A.* Surface oxygen vacancy origin of electron accumulation in indium oxide. — Appl. Phys. Lett., 2011, **98**, 261910.
57. *Szczuko D., Werner I., Oswald S., Behr G., Wetzig K.* XPS investigations of surface segregation of doping elements in SnO_2. — Appl. Surf. Sci., 2001, **179**, 301.
58. *Chueh W.C., McDaniel A.H., Grass M.E., Yong Hao, Jabeen N., Liu Z., Haile S.M., McCarty K.F., Bluhm H., El Gabaly F.* Highly enhanced concentration and stability of reactive Ce^{3+} on doped CeO_2 surface revealed in operando. — Chem. Mater., 2012, **24**, 1876.
59. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Theory of power laws for semiconductor gas sensors. — Sens. Actuators B, 2008, **128**, 566.
60. *Sezen H., Suzer S.* XPS for chemical- and charge-sensitive analyses — Thin Solid Films, 2013, **534,** 1
61. *Tamaki J., Maekawa T., Miura N., Yamazoe N.* CuO-SnO_2 element for highly sensitive and selective detection of H_2S. — Sens. Actuators B, 1992, **9**, 197.
62. *Matsushima S., Teraoka Y., Miura N., Yamazoe, N.* Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors. — Japanese Journal of Applied Physics, 1988, **27**, 1798.
63. *Yamaura H., Jinkawa T., Tamaki J., Moriya K., Miura N., Yamazoe N.* Indium oxide based gas sensor for selective detection of CO. — Sens. Actuators B, 1996, **35-36**, 325.
64. *Aifan C., Xiaodong H., Zhangfa T., Shouli B., Ruixian L., Chium L.* Preparation, characterization and gas-sensing properties of SnO_2–In_2O_3 nanocomposite oxides. — Sens. Actuators B, 2006, **115**, 316.
65. *McCue J.T., Ying J.Y.* SnO_2-In_2O_3 nanocomposites as semiconductor gas sensors for CO and NO_x detection. — Chem. Mater., 2007, **19**, 1009-1015
66. *Menil F., Deb'eda H., Lucat C.* Screen-printed thick-films: from materials to functional devices. — J. Eur. Ceramic Soc., 2005, **25**, 2105.
67. *Neri G., Bonavita A., Micali G., et.al.* Effect of the chemical composition on the sensing properties of In_2O_3-SnO_2 nanoparticles synthesized by a non-aqueous method. — Sens. Actuators B, 2008, **130**, 222.

68. *Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Пагнейр Т.* Металоксидные нанокомпозиты — материалы для газовых сенсоров. — Ж. общей химии, 2008, 78, 1081.
69. *Trakhtenberg L.I., Khatami N.S.M., Gerasimov G.N., Ilegbusi O.J.* Effect of composition and morphology on sensor properties of aerosol deposited nanostructured ZnO+In_2O_3 films. — Mat. Sci. Appl., 2015, **6**, 220.
70. *Lee C.-S., Kim I.-D., Lee J.-H.* Selective and sensitive detection of trimethylamine using ZnO-In_2O_3 composite nanofibers. — Sens. Actuators B, 2013, **181**, 463.
71. *Savage N., Chwieroth B., Ginwalla A., Patton B.R., Akbar Sh.A., Dutta, P.K.* Composite *n-p* semiconducting titanium oxide as gas sensors. — Sens. Actuators B, 2001, **79**, 17.
72. *Эфрос А.Л.*, Физика и геометрия беспорядка. — М.: Наука, 1982. — 176 с.
73. *Белышева Т.В., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Спиридонова Е.Ю., Трахтенберг Л.И.* Проводимость нанокристаллических композитных пленок SnO_2-In_2O_3. — Ж. физ. химии 2010, **84**, 1706.
74. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusy O.J.* Effect of composition on sensing properties of SnO_2-In_2O_3 mixed nanostructured films. — Sens. Actuators B, 2012, **169**, 32.
75. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* Conductivity and sensing properties of In_2O_3 + ZnO mixed nanostructured films: effect of composition and temperature. — Sens. Actuators B, 2013, **187**, 514.
76. *Islam M.N., Hakim M.O.* Electron affinity and work function of polycrystalline SnO_2 thin film. — J. Mat. Sci. Letters 1986, **5**, 63.
77. *Lang O., Pettenkofer C., Sánchez-Royo J. F., Segura A., Klein A., Jaegermann W.* Thin film growth and band lineup of In_2O_3 on the layered semiconductor InSe. — J. Appl. Phys., 1999, **86**, 5687.
78. *Korotcenkov G., Brinzari V., Cerneavschi A., Ivanova M., Cornet A., Morante J., Cabot A., Arbiol J.* In_2O_3 films deposited by spray pyrolysis: gas response to reducing (CO, H_2) gases. — Sens. Actuators B, 2004, **98**, 122.
79. *Ahlers S., Muller G., Doll T.* A rate equation approach to the gas sensitivity of thin film metal oxide materials. — Sens. Actuators B, 2005, **107**, 587.
80. *Белышева Т.В., Спиридонова Е.Ю., Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Трахтенберг Л.И.* Сенсорные свойства нанокомпозитных оксидов $SnO_2 \cdot In_2O_3$ при детектировании водорода в воздухе. — Ж. физ. химии 2010, **84**, 2117.
81. *Szuber J., Czempik G., Larciprete R., Adamowicz B.* The comparative XPS and PYS studies of SnO thin films prepared by L-CVD technique and exposed to oxygen and hydrogen. — Sens. Actuators B, 2000, **70**, 177.

82. *Tanaka I., Mizuno M., Adachi H.* Electronic structure of indium oxide using cluster calculations. — Phys. Rev. B, 1997, **56**, 3536.
83. *Yang H., Wang S., Yang Y.* Zn-doped In_2O_3 nanostructures: preparation, structure and gas-sensing properties. — Cryst. Eng. Comm., 2012, **14**, 1135.
84. *Singh N., Yan C., Lee P.S.* Room temperature CO gas sensing using Zn-doped In_2O_3 single nanowire field effect transistors. — Sens. Actuators B, 2010, **150**, 19.
85. *Göpel W., Rocker G., Feierabend R.* Intrinsic defects of TiO_2: Interaction with chemisorbed O_2, H_2, CO and CO_2. — Phys. Rev. B, 1983, **28**, 3427.
86. *Walsh A.* Surface oxygen vacancy origin of electron accumulation in indium oxide. — Appl. Phys. Lett., 2011, **98**, 261910.
87. *Kohl D.* Surface processes in the detection of reducing gases with SnO_2-based devices. — Sens. Actuators B, 1989, **18,** 71.
88. *Panayotov D.A., Burrows S.P., Yates J.T., Morris J.R.* Mechanistic studies of hydrogen dissociation and spillover on Au/TiO2: IR spectroscopy of coadsorbed CO and H-donated electrons. — J. Phys. Chem. C, 2011, **115**, 22400.
89. *Batzill M., Diebold U.* The surface and materials science of tin oxide. — Progress in Surface Science, 2005, **79,** 47.
90. *Singh N., Ponzoni A., Comini E., Lee P.S.* Chemical sensing investigations on Zn-In_2O_3 nanowires. — Sens. Actuators B, 2012, **171-172**, 244.
91. *Gleiter H., Weissmuller J., Wollerscheim O., Wurschum R.* Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structure and properties? — Acta mater., 2001, **49**, 737.
92. *Zhang X.-J., Qiao G.-J.* High performance ethanol sensing films fabricated from ZnO and In_2O_3 nanofibers with a double-layer structure. — Appl. Surf. Sci., 2012, **258**, 6643.
93. *Choi U.-S., Sakai G., Shimanoe K, Yamazoe N.* Sensing properties of SnO_2-Co_3O_4 composites to CO and H_2. — Sens. Actuators B, 2004, **98**, 166.
94. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* Effect of composition and temperature on conductive and sensing properties of CeO_2 + In_2O_3 nanocomposite films. — Sens. Actuators B, 2015, **209**, 562.
95. *Badri A., Binet C., Lavalley J.-C.* An FTIR study of surface ceria hydroxy groups during a redox process with H_2. — J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1996, **92**, 4669.
96. *Bernal S., Calvino J.J., Cifredo G.A., Rodriguez-Izquierdo J.M.* Comments on «Redox processes on pure ceria and Rh/CeO_2 catalyst monitored by X-ray absorption (Fast acquisition mode). — J. Phys. Chem., 1995, **99**, 11794.
97. *Matsushima Sh., Teraoka J., Miura N., Yamazoe N.* Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors. — Jap. J. Appl. Phys., 1988, **27**, 1798.

98. *Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N., Matsushima Sh.* Development of SnO_2-based ethanol gas sensor. — Sens. Actuators B, 1992, **9**, 63.
99. *Yamaura H., Moriya K., Miura N., Yamazoe N.* Mechanism of sensitivity promotion in CO sensor using indium oxide and cobalt oxide. — Sens. Actuators B, 2000, **65**, 39.
100. *Katoch A., Choi S.-W., Sun G.-J., Kim S S.* An approach to detecting a reducing gas by radial modulation of electron-depleted shells in core-shell nanofibers. — J. Mater. Chem. A, 2013, **1**, 13588.
101. *Choi S.-W., Katoch A., Sun G.-J., Kim J.-H., Kim S.-H.,* Dual functional sensing mechanism in SnO_2-ZnO core-shell nanowires. — ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, **6,** 8281.
102. *Singh N., Ponzoni A., Gupta R.K., Lee P.S., Comini E.* Synthesis of In_2O_3-ZnO core-shell nanowires and their application in gas sensing. — Sens. Actuators B, 2011, **160**, 1346.
103. *Zhang J., Liu X., Wang L., Yang T., Guo X., Wu Sh., Wang Sh., Zhang Sh.* Synthesis and gas sensing properties of α-Fe_2O_3-ZnO core-shell nanospindles. — Nanotechnology, 2011, **22**, 185501.

ГЛАВА 15

КВАНТОВОРАЗМЕРНЫЕ НАПРЯЖЕННЫЕ И НЕНАПРЯЖЕННЫЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ. ЛАЗЕРНЫЕ ДИОДЫ

Коняев В.П.
АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха»

В настоящее время полупроводниковые лазеры, использующие прямое преобразование энергии электрического тока в оптическое излучение, широко применяются в системах обработки и передачи информации (считывание с компакт-дисков, волоконные линии связи, дальнометрия) и для накачки активных сред (твердотельные лазеры). Кроме того, их используют в приборах и устройствах медтехники (хирургия, терапия), эталонах частоты, машиностроении и других областях наукоемкой техники.

Термин *полупроводниковый лазер* (semiconductor laser) появился в 1963 г. после открытия стимулированного излучения, возникающего при протекании тока через полупроводниковую структуру с *p-n* переходом, сформированную на подложке из GaAs [1—3]. Поскольку полупроводниковый лазер дает уникальную возможность прямого преобразования тока накачки в стимулированное излучение, то практически сразу в США, Японии, Англии и СССР приступили к активным масштабным исследованиям, направленным на разработку таких приборов.

В 1969 г. сотрудники Физико-технического института (г. Ленинград, СССР) продемонстрировали непрерывный режим работы полупроводникового лазера при комнатной температуре [4] на основе гетероструктуры GaAlAs, выращенной на подложке GaAs методом кристаллизации из перенасыщенного раствора — расплава (так называемая жидкофазная эпитаксия, ЖФЭ) [5]. После этого начались активные работы по созданию и промышленному выпуску полупроводниковых лазеров.

С точки зрения микроэлектроники полупроводниковый лазер является диодом, т. е. прибором с двумя электродами — анодом и катодом. Поэтому в литературе такие приборы обычно называют «диодный лазер» или «лазерный диод» (ЛД).

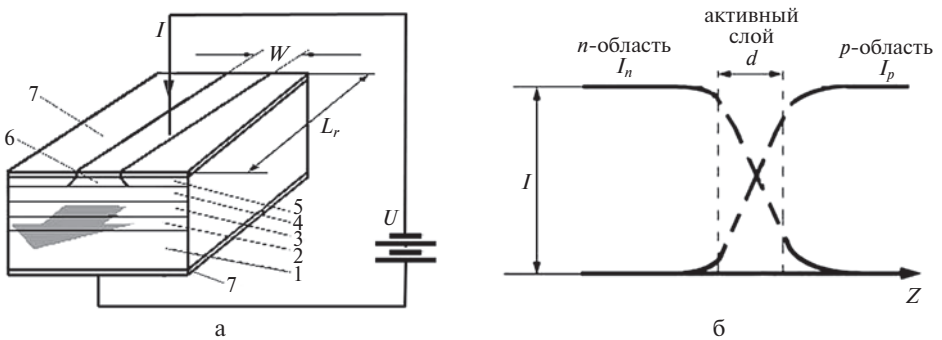


Рис. 15.1. Лазерный диод: а — конструкция ЛД (1 — подложка, 2 — *n*-эмиттер, 3 — активный слой, 4 — *p*-эмиттер, 5 — изолирующее покрытие, 6 — контактный слой, 7 — омические контакты, W — ширина области накачки (ширина *p*-контакта), L_r — длина резонатора ЛД); б — распределение токов электронов и дырок при положительном смещении ЛД (I — ток через ЛД, I_n, I_p — электронная и дырочная компоненты тока)

Принципиальным отличием ЛД от обычных диодов является формирование вблизи *p-n* перехода специальной активной области в виде одного или нескольких слоев, в которой происходит накопление рекомбинирующих электронно-дырочных пар и создаются условия для эффективного излучения и усиления света.

Конструкция ЛД приведена на рис. 15.1а. На поверхности монокристаллической полупроводниковой подложки выращиваются многослойная структура (гетероструктура), содержащая последовательность слоев *n*-типа проводимости, в которых протекание тока определяется электронами, и область из слоев *p*-типа, в которых носителями тока являются дырки. При этом на границе *p*- и *n*-областей возникает потенциальный барьер, препятствующий перетеканию электронов из *n*-области в *p*-область (*p-n* переход).

При положительном смещении, приложенном к *p*-контакту (аноду) ЛД, величина потенциального барьера снижается и возникают переходы (инжекция) электронов из *n*-области в *p*-область и дырок из *p*-области в *n*-область (рис. 15.1б). Инжектированные электроны и дырки локализуются в активном слое и рекомбинируют друг с другом. При этом возникают кванты света, энергия которых (длина волны излучения) определяется составом активного слоя.

Когда концентрация инжектированных электронов и дырок в активном слое достигает некоторого порогового значения, возникают условия для генерации излучения (инверсная населенность). Распространяясь вдоль активного слоя, фотоны ускоряют процесс рекомбинации поступающих в активную

область электронов и дырок, что приводит к увеличению интенсивности световой волны. Поэтому второй принципиальной особенностью ЛД является формирование вокруг активной области оптического волновода, распространяясь по которому поток фотонов усиливается с минимальными потерями

Возможность использования ЛД для решения широкого круга технических задач потребовала разработки приборов с разными длинами волн излучения: от видимой до ближней ИК-области спектра. Поэтому важнейшим моментом создания ЛД является выбор состава активного слоя, который определяет длину волны излучения и требования к параметрам остальных слоев и подложки, на которой выращивается лазерная гетероструктура.

Тройное соединение $Al_xGa_{1-x}As$ является оптимальным для выращивания лазерных структур на подложках GaAs. Постоянные кристаллических решеток GaAs и AlAs равны соответственно 5.6533 и 5.6611 Å. Потому при замещении атомов Ga на атомы Al постоянная кристаллической решетки практически не изменяется и равна постоянной кристаллической решетки GaAs во всем диапазоне составов $0 < x < 1$ [5—7]. Это позволило уже к концу 70-х гг. прошлого века разработать и начать промышленный выпуск ЛД на основе гетероструктур GaAlAs-GaAs с длинами волн излучения от 780 до 880 нм, работающих в непрерывном и импульсном режиме накачки. Лазерные гетероструктуры формировались методом ЖФЭ из насыщенных растворов-расплавов.

В 80-е гг. были достигнуты большие успехи в создании и организации промышленного выпуска ЛД с длинами волн излучения 1300—1550 нм на основе гетероструктур InGaAsP, выращенных методом ЖФЭ на подложках InP. При соотношении между концентрациями Ga и As в $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$ $x \approx 0.47y$ составы всех слоев и подложки InP имели одинаковые постоянные кристаллических решеток (составы, изопериодичные подложке) [7—8].

Дальнейшее расширение диапазона длин волн излучения ЛД было возможно только при формировании активных слоев ЛД из материалов, постоянные кристаллических решеток которых отличаются от постоянной кристаллической решетки подложки. Однако в этом случае в активном слое возникают механические напряжения сжатия или растяжения. Если энергия упругих напряжений больше, чем энергия образования дефектов, то слой разваливается на отдельные ненапряженные блоки, т. е. разрушается. Для большинства практически важных случаев критические толщины напряженных слоев, при которых возникает разрушение, лежат в диапазоне от единиц до нескольких десятков нанометров [9].

При выращивании гетероструктур методом ЖФЭ минимальная толщина слоя составляет ~0,1 мкм и определяется размером кристаллического зародыша в перенасыщенном растворе-расплаве. Это принципиально ограничивало

возможность расширения спектрального диапазона излучения ЛД и стимулировало разработку технологий получения пленок полупроводниковых материалов субмикронной толщины.

Исследования, проводимые с 70-х гг. прошлого века, привели к созданию технологий газофазного осаждения из металлорганических соединений (metal organic chemical vapour deposition, МОС-гидридная эпитаксия) [10—11] и молекулярно-лучевой эпитаксии (molecular beam epitaxy, МЛЭ) [12—14]. Это позволило выращивать слои, толщины которых составляют единицы нанометров и сравнимы с длиной волны де Бройля в материале слоя (квантоворазмерные слои). Использование упруго напряженных квантоворазмерных пленок при формировании лазерной гетероструктуры сделало возможным разработку и промышленный выпуск ЛД с длинами волн излучения в диапазонах 400—430 нм, 620—870 нм, 900—1080 нм.

Применение технологий молекулярно-лучевой эпитаксии и эпитаксии из металлорганических соединений также позволило создать новый вид полупроводниковых лазеров — квантово-каскадные лазеры (ККЛ), в которых излучение возникает при переходах электронов между энергетическими электронными уровнями в квантоворазмерном слое [15, 16]. Важной особенностью таких лазеров является возможность управления длиной волны излучения за счет изменения толщин квантоворазмерных слоев. В настоящее время разработаны промышленные модели ККЛ с длинами волн излучения в диапазоне 4—12 мкм.

Ниже рассмотрены основные особенности использования кванторазмерных структур для создания серийно выпускаемых промышленностью лазерных диодов на основе соединений A^3B^5.

15.1. Требования к составам соединений A^3B^5 для лазерных диодов

Выбор материала для активного слоя ЛД определяется возможностью получения излучения при рекомбинации электронов с дырками.

В настоящее время основными материалами для ЛД являются соединения A^3B^5, кристаллизующиеся в решетках типа цинковой обманки, которую можно рассматривать как усложненный вариант кубического кристалла. В этом случае постоянная кристаллической решетки равна размеру ребра куба.

Различные варианты направлений в кубическом кристалле приведены на рис. 15.2. Обычно положение атомных плоскостей в кристаллической решетке определяют индексами Миллера [17]. Для этого находят точки, в которых

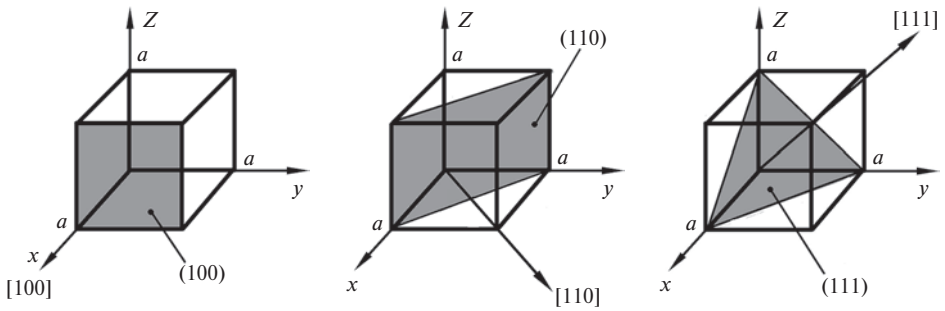


Рис. 15.2. Индексы Миллера основных плоскостей кубического кристалла

рассматриваемая плоскость пересекает координатные оси, и записывают координаты пересечений в единицах постоянной решетки. Затем необходимо взять обратные значения полученных целых чисел и привести их к наименьшему целому, кратному каждому из этих значений. Полученный результат заключают в круглые скобки (hkl). Это называется индексом Миллера для отдельной плоскости (и соответственно всех параллельных плоскостей). Кристаллографическое направление, перпендикулярное этой плоскости, обозначают прямыми скобками [hkl].

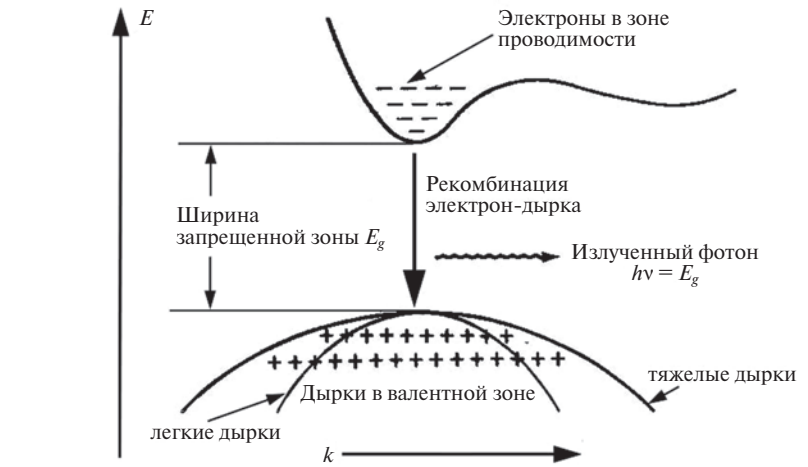
Движение электрона в кристалле описывается плоской волной с волновым вектором k, который связан с квазиимпульсом $\boldsymbol{p}$ и энергией E электрона:

$$\boldsymbol{p} = mv = \hbar k, \qquad E = \boldsymbol{p}^2/2m^*, \tag{1}$$

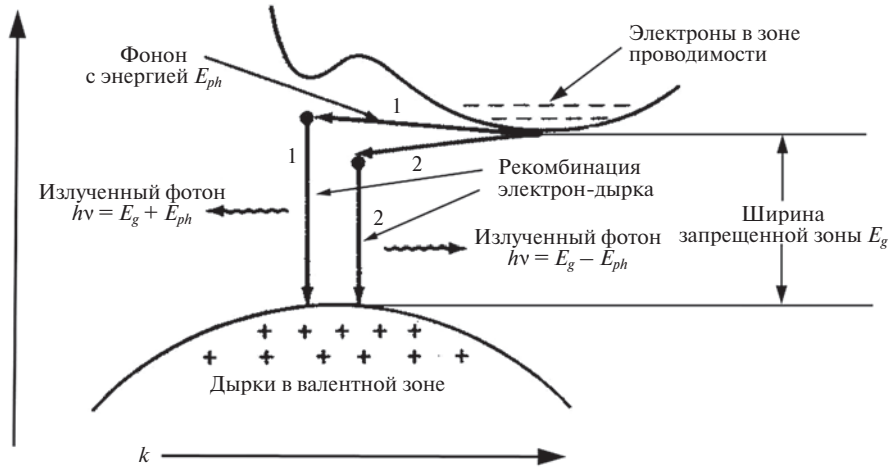
где m^* — эффективная масса (в единицах массы свободного электрона), v — скорость электрона, $\hbar = 2\pi h$, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Дж/с — постоянная Планка.

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что для положительно заряженных свободных мест в валентной зоне (дырок) существуют два типа параболических зависимостей энергии от волнового вектора k, отличающиеся величинами производных $\partial^2 E/\partial k^2$. Это интерпретируется как существование энергетических зон легких и тяжелых дырок с эффективными массами m_{lh} и m_{hh}. Для обоих типов дырок максимум энергии в валентной зоне достигается при $k = 0$.

С учетом соотношений (1) естественно ожидать, что зависимость энергии электрона от волнового вектора является параболической, т. е. $E(k) \sim k^2$. Однако наличие симметрии в кристаллографической решетке приводит к более сложной зависимости энергетического спектра электрона от направления движения, т. е. от k. Вследствие этого зона проводимости состоит из нескольких подзон $E(k)$, в каждой из которых при некотором значении k существует минимум энергии электрона.



а



б

Рис. 15.3. Энергетические диаграммы прямозонного (а) и непрямозонного (б) полупроводника

На рис. 15.3 приведены два возможных варианта положений минимумов $E(k)$ — в прямозонном (рис. 15.3а) и непрямозонном (рис.15.3б) полупроводниках. В прямозонном полупроводнике минимум $E(k)$ достигается при $k = 0$. Ширина запрещенной зоны материала равна разности энергий минимума зоны проводимости и максимума валентной зоны. Процесс перехода электрона из минимума в зоне проводимости в область вблизи вершины валентной зоны сопровождается излучением фотона. Из условия сохранения полного импульса следует $k_h + k_{\text{опт}} = k_e$, где k_h, $k_{\text{опт}}$, k_e — волновые вектора дырки, фотона и электрона.

При длине волны излучения $\lambda \sim 1$ мкм $k_{\text{опт}} \approx 10^5$ см$^{-1}$. Средние значения волновых векторов электронов и дырок при комнатной температуре составляют k_h, $k_e \sim 10^8$ см$^{-1}$. Поэтому можно считать, что $k_h = k_e$, и переходы между начальным и конечным состояниями совершаются без изменения величины импульса. Вероятность таких переходов пропорциональна $(h\nu - E_g)^{1/2}$ [18, 19], где E_g — ширина запрещенной зоны.

Энергия светового кванта равна ширине запрещенной зоны, и длина волны излучения при рекомбинации электрон — дырка определяется формулой

$$\lambda_{eh} = 1.24/E_g. \qquad (2)$$

В формуле (2) удобно использовать энергию ширины запрещенной зоны E_g в вольтах. В этом случае величина λ_{eh} измеряется в микрометрах.

Энергетическая диаграмма непрямозонного полупроводника, у которого минимум ширины запрещенной зоны достигается при $k \neq 0$, приведена на рис. 15.3б. Переход электрона из минимума зоны проводимости на вершину валентной зоны возможен только при участии фонона решетки. При этом возбужденный электрон должен получить дополнительный импульс от фонона (процессы 1 на рис. 15.3б), или наоборот, отдать фонону часть своего импульса (процессы 2 на рис. 15.3б).

При $h\nu \approx E_g$ вероятность процесса рекомбинации с излучением фотона пропорциональна $(h\nu - E_g)^2$ [19], т. е. существенно меньше, чем вероятность излучательной рекомбинации в прямозонном полупроводнике. Действительно, в процессе излучательной рекомбинации в непрямозонном полупроводнике должны участвовать четыре частицы (электрон, дырка, фотон и фонон), а в прямозонном полупроводнике только три (электрон, дырка и фотон). Поэтому в непрямозонном полупроводнике более вероятным оказывается процесс безызлучательной рекомбинации, при котором электрон, возбужденный в зону проводимости, отдает свою энергию и импульс фононам решетки (т. е. избыточная энергия уходит на разогрев кристалла).

Таким образом, для создания полупроводниковых источников оптического излучения (светодиодов, лазерных диодов) необходимо использовать прямозонные полупроводниковые материалы. К ним относится ряд соединений A^3B^5, A^2B^6. Ширины запрещенных зон по кристаллографическим направлениям обозначают следующим образом:

при $k = 0$ $E_g(0) = E_g^{\Gamma}$;

по направлению [110] — $E_g([110]) = E_g^{X}$;

по направлению [111] — $E_g([111]) = E_g^{L}$.

Ширина запрещенной зоны полупроводникового материала равна минимальному значению из величин E_g^{Γ}, E_g^X и E_g^L — $E_g = \min(E_g^{\Gamma}, E_g^X, E_g^L)$ (см. рис. 15.3).

Отметим, что вид энергетической диаграммы $E(k)$ существенным образом определяется атомами, формирующими полупроводник. Так, GaAs и AlAs имеют одинаковые симметрию и постоянную кристаллической решетки (случай уникальный). Тем не менее зависимости E(k) в этих материалах разные. В GaAs минимум $E_g(k)$ достигается при $k = 0$, а в AlAs минимальное значение E_g реализуется по направлению [110] при $k \neq 0$.

В табл. 15.1. приведены величины запрещенных зон (E_g^{Γ}, E_g^X и E_g^L) и постоянные кристаллических решеток (a_o) основных бинарных соединений A^3B^5, используемых при выпуске промышленных моделей ЛД.

Таблица 15.1. Параметры бинарных соединений A^3B^5 [6—8, 20]

	Ед. изм.	Арсениды			Фосфиды			Нитриды		
		InAs	**GaAs**	**AlAs**	**InP**	**GaP**	**AlP**	**InN**	**GaN**	**AlN**
E_g^{Γ}	эВ	0.36	1.42	2.95	1.35	2.74	3.58	0.78	3.299	5.4
E_g^X	эВ	1.37	1.91	2.16	2.21	2.26	2.45	2.51	4.52	4.9
E_g^L	эВ	1.07	1.73	2.36	2.05	2.63	3.11	5.8	5.59	9.3
a_o	Å	6.0584	5.6533	5.6611	5.8688	5.4512	5.451	4.98	4.50	4.38

При образовании тройных материалов в бинарном соединении часть атомов одной группы замещается другими атомами из этой же группы. Например, в $Ga_{1-x}Al_xAs$ часть атомов третьей группы Ga заменена на атомы третьей группы Al, в результате чего в единице грамм-молекулы GaAlAs содержится x атомов Al и $(1 - x)$ атомов Ga. Аналогично, при образовании тройного соединения $GaAs_{1-y}P_y$ часть атомов мышьяка в GaAs замещена атомами фосфора. Тройное соединение также можно рассматривать как комбинацию из двух бинарных материалов, взятых в соответствующих пропорциях.

Прямозонные полупроводники образуют прямозонные тройные соединения во всем интервале составов. Соответственно, соединения на основе непрямозонных бинарных полупроводников являются непрямозонными материалами. Если тройное соединение сформировано двумя бинарами, один из которых является прямозонным, а второй непрямозонным полупроводником, то при изменении состава происходит переход из прямозонного в непрямозонный материал.

В качестве примера на рис. 15.4 приведены зависимости ширин запрещенных зон E_g^{Γ}, E_g^X и E_g^L от концентрации x алюминия арсенида AlAs в тройном соединении $Ga_{1-x}Al_xAs$. GaAs — прямозонный полупроводник, в котором минимум запрещенной зоны $E_g = E_g^{\Gamma} = 1.42$ эВ расположен при $k = 0$. AlAs — непрямозонный полупроводник, у которого минимальное значение имеет величина запрещенной зоны E_g^X по направлению [111] (X-минимум).

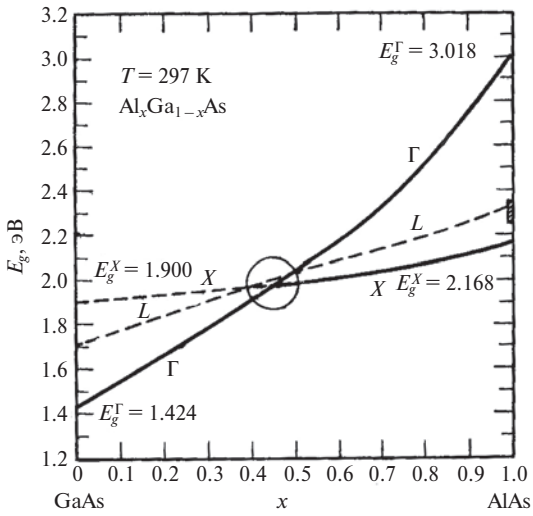


Рис. 15.4. Зависимость ширин запрещенных зон E_g^Γ, E_g^X, E_g^L от концентрации xAlAs в твердом растворе $Ga_{1-x}Al_xAs$ [5]

При увеличении концентрации AlAs в GaAlAs ширины прямой E_g^Γ и непрямых E_g^X и E_g^L запрещенных зон тройного соединения изменяются с разной скоростью, и при концентрациях AlAs $x > x_{ind} \approx 0.38$—0.4 [5—7, 21] $Al_xGa_{1-x}As$ превращается из прямозонного материала в непрямозонный (см. рис. 15.4). В диапазоне составов $0 < x < 0.4$ ширины прямой запрещенной зоны $Al_xGa_{1-x}As$ соответствуют длинам волн излучения $\lambda_{eh} = 780$—870 нм.

Аналогичные изменения ширины запрещенной зоны E_g от состава наблюдаются и в других тройных соединениях, которые создаются прямозонным и непрямозонным бинарными материалами [7, 8, 22—29]. Еще более сложными материалами являются четверные соединения типа $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ и $A_xB_yC_{1-x-y}D$, которые являются композициями соответственно из четырех и трех бинарных полупроводников.

При отсутствии механических напряжений параметры тройных и четверных соединений (энергетические диаграммы, постоянные кристаллических решеток, эффективные массы, коэффициенты упругости, теплопроводности и т. д.) могут быть рассчитаны с помощью интерполяционных схем [6, 8, 30—34] по известным параметрам соответствующих бинарных материалов. Также в литературе представлены аналитические зависимости ширины запрещенной зоны материала от состава для ряда практически важных соединений, таких как $In_xAl_yGa_{1-x-y}As$ [30—34], $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ [35—38], $In_xAl_yGa_{1-x-y}P$ [39—47], $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ [20, 48, 49].

15.2. Влияние механических напряжений на характеристики соединений A^3B^5

При изготовлении ЛД определяющую роль играет выбор подложки, на которой формируется лазерная структура. Если составы слоев не являются изопериодичными подложке (постоянные кристаллических решеток материалов

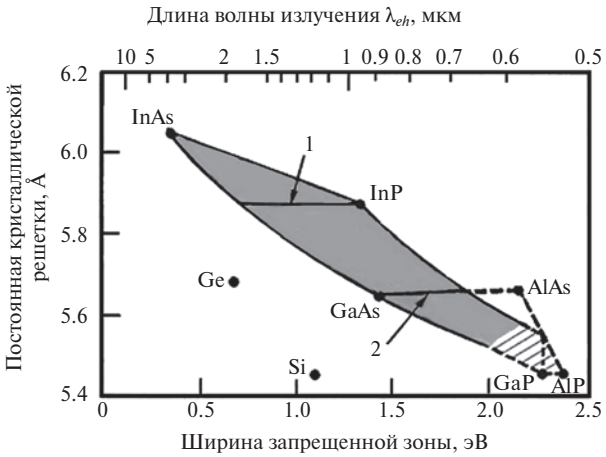


Рис. 15.5. Постоянная кристаллической решетки как функция ширины запрещенной зоны тройных и четверных соединений A^3B^5.

1 — составы, изопериодичные подложке InP; 2 — составы, изопериодичные подложке GaAs.

——— — прямозонные тройные соединения,

– – – – — непрямозонные тройные соединения,

— непрямозонные четверные соединения,

— прямозонные четверные соединения

слоев и подложки отличаются), то в структуре возникают механические напряжения сжатия или растяжения, которые могут приводить к разрушению выращиваемых слоев.

На рис. 15.5 показана взаимосвязь между шириной запрещенной зоны и постоянной кристаллической решетки в ненапряженных соединениях A^3B^5, наиболее часто используемых при создании ЛД.

В табл. 15.2 представлены диапазоны составов прямозонных четверных соединений, изопериодичные подложкам InP и GaAs (линии 1 и 2 на рис. 15.5), и соответствующие длины волн излучения λ_{eh} при рекомбинации электрона со дна зоны проводимости с дыркой вблизи вершины валентной зоны. Из данных рис. 15.5 и табл. 15.2 видно, что при формировании слоев $Al_xGa_{1-x}As$ на подложке GaAs и $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ на подложке InP существуют достаточно широкие диапазоны составов, изопериодичные выбранным подложкам (линии 1 и 2 на рис. 15.5). Именно это обстоятельство позволило в относительно небольшие сроки разработать ЛД с $\lambda = 780$—880 нм и $\lambda = 1300$—1550 нм. Однако при разработке ЛД с другими значениями λ возникает проблема с выбором подложки, поскольку большинство составов на рис. 15.5 не являются изопериодичными GaAs и InP.

Таблица 15.2. Составы прямозонных соединений, изопериодичных GaAs и InP

Соединение	Подложка	Состав	λ_{eh}, нм
$Al_xGa_{1-x}As$	GaAs	$0 < x < 0.4$	650—870
$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$	GaAs	$x = (1 + y)/2.08$ $0 \leqslant y \leqslant 1$	650—870
$In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$	InP	$x \approx 0.47y$ $0 \leqslant y \leqslant 1$	890—1700
$In_xAl_yGa_{1-x-y}As$	InP	$x = 0.532 - 0.019y$ $0 \leqslant y \leqslant 0.477$	1000—1600
$In_xAl_yGa_{1-x-y}P$	GaAs	$x = 0.484$ $0 \leqslant y \leqslant 1$	650

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что проблема расширения спектрального диапазона излучения ЛД может быть решена за счет использования напряженных слоев полупроводниковых материалов. Критерием величины механического напряжения является относительное рассогласование (strain) в плоскости слоя постоянных кристаллических решеток пленки $a_f(x, y)$ и подложки a_s:

$$\varepsilon(x, y) = \varepsilon_{II} = \{a_s - a_f(x, y)\}/a_f(x, y).$$

Критическая толщина напряженного слоя $h_{кр}$, при которой энергия упругой деформации равна энергии образования дефекта, определяется соотношением Матьюза — Блэксли [9]:

$$h_{\text{кр}} = \frac{b[1 - 0.25T(x, y)]\left(\ln\left(\frac{h_{\text{кр}}}{b}\right) + 1\right)}{4\pi\varepsilon(x, y)\cos\theta[1 + T(x, y)]}, \qquad (3)$$

$$T(x, y) = C_{12}(x, y)/\{C_{11}(x, y) + C_{12}(x, y)\}.$$

Здесь $C_{11}(x, y)$, $C_{12}(x, y)$ — коэффициенты эластичности материала слоя, $b = 0.4$ нм — вектор Бюргерса, $\cos\theta = 0.5$.

Для бинарных соединений в табл. 15.1 соответствующие коэффициенты эластичности отличаются не очень сильно и лежат в пределах [6—8]:

$$C_{11}(x, y) = (8.3—14.1)\ \text{дин/см}^2 \times 10^{11},$$
$$C_{12}(x, y) = (4.5—6.3)\ \text{дин/см}^2 \times 10^{11}.$$

В качестве примера на рис. 15.6 приведена зависимость $h_{\text{кр}}$ от величины относительного рассогласования кристаллических решеток ε между слоем InGaAs и подложкой GaAs. Результаты, представленные на рис. 15.6, показы-

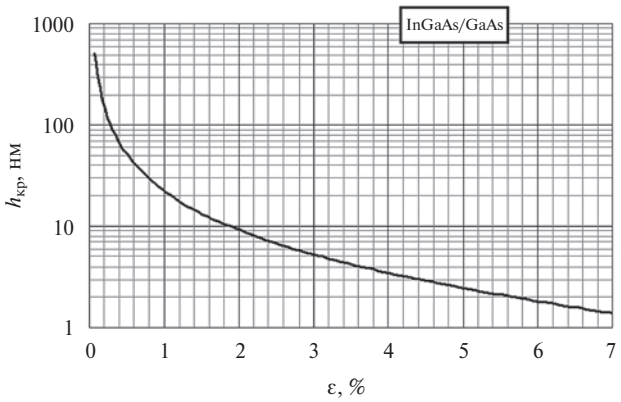


Рис. 15.6. Зависимость критической толщины слоя InGaAs, выращенного на подложке GaAs, от величины относительного рассогласования кристаллических решеток

вают, что уже при $\varepsilon > 0.1$ % значения $h_{кр}$ составляют менее 100 нм, а при $\varepsilon > 6$ % величина $h_{кр}$ не превышает 1 нм.

Поскольку в соединениях A^3B^5 коэффициенты эластичности C_{11} и C_{12} имеют близкие значения, то при заданном рассогласовании кристаллических решеток соответствующие величины $h_{кр}$ являются практически одинаковыми для всех соединений, представленных на рис. 15.5.

Таким образом, при выращивании гетероструктур InGaAsP, InGaAlAs, InGaAlIP в качестве материала подложек не могут быть использованы GaSb (a_s(GaSb) = 6.0959 Å), InAs (a_s(InAs) = 6.0584 Å), InSb (a_s(InSb) = 6.4794 Å), Si (a_s(Si) = 5.43 Å). Во всех этих случаях относительное рассогласование постоянных кристаллических решеток слоев гетероструктур $a_f(x, y)$ и подложки a_s превышает 10 %, и соответствующие значения $h_{кр}$ составляют десятые доли нм.

Формирование гетероструктур InGaAsP, InGaAlAs, InGaAlIP на подложках GaAs и InP позволяет реализовать значения $\varepsilon < 4$ % в широком диапазоне составов, но требует разработки специальной технологии формирования слоев с толщинами в единицы нм.

Механические напряжения, возникающие в слое, приводят к изменению энергетического спектра электронов и дырок [50—53]. Для анализа напряженного материала удобно использовать абсолютную шкалу энергий, в которой за нуль принимается энергия покоящегося электрона. В этом случае положение энергетического уровня в полупроводнике смещено относительно нуля на величину, необходимую для удаления электрона с дна зоны проводимости в вакуум. На рис. 15.7 показано, как изменяются энергетические диа-

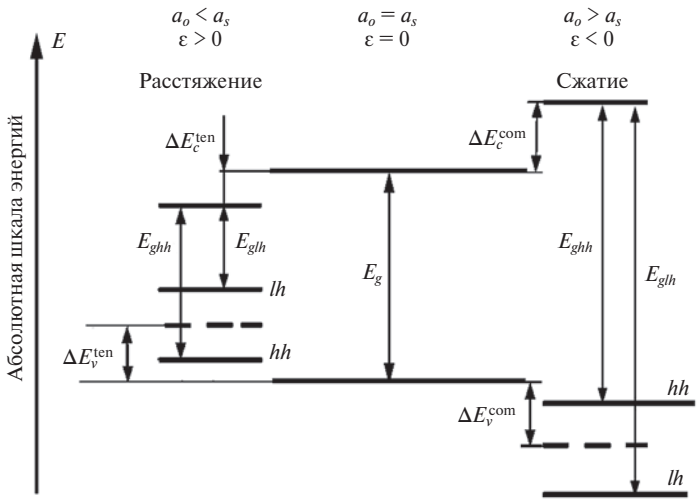


Рис. 15.7. Влияние механических напряжений на положение энергетических зон полупроводникового материала; ten — растяжение (tension), com — сжатие (compression)

граммы полупроводника с шириной запрещенной зоны E_g и постоянной кристаллической решетки a_o при сжатии ($a_o > a_s$, compression) и растяжении ($a_o < a_s$, tention). При упругом сжатии положение зоны проводимости смещается вверх по шкале энергий на величину ΔE_c^{com}, а вершина валентной зоны — вниз на величину ΔE_v^{com} и расщепляется на подзоны тяжелых дырок с энергией E_{hh} и легких дырок с энергией E_{lh} ($E_{hh} > E_{lh}$, рис. 15.7). Ширина запрещенной зоны сжатого материала E_{gstr}^{com} равна минимальной энергии перехода между зоной проводимости и дырочными подзонами, и при $E_{hh} > E_{lh}$

$$E_{gstr}^{com} = E_{ghh} = E_c - E_{hh}.$$

В случае упругого растяжения происходит смещение дна зоны проводимости вниз на величину ΔE_c^{ten}. При этом вершина валентной зоны сдвигается вверх на величину ΔE_v^{ten} и расщепляется на подзоны тяжелых дырок с энергией E_{hh} и легких дырок с энергией E_{lh} ($E_{lh} > E_{hh}$, см. рис. 15.7). При $E_{lh} > E_{hh}$ ширина запрещенной зоны растянутого материала E_{gstr}^{ten} равна минимальной энергии перехода между зоной проводимости и дырочными подзонами:

$$E_{gstr}^{ten} = E_{glh} = E_c - E_{lh}.$$

Влияние механических напряжений на энергетические диаграммы слоев лазерной гетероструктуры может быть определено для каждого заданного состава с помощью интерполяционных схем [50, 73, 74] по известным параметрам бинарных, тройных и четверных соединений [6—8].

15.3. Квантоворазмерные лазерные гетероструктуры

Для создания ЛД используются многослойные полупроводниковые гетероструктуры, которые обеспечивают максимальную эффективность преобразования энергии электрического тока в оптическое излучение. При этом принципиальную роль играет выбор состава активного слоя, который определяет длину волны излучения и требования к остальным слоям гетероструктуры. Расширение диапазона длин волн излучения ЛД сделало необходимым использование сверхтонких слоев механически напряженных полупроводниковых материалов. Именно поэтому разработка ЛД стала фактически первой промышленной областью, в которой востребована технология изготовления наногетероструктур с толщинами слоев в единицы нанометров.

Методы формирования лазерных гетероструктур

В настоящее время для выращивания лазерных гетероструктур используется два основных метода:

— выращивание из металлорганических соединений (МОС-гидрид или MOCVD — metal-organic compound vapor deposition);

— выращивание с помощью технологии молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

Газофазное выращивание из металлорганических соединений

Схема газофазного выращивания [10, 11] приведена на рис. 15.8. Над поверхностью подложки проходит поток газовой смеси, содержащей элементы 3 и 5 групп. Вдали от подложки смеси находятся в квазиравновесном состоянии, т. е. количество процессов диссоциации молекул на атомы и образования молекул из атомов одинаково. Подложка играет роль фактора, нарушающего это равновесие, вследствие чего над поверхностью подложки образуется переходной слой, в котором преобладают процессы диссоциации. Атомы и молекулы диффундируют к подложке и осаждаются на ее поверхности, формируя слой полупроводникового материала.

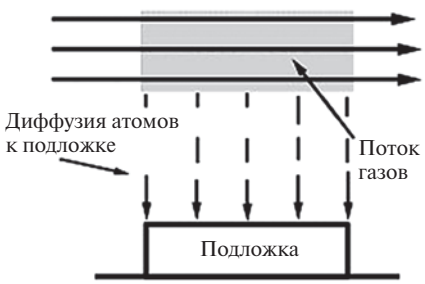


Рис. 15.8. Схема роста при проведении процесса МОС-гидридного выращивания

В качестве источников элементов 3 группы (Ga, In, Al, Sb) используют металлорганические соединения типа триметилгаллия $Ga(C_2H_5)_3$, триметилалюминия $Al(C_2H_5)_3$ или триметилиндия $In(C_2H_5)_3$. Источниками элементов 5 группы являются соединения водорода с мышьяком (арсин — AsH_3) или с фосфором (фосфин — PH_3). Для легирования слоев используют соединения типа $Zn(C_2H_5)_2$ (*p*-тип) или H_2S (*n*-тип).

Рост слоя ведется при давлениях газовой смеси 0.1—0.5 атм и $T = 500$—600 °C. Скорость роста обычно составляет 1—4 мкм/ч и лимитирована диффузией атомов из переходного слоя к поверхности подложки. Основные проблемы связаны с конечной скоростью переключения газовых потоков, что приводит к размытости границы между слоями на величину ~1 нм.

Метод МОС-гидридной эпитаксии в настоящее время широко используется при промышленном производстве изделий оптоэлектроники, имеет большую производительность и обеспечивает высокое качество гетероструктур.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (MBE — molecular beam epitaxy)

Технология МЛЭ была создана в конце 1960-х г. Дж. Р. Артуром и Альфредом Чо [12—14]. При выращивании гетероструктур с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на поверхность подложки направляется поток атомов. Рост слоя происходит в сверхвысоком вакууме (13^{-7}—13^{-13} тор). Чистота испаряемых материалов должна достигать 99,999999 %.

МЛЭ обеспечивает скорость роста слоев менее 1000 нм/мин, что позволяет выращивать многослойные квантоворазмерные гетероструктуры с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования. В процессе роста проводится контроль состава молекулярных пучков, направленных на подложку, и проверка состава и кристаллографического качества выращиваемых пленок. Схема установки МЛЭ приведена на рис. 15.9.

Подложка, закрепленная на специальном держателе, нагревается до температуры, при которой реализуется оптимальная для данного соединения скорость поверхностной диффузии. Отличие по величине химических связей в разных материалах приводит к разнице энергии активации поверхностной диффузии атомов, входящих в состав выращиваемых слоев. Поэтому качество гетерограниц может существенно зависеть от очередности роста слоев гетероструктуры.

Источники Ga, In, Al, As, P, легирующей примеси и т. п. нагреваются независимо друг от друга до температуры испарения соответствующего материала. Контроль пучков ионов, направляемых на подложку, проводится с помощью квадрупольного масс-спектрометра. В процессе роста с помощью диф-

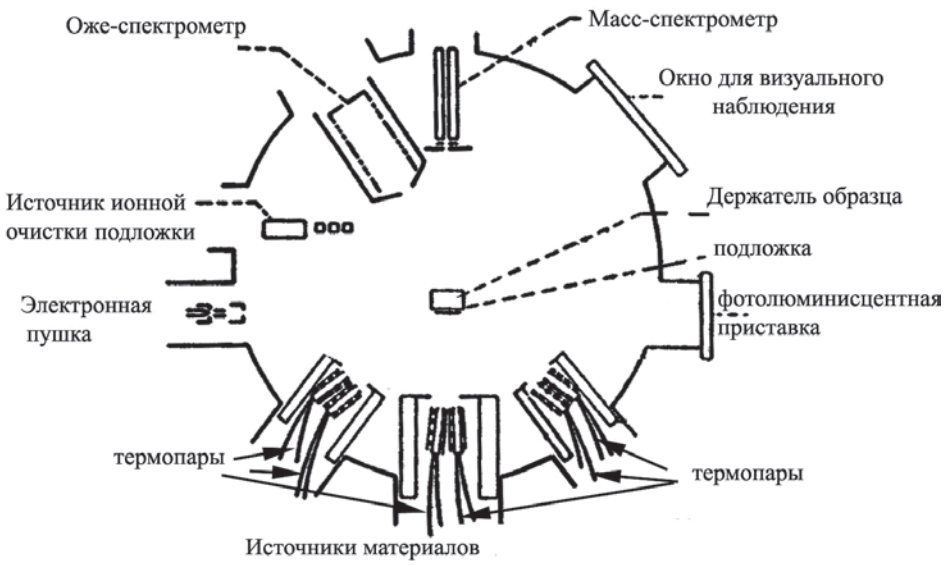


Рис. 15.9. Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии

ракции электронов проводится контроль кристаллографических параметров выращиваемой пленки. В отдельных конструкциях установок также в процессе роста проводится контроль состава формируемой пленки с помощью Оже-спектрометра.

По окончании выращивания проводится неразрушающий контроль параметров гетероструктур. Обычно проверяют длину волны, интенсивность и однородность распределения фотолюминесценции по поверхности пластины. При необходимости измеряют толщины и составы слоев гетероструктуры в разных областях пластины. Поскольку при этом разделяют пластину на части (разрушающий контроль), то проверку делают обычно выборочно на отдельных образцах из серии процессов.

Лазерная гетероструктура с раздельным оптическим и электронным ограничением

При протекании тока через ЛД электроны и дырки, инжектированные из n- и p-эмиттерных областей, локализуются в активном слое и рекомбинируют друг с другом с излучением квантов света. При отсутствии внешних факторов электроны и дырки находятся в тепловом равновесии с кристаллической решеткой. Распределения по энергиям электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне описываются функцией Ферми с единым значением энергии уровня Ферми E_F, величина которой определяется равновесными концентрациями электронов и дырок в материале полупроводника.

Системы рекомбинирующих электронов и дырок, инжектированных в активный слой, не являются равновесными между собой, и в этом случае нельзя использовать единое значение энергии Ферми. Однако если время установления теплового равновесия между кристаллической решеткой и подсистемами электронов и дырок много меньше, чем время рекомбинации, то распределения по энергиям в подсистемах возбужденных электронов и дырок также являются фермиевскими [5, 17—19]. В этом случае для каждой из подсистем вводится своя энергия Ферми (квазиуровень Ферми) — E_{Fn} для электронов и E_{Fp} для дырок.

При малых плотностях тока накачки излучение является спонтанным, т. е. фотоны возникают случайным образом и в произвольные моменты времени. Однако когда концентрация электронов и дырок в активном слое ЛД достигает некоторой критической величины $n_0 = p_0$, то возникают условия для генерации излучения (инверсная населенность). Разные пары электронов и дырок начинают рекомбинировать одновременно, и образующиеся фотоны имеют одну и ту же фазу, т. е. излучение становится когерентным, или, как принято говорить, стимулированным [5, 17—19].

При распространении между зеркалами резонатора ЛД стимулированное излучение увеличивает скорость рекомбинации поступающих в активный слой электронов и дырок, следствием чего является увеличение интенсивности (усиление) световой волны.

Необходимым условием создания инверсной населенности является требование [5, 18]

$$E_{Fn} - E_{Fp} > E_g. \tag{4}$$

Формула (4) определяет концентрации электронов и дырок $n_0 = p_0$, при которых возникает стимулированное излучение. Коэффициент усиления g света пропорционален концентрации n инжектированных в активный слой электронов [5, 18]:

$$g = G_0(n - n_0), \tag{5}$$

где G_0 — коэффициент пропорциональности.

На пороге генерации возникшее усиление компенсирует потери α при распространении излучения в резонаторе ЛД и потери на вывод излучения из резонатора [5, 18]:

$$g_{пор} = \alpha + \ln(1/R_1R_2)/2L_r. \tag{6}$$

Здесь L_r — длина резонатора ЛД, R_1, R_2 — коэффициенты отражения зеркал резонатора.

Обычно для анализа характеристик ЛД используют плотность порогового тока $j_{пор}$, которая связана с толщиной d активного слоя и концентрацией электронов, инжектированных в активный слой, соотношением

$$j_{пор} = qd(n_0 + \Delta n_{усил})/\tau = j_0 + \Delta j_{усил}, \quad (7)$$

где j_0 — плотность тока, при которой достигается инверсная населенность, $\Delta j_{усил}$ — увеличение плотности тока, необходимое для достижения порога генерации, τ — время жизни (время рекомбинации) электронов и дырок вблизи порога генерации, q — заряд электрона.

Из выражения (7) следует, что увеличение d приводит к росту $j_{пор}$, поскольку возрастает объем полупроводника, в котором создается инверсная населенность. Зависимость мощности излучения $P_{изл}$ от тока накачки I (ватт-амперная характеристика — ВтАХ) приведена на рис. 15.10 и имеет вид $P_{изл} = S(I - I_{пор})$, где $I_{пор}$ — пороговый ток, при котором возникает генерация. Можно показать, что наклон ВтАХ равен $S = dP_{изл}/dI = 1.24\eta/\lambda$; η — внешняя дифференциальная квантовая эффективность, равная отношению потерь на излучение к полным потерям внутри резонатора.

При максимально возможном значении $\eta = 1$ (100 %-я рекомбинация инжектированных электронно-дырочных пар и потери в резонаторе равны 0) $S = 1.24/\lambda$. Таким образом, чем меньше длина волны генерации, тем выше эффективность излучения. Это естественно, так как на одну рекомбинирующую электронно-дырочную пару приходится более высокоэнергетичный квант излучения, т. е. при одном и том же увеличении тока накачки приращение мощности излучения будет больше в ЛД с более короткой длиной волны генерации, которая определяется составом активного слоя. Из формулы (7) следует, что тонкие слои напряженных материалов позволяют не только расширить диапазон длин волн излучения ЛД, но также приводят к уменьшению объема полупроводника, в котором создается инверсная населенность, т. е. к снижению плотности тока j_0.

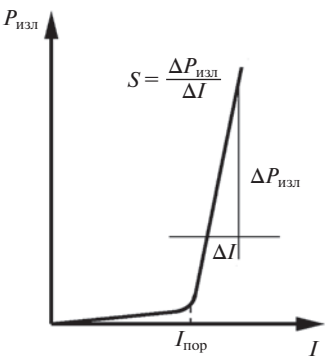


Рис. 15.10. Ватт-амперная характеристика (ВтАХ) ЛД

Стимулированное излучение распространяется между зеркалами резонатора и усиливается, и после реализации условий, определяемых формулой (6), возникает генерация. Однако использование активных слоев с толщинами менее длины волны излучения в качестве оптического волновода приводит к большим потерям из-за дифракции световой волны на сечении волновода. Поэтому сейчас

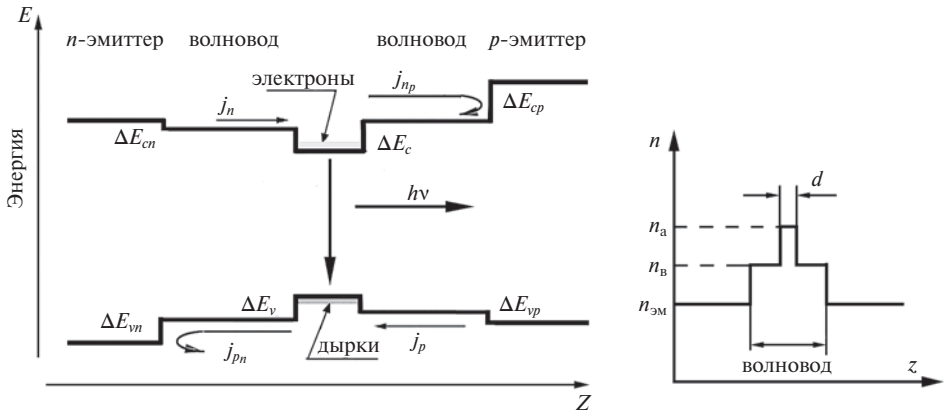


Рис. 15.11. Гетероструктура ЛД с раздельным электронным и оптическим ограничением: а — энергетическая зонная диаграмма ЛД, j_n, j_p — токи инжекции электронов и дырок в активный слой; j_{pn}, j_{np} — токи утечки электронов и дырок из активного слоя; б — распределение показателей преломления в слоях гетероструктуры

для создания ЛД используют гетероструктуры с раздельным электронным и оптическим ограничением (см. рис. 15.11), в которых области усиления и распространения излучения разделены.

Узкозонный активный слой, в котором возникает и усиливается излучение, формируется между широкозонными областями *n*-типа проводимости, образующими оптический волновод. Источниками электронов и дырок являются эмиттерные области *n*- и *p*-типа проводимости, ширины запрещенных зон которых больше, чем в волноводных слоях. Составы всех слоев гетероструктуры (за исключением активного) изопериодичны подложке, так как размеры эмиттеров обычно превышают 1—2 мкм, а толщины волноводных слоев могут изменяться от нескольких сотых до нескольких десятых микрометра (в зависимости от требований к пространственным характеристикам излучения).

На границах слоев с разными ширинами запрещенных зон образуются гетеропереходы, принципиальной особенностью которых является возникновение энергетических разрывов (offsets) ΔE_c в зоне проводимости и ΔE_v в валентной зоне. Величины ΔE_c и ΔE_v определяются атомной структурой полупроводников, создающих гетеропереход, и удовлетворяют соотношению [5, 17, 54, 55]: $\Delta E_c + \Delta E_v = \Delta E_g$; ΔE_g — разница ширин запрещенных зон материалов, образующих гетеропереход.

Высота потенциально барьера *p*-*n* гетероперехода между волноводным слоем и *p*-эмиттером (см. рис. 15.11а) определяется объемным простран-

ственным зарядом (ОПЗ) ионов примеси (донорами и акцепторами в n- и p-типе соответственно), т. е. уровнем легирования областей p-n гетероперехода [54, 55]. При приложении положительного смещения, снимающего потенциальный барьер, соотношение электронной j_n и дырочной j_p компонент тока, протекающего через p-n гетеропереход, определяется уровнями легирования областей p-n гетероперехода и величиной ΔE_g [54, 55]:

$$\frac{j_n}{j_p} = \frac{D_n n_n L_p}{D_p p_p L_n} \exp\left(-\frac{\Delta E_g}{kT}\right).$$

Здесь n_n, p_p — концентрации основных носителей (уровни легирования) в n- и p-областях p-n гетероперехода; D_n, D_p — коэффициенты диффузии электронов и дырок, L_n, L_p — длины пробега электронов и дырок.

Важно подчеркнуть, что даже после снятия потенциального барьера p-n гетероперехода, образованного ОПЗ, энергетический разрыв $\Delta E_{\text{ср}}$ в зоне проводимости сохраняется и образует барьер, препятствующий переходам электронов в p-эмиттер.

На границах активный слой – волновод и n-эмиттер – волновод сформированы изотипные N-n гетеропереходы (N означают более широкозонный материал). При контакте таких полупроводников возникают переходы электронов из высокоэнергетических зон одного материала в низкоэнергетические зоны второго материала (это соответствует переходам электронов из зоны проводимости полупроводника N в зону проводимости полупроводника n). Поэтому с одной стороны гетероперехода возникает пространственный заряд, образованный ионами доноров, а с другой — перешедшими электронами и образуется потенциальный барьер. После приложения положительного смещения, снимающего потенциальный барьер, энергетический разрыв ΔE_{vn} в валентной зоне N-n гетероперехода препятствует переходу дырок из узкозонного материала в широкозонный материал [54, 55].

Активный слой ЛД имеет ширину запрещенной зоны меньше, чем ширины запрещенных зон материалов прилегающих волноводных слоев. Разрывы энергетических зон гетеропереходов на границах активного слоя создают потенциальные барьеры ΔE_c для электронов в зоне проводимости и ΔE_v для дырок в валентной зоне. Таким образом, в зоне проводимости и валентной зоне активного слоя сформированы потенциальные ямы, в которых накапливаются электроны и дырки, инжектированные из широкозонных эмиттерных областей. При этом электроны и дырки, выброшенные из потенциальных ям, отражаются от барьеров ΔE_{cn}, ΔE_{vn}, ΔE_{cp}, ΔE_{vp} на границах волноводных и эмиттерных слоев и при отсутствии центров рассеивания захватываются обратно в активный слой.

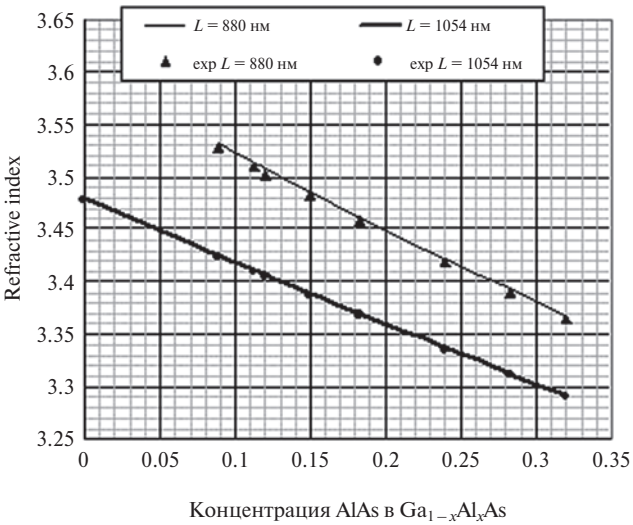


Рис. 15.12. Зависимость показателя преломления тройного соединения $Al_xGa_{1-x}As$ от длины волны излучения

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что соотношение между энергетическими разрывами ΔE_c, ΔE_v и ΔE_g определяется материалом гетероперехода. В гетеропереходах $Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs$ при $x < 0.4$ отношение $\Delta E_c/\Delta E_g = 0.6$—$0.65$ [5—7, 21, 56—62], а в GaInAsP/InP, InGaAlAs/InP $\Delta E_c/\Delta E_g \approx 0.4$ [7, 8, 63—72]. Зависимость энергетических разрывов от механических напряжений рассмотрена в работах [50, 73, 74].

Составы слоев гетероструктуры также задают характеристики оптического волновода ЛД. Показатель преломления тройных и четверных соединений A^3B^3 уменьшается при увеличении длины волны излучения, если энергия кванта меньше ширины запрещенной зоны [5, 6, 8, 75—80]. Это позволяет формировать в лазерной структуре оптические волноводы из материалов, прозрачных для генерируемого излучения. В этом случае оптические потери обусловлены рассеянием излучения на свободных носителях (электронах и дырках) и на неоднородностях границ между слоями лазерной структуры.

В качестве примера на рис. 15.12 приведены экспериментально измеренные и рассчитанные показатели преломления тройного соединения $Al_xGa_{1-x}As$ в зависимости от длины волны излучения [78, 79]. Полученные данные показывают, что разработанные теоретические модели позволяют с хорошей точностью определить показатели преломления по известным составам слоев гетероструктуры. Следует отметить, что согласно экспериментальным и теоретическим данным во всех ЛД на основе соединений A^3B^5 показа-

тель преломления активного слоя на длине волны генерации находится в интервале 3.62—3.65 [5, 6, 8, 75—80].

Возможности современной технологии МЛЭ и МОС-гидридной эпитаксии позволяют сформировать практически любое достаточно сложное распределение показателя преломления в оптическом волноводе ЛД; в результате удается целенаправленно управлять модовым и пространственным распределением излучения ЛД.

Энергетическая диаграмма квантоворазмерного активного слоя

При соответствующем выборе конструкции и технологии формирования гетероструктуры с раздельным оптически и электронным ограничением оптические потери в ЛД могут быть уменьшены до пренебрежимо малых значений. В этом случае величина порогового тока определяется в основном концентрацией инжектированных в активный слой электронов и дырок, необходимых для создания инверсной населенности. Использование активных слоев толщиной в единицы нанометров позволило снизить пороговые плотности тока ЛД до величин, близких к теоретическим значениям. При этом было установлено, что при толщине активного слоя меньше длины волны де Бройля в соответствующих потенциальных ямах (квантовых ямах (КЯ) — quantum well (QW)) в зоне проводимости и валентной зоне возникает интерференция электронов и дырок и образуются дискретные энергетические состояния (энергетические уровни). Такие гетероструктуры называются квантоворазмерными.

Потенциальные барьеры в соответствующих КЯ создаются разрывами ΔE_c и ΔE_v гетеропереходов. Энергетические уровни электронов и дырок в КЯ с учетом наличия или отсутствия механических напряжений в активном слое (рис. 15.13) могут быть рассчитаны в соответствии методиками, изложенными в работах [52, 81]. Даже при отсутствии механических напряжений в активном слое (ненапряженная КЯ) различие эффективных масс легких и тяжелых дырок приводит к образованию в валентной зоне двух независимых систем дискретных энергетических уровней (см. рис. 15.13а).

Появление механических напряжений приводит к изменению энергетических диаграмм материалов, образующих КЯ, следствием чего является соответствующее изменение ширин запрещенных зон и потенциальных барьеров ΔE_c и ΔE_v. При этом в валентной зоне возникают две независимые КЯ для легких и тяжелых дырок с потенциальными барьерами ΔE_{vlh} и ΔE_{vhh} и разными системами дискретных энергетических уровней. Для заданных составов слоев энергетическая диаграмма напряженной КЯ на основе соединений A^3B^5

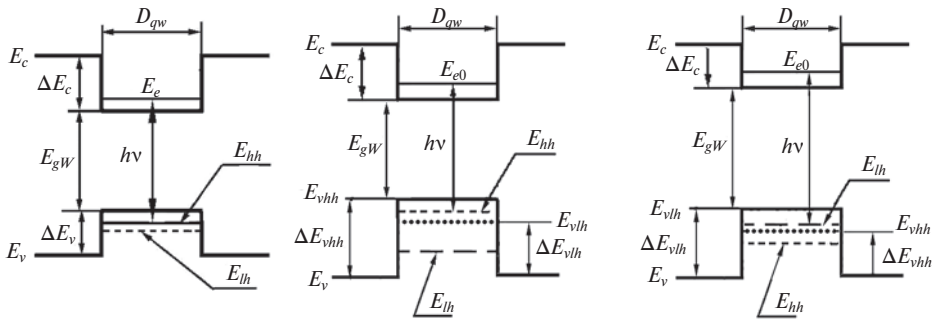


Рис. 15.13. Энергетические диаграммы квантоворазмерных слоев: а — ненапряженная квантовая яма, $\varepsilon = 0$; б — сжатая квантовая яма, $\varepsilon > 0$; в — растянутая квантовая яма, $\varepsilon < 0$; E_{gW} — ширина запрещенной зоны материала, E_e, E_{hh}, E_{lh} — энергетические уровни электронов, тяжелых и легких дырок соответственно

может быть определена с помощью аналитических моделей [50—53] и интерполяционных схем [6, 8, 73, 74, 82] по известным параметрам соединений.

В ряде практически важных случаев активная область квантоворазмерной гетероструктуры содержит несколько сверхтонких активных слоев (КЯ), разделенных барьерными слоями. Такие гетероструктуры называются Multy Quantum Well Structure (MQW). Обычно толщины барьерных слоев превышают величину, при которой возможно туннельное взаимодействие между квантовыми уровнями в разных ямах. MQW-структуры позволяют увеличить коэффициент усиления света в резонаторе за счет возрастания объема инверсной среды и сохранить при этом специфику квантоворазмерных слоев.

В гетероструктурах с толстыми (0.1 мкм и более) активными слоями длина волны излучения при рекомбинации электрона с дыркой вблизи вершины (см. рис. 15.1) зависит от ширины запрещенной зоны материала активного в соответствии с формулой (2).

В КЯ правилами отбора разрешены переходы между уровнями с одинаковыми индексами, т. е. электрон с уровня m может рекомбинировать с легкой или тяжелой дыркой, также находящейся на уровне с номером m. Длина волны излучения при переходе электрона с энергетического уровня в зоне проводимости на энергетический уровень тяжелой (hh) или легкой (lh) дырки в валентной зоне равна

$$\lambda_{ehhm} = 1.2398/(E_{gW} + E_{em} + E_{hhm}),$$
$$\lambda_{elhm} = 1.2398/(E_{gW} + E_{em} + E_{lhm}). \qquad (8)$$

Из формулы (8) следует, что длина волны излучения ЛД на основе гетероструктур с квантоворазмерным активным слоем определяется следующими факторами:

— шириной запрещенной зоны ненапряженного материала активного слоя;

— механическими напряжениями, приводящими к изменению энергетической диаграммы материала активного слоя;

— возникновением дискретных энергетических уровней электронов и дырок, положения которых относительно дна зоны проводимости и вершины валентной зоны определяются составом барьерных слоев (энергетическими разрывами ΔE_c и ΔE_v, гетеропереходов) и толщиной КЯ (D_{qw}).

Таким образом, использование квантоворазмерных напряженных слоев с толщинами меньше $h_{кр}$ позволяет расширить диапазон материалов для активных областей ЛД с длинами волн излучения, которые нельзя получить при использовании изопериодичных гетероструктур. Изменение толщины квантоворазмерного активного слоя также дает дополнительную возможность целенаправленного изменения длины волны излучения.

15.4. Лазерные диоды с квантоворазмерными активными слоями, выпускаемые промышленностью

Технология формирования гетероструктур, содержащих квантоворазмерные слои, позволила разработать и организовать промышленный выпуск ЛД с длинами волн излучения от видимого ($\lambda \sim 400$ нм) до ближней ИК-области ($\lambda \sim 1600$ нм) и лазеров на спектральный диапазон 4 –10 мкм (так называемые квантово-каскадные лазеры — ККЛ).

ЛД на основе гетероструктур GaAlAs-GaAs ($\lambda = 780$—870 нм)

Ранее отмечалось, что замещение атома Ga на атом Al в $Ga_{1-x}Al_xAs$ не приводит к изменению постоянной кристаллической решетки полупроводника, но изменяет ширину прямой запрещенной зоны. При $0 < x < 0.4$ отношение энергетического разрыва в зоне проводимости к разности запрещенных зон в гетеропереходе составляет величину $\Delta E_c/\Delta E_g = 0.6$—$0.65$ [6, 7, 21, 56—62]. В зависимости от конструкции лазерной гетероструктуры значения ΔE_c находятся в диапазоне 200—300 мэВ, что обеспечивает эффективную локализацию электронов и дырок в активном слое ЛД.

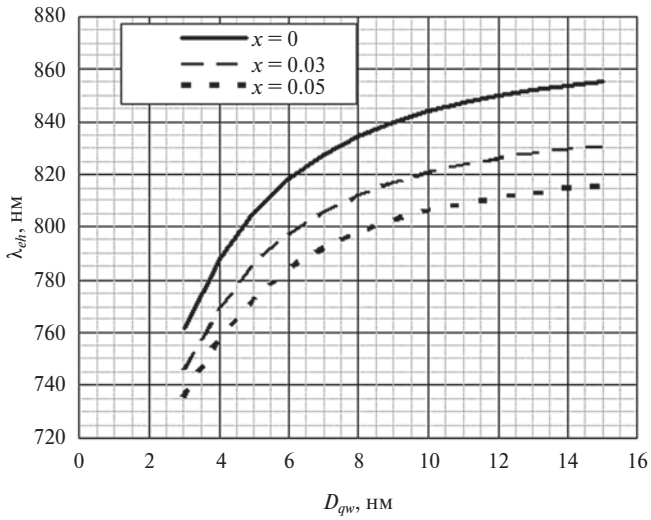


Рис. 15.14. Зависимость длины волны излучения λ_{eh} от толщины и состава квантовой ямы $Ga_{1-x}Al_xAs$ — $Ga_{0.6}Al_{0.4}As$; $x = 0$, $\lambda_{max}(GaAs) \approx 870$ нм; $x = 0.03$, $\lambda_{max}(Al_{0.03}Ga_{0.97}As) \approx 844$ нм; $x = 0.05$, $\lambda_{max}(Al_{0.05}Ga_{0.95}As) \approx 823$ нм

Применение квантоворазмерных слоев позволило снизить пороговые плотности тока ЛД до значений ~150—200 А/см^2 и дало возможность изменять длину волны излучения ЛД за счет как состава, так и толщины КЯ.

В качестве примера на рис. 15.14 приведены зависимости длины волны излучения λ_{eh} при рекомбинации электрона с дыркой от толщины D_{qw} КЯ $Ga_{1-x}Al_xAs$-$Ga_{0.6}Al_{0.4}As$ для разных составов x квантоворазмерного слоя, рассчитанные с использования данных, представленных в работах [7, 21]. Полученные результаты показывают, что наиболее сильное смещение λ_{eh} в длинноволновую область происходит в диапазоне значений $D_{qw} = 3$—15 нм. При дальнейшем возрастании D_{qw} длина волны излучения ЛД λ_{eh} стремится к предельному значению λ_{max} для объемного материала в соответствии с формулой (2). Длины волн генерации промышленно выпускаемых ЛД на основе гетероструктур GaAlAs-GaAs лежат в диапазоне 780—870 нм. В зависимости от конструкции активного (излучающего) элемента мощности излучения варьируются от единиц мегаватт до 10—12 Вт в непрерывном режиме накачки и до 10—20 Вт в импульсном режиме.

Основными областями применения являются устройства медицинской техники, аудио- и видеотехника, принтеры, оптические устройства считывания и обработки информации. Также ЛД с длиной волны 805—808 нм широко используются в качестве источника накачки твердотельных лазеров на основе алюмоиттриевого граната, легированного Nd.

ЛД на основе гетероструктур InAlGaP-GaAs (λ = 620—690 нм)

Для создания ЛД используется гетероструктура GaAlInP с квантоворазмерным активным слоем $In_xGa_{1-x}P$ (или с несколькими активными слоями), выращенная на подложке GaAs.

Широкозонные барьерные и эмиттерные слои гетероструктуры формируются из четверных соединений $In_{0.48}(Al_yGa_{1-y})_{0.52}P$, изопериодичных GaAs. Замещение атомов Ga атомами Al не меняет постоянной кристаллической решетки, но позволяет увеличить ширину запрещенной зоны соединения. При $y < (0.3—0.35)$ $In_{0.48}(Al_yGa_{1-y})_{0.52}P$ — прямозонный полупроводник [39, 40, 44, 46].

Тройное соединение $In_xGa_{1-x}P$ образовано прямозонным (InP) и непрямозонным (GaP) бинарами и при $0.26 < x < 1$ является прямозонным полупроводником [22, 23]. $In_xGa_{1-x}P$ изопериодичен подложке GaAs при $x = 0.484$. В диапазоне составов $x = 0—0.48$ постоянная кристаллической решетки $a(In_xGa_{1-x}P)$ меньше постоянной кристаллической решетки a(GaAs), и в слое InGaP возникает механическое напряжение растяжения. При $0.49 < x < 1$ слой InGaP испытывает механическое напряжение сжатия, так как $a(In_xGa_{1-x}P) > a(GaAs)$.

Использование $In_{0.48y}Ga_{0.52}P$, изопериодичного GaAs, позволяет создавать ЛД на спектральный диапазон 620—655 нм. При этом зависимость длины волны излучения ЛД от толщины квантовой ямы аналогична зависимости, представленной на рис. 15.14 для КЯ на основе GaAlAs. При $D_{qw} > 100$ нм величина λ стремится к пределу ~655 нм, определяемому формулой (2) для объемного материала $In_{0.48}Ga_{0.52}P$.

Дальнейшее смещение длин волны излучения в длинноволновую область достигается за счет использования квантоворазмерных напряженных активных слоев $In_xGa_{1-x}P$.

На рис. 15.15 приведены зависимости критической толщины $h_{кр}$ активного слоя $In_xGa_{1-x}P$ от состава. Там же представлены результаты расчетов, показывающие, как изменяется длина излучения объемного ненапряженного материала (bulk) под воздействием механических напряжений (str) и при появлении дискретных энергетических уровней в квантоворазмерном напряженном слое $In_xGa_{1-x}P$-$In_{0.48}(Al_{0.7}Ga_{0.3}))_{0.52}P$ (зависимости QW-5 и QW-10). Из рис. 15.15 следует, что длина волны излучения определяется прежде всего составом КЯ. Смещение энергетических зон под воздействием механических напряжений приводит к изменению длины волны λ_{eh} не более чем на 10 % относительно ненапряженного материала. Дополнительное изменение λ_{eh} в КЯ определяется смещением дискретных энергетических уровней электронов от-

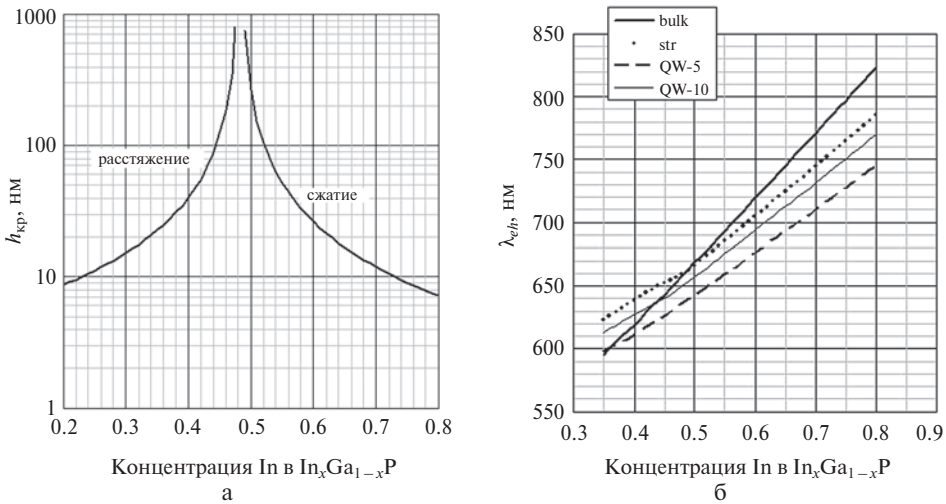


Рис. 15.15. Влияние состава $In_xGa_{1-x}P$ на критическую толщину КЯ $h_{кр}$ (а) и длину волны излучения λ_{eh} объемного ненапряженного материала, объемного напряженного материала, КЯ $In_xGa_{1-x}P$-InAlGaP (б); bulk — ненапряженный InGaP, str — напряженный InGaP на подложке GaAs, QW-5 — КЯ в $InGaP/In_{0.48}(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.52}P$ (D_{qw} = 5 нм), QW-10 — КЯ в $InGaP/In_{0.48}(Al_{0.7}Ga_{0.3})_{0.52}P$ (D_{qw} = 10 м)

носительно дна зоны проводимости и дырок относительно вершины валентной зоны.

Длины волн генерации промышленно выпускаемых ЛД на основе гетероструктур InGaAlP-GaAs лежат в диапазоне 630—690 нм. В зависимости от конструкции активного (излучающего) элемента мощность излучения варьируется от единиц до сотен мегаватт в непрерывном режиме накачки. Основными областями применения таких ЛД являются устройства бытовой техники, аудио- и видеотехника, принтеры, оптические устройства считывания и обработки информации, медицинская техника.

ЛД на основе гетероструктур InGaAs-GaAs (λ = 880—1100 нм)

Тройное соединение InGaAs является основным материалом для создания активных областей ЛД с длинами волн излучения в диапазоне 880—1100 нм. Замещение атомами In атомов Ga в $In_xGa_{1-x}As$ приводит к увеличению постоянной кристаллической решетки. Поэтому слой InGaAs, сформированный на подложке GaAs, испытывает механическое напряжение сжатия. Обычно активная область ЛД содержит одну или несколько КЯ из InGaAs, расположенных между тонкими (~5—15 нм) барьерными слоями из GaAs.

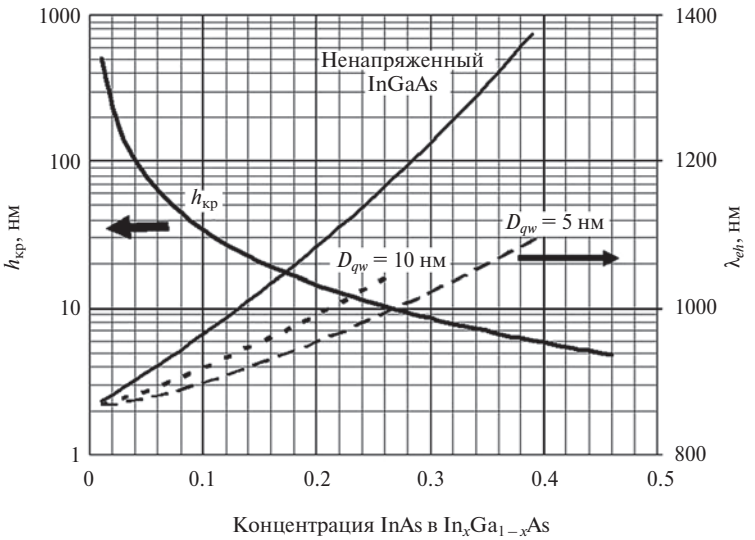


Рис. 15.16. Зависимость от состава критической толщины $h_{кр}$ слоя InGaAs на подложке GaAs и длины волны излучения λ_{eh} в объемном ненапряженном InGaAs и в напряженных квантовых ямах InGaAs-GaAs

На рис. 15.16 приведена зависимость критической толщины $h_{кр}$ пленки $In_xGa_{1-x}As$, сформированной на подложке GaAs, от концентрации In. Там же представлены зависимости от состава (x) длины волны излучения λ_{eh} в ненапряженном (объемном) InGaAs и в КЯ $In_xGa_{1-x}As$-GaAs с учетом воздействия напряжения сжатия. Мощность излучения различных моделей ЛД с длинами волн излучения 890—1100 мкм при непрерывном режиме накачки лежит в диапазоне от 100 мВт до 10—12 Вт. При накачке ЛД импульсами тока длительностью 10—100 нс средняя мощность импульса излучения достигает 30—50 Вт. Основными областями применения ЛД с длинами волн излучения 890—1100 нм являются накачка активных сред (например, алюмоиттриевый гранат, легированный иттербием, волоконно-оптические усилители), технологические установки, дальнометрия, медицинская техника.

ЛД на основе гетероструктур InGaAsP-InAlAsP-InP (λ = 1300—1600 нм)

ЛД изготавливаются из гетероструктур InGaAsP, выращенных на подложке InP. Эмиттерные и волноводные слои формируются из соединений $In_xGa_{1-x}As_{1-y}P_y$ ($x \approx 0.47y$) или $In_{0.48}Al_{0.52}As$, изопериодичных InP [7, 8, 31—34]. Активная область ЛД обычно содержит несколько квантоворазмерных слоев $In_xGa_{1-x}As$, разделенных барьерными слоями InGaAsP.

Тройное соединение $In_xGa_{1-x}As$ является прямозонным полупроводником во всем диапазоне составов x. При $0 < x < 0.47$ в слое InGaAs возникает механическое напряжение растяжения, так как постоянная кристаллической решетки слоя $a(In_xGa_{1-x}As)$ меньше постоянной кристаллической решетки подложки a(InP). В случае $0.47 < x < 1$ слой InGaAs испытывает напряжение сжатия, так как $a(In_xGa_{1-x}As) > a(InP)$.

Длина волны излучения λ_{eh} определяется аналогично рассмотренным выше случаям для ЛД на основе гетероструктур InAlGaP-GaAs и InGaAs-GaAs. Знак напряжения в КЯ и барьерах выбирается в зависимости от требований, предъявляемых к параметрам излучения ЛД. Наиболее важной областью применения таких ЛД являются волоконно-оптические линии связи и системы передачи и обработки информации.

ЛД на основе нитридов A^3B^5 (λ = 380—430 нм)

Нитридные соединения GaN, AlN, InN могут иметь кристаллическую структуру цинковой обманки (zinc-blende) аналогично арсенидам InAs, GaAs, AlAs и фосфидам InP, GaP, AlP, однако в большинстве технологических режимов они кристаллизуются в структуре вюрцита [7, 20]. При этом постоянные кристаллических решеток нитридных соединений существенно меньше постоянных кристаллических решеток GaAs, InP, используемых при промышленном выпуске ЛД (см. табл. 15.1) и Si, который является основным материалом микроэлектроники. Поэтому разработка ЛД на основе нитридных соединений GaN, AlN, InN потребовала принципиально иного подхода к формированию лазерных структур из-за отсутствия подложек с необходимой постоянной кристаллической решетки.

Решение проблемы стало возможным благодаря технологии молекулярно-лучевой и МОС-гидридной эпитаксии, позволивших разработать специальный метод (epitaxially laterally overgrown GaN — ELOG) выращивания нитридных соединений на подложках сапфира, при котором механические напряжения на границе подложка — гетероструктура сведены к минимуму или практически отсутствуют [83, 84].

Для формирование эмиттерных и волноводных слоев гетероструктуры используются тройные AlInN, AlGaN, InGaN и четверные InAlGaN соединения. Активная область ЛД с длиной волны излучения 380—400 нм обычно содержит несколько КЯ (от 1 до 7) из GaN [85, 86], AlInGaN [87—89] или AlGaN [90], толщины которых составляют единицы нанометров.

В настоящее время промышленностью выпускаются ЛД на основе нитридных соединений A^3B^5, работающие в непрерывном и импульсном режи-

мах накачки с длинами волн излучения ~ 360—420 нм. Эти ЛД предназначены для оптических систем записи и считывания информации, а также устройств и приборов медтехники.

Квантовые каскадные полупроводниковые лазеры

В лазерных диодах излучение возникает за счет рекомбинации электрона из зоны проводимости с дыркой в валентной зоне. Поэтому энергия излучаемого фотона определяется шириной запрещенной зоны материала активного слоя.

В квантовых каскадных лазерах (ККЛ) используется эффект излучения фотона при переходе электронов в квантовой яме с высоких энергетических уровней на более низкие. Идея создания ККЛ на таких переходах была предложена Р.Ф. Казариновым и Р.А. Сурисом в 1971 г. [15]. Они показали, что при каскадном (последовательном) расположении активных областей каждый электрон после прохождения N каскадов структуры создаст N лазерных фотонов. Этот механизм был экспериментально реализован в 1994 г. сотрудниками Bell Laboratory под руководством Ф. Капассо (F. Capasso) [16].

ККЛ является однополярным полупроводниковым прибором, в котором используются такие квантоворазмерные эффекты в гетероструктурах, как резонансное туннелирование, образование мини-зоны в сверхрешетках и оптические переходы между уровнями в квантовых ямах в зоне проводимости [91—94]. ККЛ содержит несколько последовательно расположенных областей (каскадов). В каждом каскаде есть две области, называемые инжекторами. Активная область, в которой возникает стимулированной излучение при межзонных переходах электронов, расположена между инжекторами.

Инжекторы представляют собой набор квантовых ям, разделенных барьерными слоями, толщины которых обеспечивают туннельные переходы электронов между ямами. При этом количество пар барьер-яма достигает нескольких десятков. Составы и толщины слоев квантовых ям и барьеров подбираются таким образом, чтобы при приложении внешнего электрического поля энергетические уровни в каждом инжекторе выстраивались в горизонтальную энергетическую зону. Под воздействием приложенного электрического напряжения электроны инжектируются из омического контакта и перемещаются по горизонтальной энергетической зоне, туннелируя из ямы в яму. Энергетическая схема каскада при воздействии внешнего электрического поля и волновые функции электронов, локализованных в квантовых ямах инжекторов, приведена на рис. 15.17.

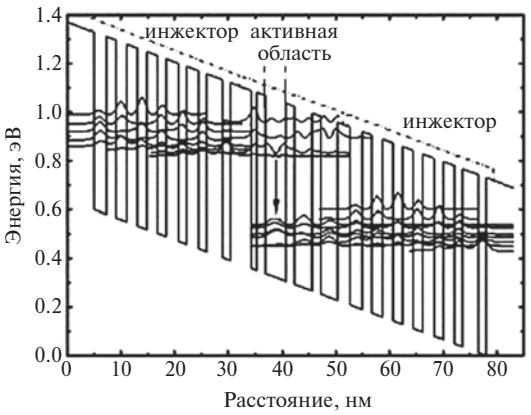


Рис. 15.17. Энергетическая схема одного каскада ККЛ

Активная область должна содержать не менее трех энергетических уровней (рис. 15.18а,б). Электроны из первого инжектора туннелируют на высокоэнергетичный уровень 3, переход с которого на нижний уровень 2 происходит с испусканием кванта света. Инверсная населенность между уровнями 3 и 2 возникает, если время перехода τ_{32} больше, чем время жизни τ_2 электрона на уровне 2. Для этого необходимо, чтобы электроны достаточно быстро уходили с уровня 2 на уровень 1 с последующим переходом в область второго инжектора, т. е. необходимо, чтобы $\tau_2 \geqslant \tau_{21}$, где τ_{21} — время перехода между уровнями 2 и 1.

Если энергетический зазор между уровнями 1 и 2 близок к энергии оптического фонона, то безызлучательный переход электрона с уровня 2 на уровень 1 при участии фонона происходит очень быстро, следствием чего является опустошение уровня 2, т. е. выполняется условия $\tau_{32} > \tau_2$, необходимое для генерации лазерного излучения.

Положение энергетических уровней электронов относительно дна зоны проводимости в квантовой яме определяется высотой потенциального барьера, равному энергетическому разрыву ΔE_c гетероперехода, толщиной КЯ D_{qw} и эффективными массами электронов m_W^* в КЯ и m_B^* в барьерном слое [51—53]. Таким образом, переменными параметрами при формировании активной области являются в первую очередь толщина КЯ D_{qw} и потенциальный барьер ΔE_c.

Таким образом, переменными параметрами при формировании активной области являются в первую очередь толщина КЯ D_{qw} и потенциальный барьер ΔE_c. Величина ΔE_c определяется составами барьерных слоев и может изменяться в достаточно ограниченных пределах. Однако энергия излучательного перехода между уровнями в КЯ может варьироваться в достаточно широком диапазоне за счет выбора толщин слоев наногетероструктуры. Различные варианты конструкции активной области ККЛ рассмотрены в работе [94].

При последовательном соединении каскадов (рис. 15.18б) эффективность излучения возрастает пропорционально количеству активных областей (один электрон рождает один фотон). Число каскадов в ККЛ составляет несколько

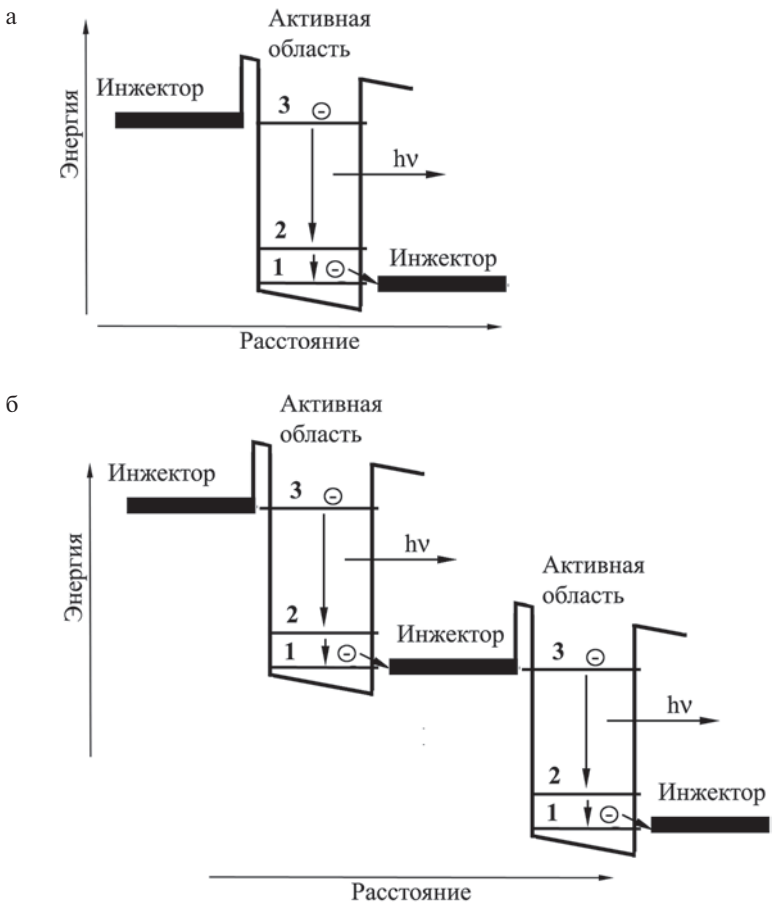


Рис. 15.18. Энергетическая диаграмма квантового каскадного лазера: а — энергетическая диаграмма активной области ККЛ; б — соединение каскадов

десятков (от 25 до 75), в результате чего эффективность излучения ККЛ может быть больше, чем эффективность излучения ЛД с одним *p-n* гетеропереходом. Толщина одного каскада обычно не превышает 100 нм, и общая толщина слоев ККЛ составляет несколько микрон.

В настоящее время на основе гетероструктур InGaAs-AlGaAs, выращенных на подложках InP, созданы промышленные модели ККЛ, работающие при комнатной температуре в непрерывном и импульсном режимах. Длины волн излучения таких лазеров находятся в спектральном диапазоне 4—12 мкм. Мощности излучения в непрерывном режиме составляют 10—80 мВт. В импульсном режиме накачки средняя мощность импульса излучения достигает 300 мВт.

Основными областями применения ККЛ является спектральный анализ органических материалов, атмосферы, газовых сред, медицина, связь.

Заключение

Практика разработки и промышленного выпуска полупроводниковых лазерных диодов показала, что использование нанотехнологии при формировании лазерных гетероструктур позволила решить задачу создания малогабаритных эффективных источников лазерного излучения в видимой и инфракрасной области спектра, которые в настоящее время широко используются в различных технических областях.

Автор

Коняев Вадим Павлович, к.ф.-м.н., начальник отдела АО «НИИ «Полюс» им. М.Ф. Стельмаха». Область научных интересов: полупроводниковые лазеры.

Литература

1. *Hall R.H., Fenner G.E., Kingsley J.D., Soltys T.J., Carlson R.O.* Coherent light emission from GaAs junction. — Phys. Rev. Lett. 1962, **9**,366—378.
2. *Nathan M.I., Dumke W.P., Burns G., Dill F.H., Lasher G.I.* Stimulated emission of radiation from GaAs *p-n* junction. — Appl. Phys. Lett., 1962, **1**, 62—64.
3. *Holonyak N., Bevacgua S.F.*, Coherent (visible) light emission from Ga ($As_{1-x}P_x$) junction. — Appl. Phys. Lett., 1962, **1**, 83.
4. *Алферов Ж.И., Андреев В.М., Портной Е.Л., Трухан М.К.* AlAs-GaAs инжекционный гетеролазер с низкой плотностью порогового тока при комнатной температуре. — ФТП, 1969, **2**, 1328.
5. *Кейси Х., Паниш М.* Лазеры на гетероструктурах. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. 299 с.; Т. 2. 364 с.
6. *Adachi S.* GaAs, AlAs, and $Ga_{1-x}Al_xAs$: Material parameters for use in reseach and device applications. — J. Appl. Phys. 1985, **58**, R1.
7. *Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L.R.* Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. — J. Appl. Phys. 2001, **89**, 5815.
8. *Adachi S.* Material parameters of $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ and related binaries. — J. Appl. Phys. 1982, **53,** 8775.
9. *Matheus J.M., Blakesley A.E.* Defects in epitaxial multi-layers. I — misfit dislocations. — J. Cryst. Growth 1971, **27**,118.
10. *Thompson A.G.* MOCVD technology for semiconductors. — Materials Letters 1997, **30**, 255.
11. *Razeghi M.* The MOCVD Challenge: A survey of GaInAsP-InP and GaInAsP-GaAs for photonic and electronic device applications. — 2nd ed., CRC Press, 2010. — 799 p.

12. *Arthur J.R.* Interaction of Ga and As_2 molecular beams with GaAs surfaces. — J. Appl. Phys., 1968, **39,** 4032.
13. *Cho A.Y.* Epitaxial growth of GaAs by molecular beam epitaxy. — J. Appl. Phys., 1970, **41,** 2780.
14. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / под ред. Л. Ченга и К. Плога. — М.: Мир, 1989. — 547 с.
15. *Казаринов Р.Ф., Сурис Р.А.* Возможность усиления электромагнитной волны в полупроводниках со сверхрешеткой. — ФТП, 1971, **5**, 707.
16. *Faist J., Capasso F., Sivco D.L., Sirtori C., Hutchinson A.L., Cho A.Y.* Quantum cascade laser. — Science, 1994, **264**, 553.
17. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. — М.: Мир, 1981. — 562 с.
18. *Богданкевич О.В., Дарзнек С.А., Елисеев П.Г.* Полупроводниковые лазеры. — М.: Мир, 1976. — 415 с.
19. *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая электроника. — М.: Мир, 1976. — 428 с.
20. *Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R.* Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. — J. Appl. Phys., 2003, **94**, 3675.
21. *Pavessi L., Guzzi M.* Photoluminescence of $Al_xGa_{1-x}As$ alloys. — J. Appl. Phys., 1994, **75**, 4779.
22. *Hakki B.W., Jayaraman A., Kim C.K.* Band structure of InGaP from pressure experiments. — J. Appl. Phys., 1970, **41**, 5291.
23. *Onton A., Lorenz M.R., Reuter W.* Electronic structure and luminescence in $In_{1-x}Ga_xP$ alloys. — J. Appl. Phys., 1971, **42**, 3420.
24. *Onton A., Lorenz M.R., Woodall J.M., Chicotka R.J.* Optical characterization of compound semiconductor alloys. — J. Crysal. Growth, 1974, **27**, 166.
25. *Herzog A.H., Grooves W.O., Craford M.G.* Electroluminescence of diffused $GaAs_{1-x}P_x$ diodes with low donor concentrations. — J. Appl. Phys., 1969, **40**, 1830.
26. *Kusano D.A., Fenner G.F., Carlos R.O.* Recombination scheme and intrinsic gap variation in $GaAs_{1-x}P_x$ semiconductors from electron beam and p-n diode excitation. — Appl. Phys. Lett., 1963, **5**, 144.
27. *Onton A., Chicotka R.J.* Conduction band in $In_{1-x}Al_xP$. — J. Appl. Phys., 1970, **41**, 4205.
28. *Bour D.P., Shealy J.R., Wicks G.W., Schaff W.J.* Optical properties of $Al_xIn_{1-x}P$ grown by organometallic vapor phase epitaxy. — Appl. Phys. Lett., 1987, **50**, 615.
29. *Bour D.P., Greels R.S., Treat D.W., Paoli T.L., Ponse F., Thorton R.L., Krusor B.S., Bringans R.D., Welch S.F.* Strained $Ga_xIn_{1-x}P/(AlGa)_{0.5}In_{0.5}P$ heterostructures and quantum-well laser diodes. — IEEE J. Quant. Electron., 1994, **30**, 593.

30. *Wang C.A, Walpole J.N., Missagia L.J., Donnely J.P., Choi H.K.* AlInGaAs/AlGaAs separate confinement heterostructure strained single quantum well diode lasers grown by organometallic vapor epitaxy. — Appl. Phys. Lett., 1991, **58**, 2208.
31. *Hiroyama H., Choi W.Y., Peng L.P., Fonstad C.G.* Absorption spectroscopy on room temperature exitonic transitions in strained layer InGaAs/InGaAlAs MQW structures. — J. Appl. Phys., 1993, **74**, 570.
32. *Olego, D. Chang, T.Y. Silberg E., Caridi E.A., Pinczuk. A.* Composition dependence of band-gap energy and conduction-band effective mass of InGaAlAs lattice match to InP. — Appl. Phys. Lett. 1982, **41**, 476.
33. *Parayantal P., Ro C.S., Pollak F.H., Stanley C.R., Wicks G.W., Eastman L.F.* Electroreflectance investigation of $(Ga_{1-x}Al_x)_{0.47}In_{0.53}As$ lattice matched to InP. — Appl. Phys. Lett., 1983, **43**, 109.
34. *Korf B.F., Herman M.H., Lamont-Schoes M., Pertley A.P., Livescu G., Oring M.* Band offset determination in analog graded parabolic and triangular quantum wells. — J. Appl. Phys. 1992, **71**, 5004.
35. *Flemish J.R., Shen H., Jones K., Dutta M., Bun V.S.* Determination of composition of strained InGaAsP layers on InP substrates using photoreflectance and doubled-crystal X-ray diffractometry. — J. Appl. Phys. 1991, **70**, 2152.
36. *Kyphal K.* Phase diagrams of InGaAsP, InGaAs and In lattice-matched to (100) InP. — J. Cryst. Growth 1984, **67**, 441.
37. *Moon R.L., Antypas G.A., James L.W.* Band gap and lattice constant of GaInAsP as a function of alloy composition. — J. Electron. Material, 1974, **3**, 635.
38. *Nahory R.E., Pollack M.A., Jonston W.D, Barns R.L.* Band gap versus composition and demonstration of Vergad's low for $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ lattice matched to InP. — Appl. Phys. Lett. 1978, **33**, 659.
39. *Dawson M.D., Duggun G., Arent D.J.* Optical measurements of electron band structure in tensile strain (Ga,In)P-(Al,Ga,In)P quantum well. — Phys. Rev. B, 1995, **51**, 17660.
40. *Hatakoshi G.-I., Itaya K., Ishikawa M., Okajima M., Uematzu Y.* Short wavelength InGaAlP visible laser diodes. — IEEE J. Quant. Electron., 1991, **27**, 1476.
41. *Watanabe M.O., Ohba Y.* Interface properties for GaAs/InGaAlP heterojunctions by the capicitance-voltage profiling technique. — Appl. Phys. Lett., 1987, **50**, 906.
42. *O'Brien S., Bour D.P., Sealy J.R.* Disordering, intermixing, and thermal stability of GaInP/AlInP superlattices and alloys. — Appl. Phys. Lett., 1988, **53**, 1859.
43. *Asahi H., Kawamura Y., Nagai H.* Molecular beam epitaxial growth of InGaAlP on (100) GaAs. — J. Appl. Phys., 1982, **53**, 4928.

44. *Lee H., Klein M.V., Aspnes D.E., Kuo C.P., Peanasky M., Graford M.G.* Optical study of $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ / GaAs semiconductors alloys by spectrometric ellipsometry. — J. Appl. Phys., 1993, **73**, 400.
45. *Meney A.T., Prins A.D., Phillips A.F., Sly J.L., O'Reilly E.P., Valster A., Dunstan D.J., Adams A.R.* Determination of the band structure of disordered AlGaInP and its influence on visible-laser characteristics. — IEEE J. Of selected topics in quantum electronics, 1995, **1**, 697.
46. *Najda S.P., Kean A.N., Dawson M.D., Duggan G.* Optical measurements of electronic band structure in AlGaInP alloys grown by gas source molecular beam epitaxy. — J. Appl. Phys., 1995, **77**, 3412.
47. *Mowbray D.J., Kowalski O.P., Hopkinson M., Scolnick M.S., David J.P.R.* Electronic band structure of AlGaInP grown by solid-source molecular beam epitaxy. — Appl. Phys. Lett., 1994, **65**, 213.
48. *Wright A.F., Nelson J.S.* First-principles calculations for AlN, GaN, and InN: bulk and alloy properties. Physics and simulation of optoelectronic devices. — Proceeding of the SPIE, 1995, **2399**, 498.
49. *Bergmann M. J., Casey H.C.* Optical-field calculations for lossy multiple-layer $Al_xGa_{1-x}N$/ $In_xGa_{1-x}N$ laser diodes. — J. Appl. Phys., 1998, **84**, 1196.
50. *Krijn M.* Heterojunction band offsets and effective masses in III-V quaternary alloys. — Semicond. Sci. Technol., 1991, **6**, 27.
51. *Van der Walle C.G.* Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. — Phys. Rev. B, 1989, **39**, 1871.
52. *Asai H., Oe K.* Energy band-gap shift with elastic strain in $Ga_xIn_{1-x}P$ epitaxial layers on (100) GaAs substrates. — J. Appl. Phys., **54**, 1983, 2052.
53. *Niki S., Lin C.L., Chang W.S.C., Wieder H.H.* Band edge discontinuities of strained-layer $In_xGa_{1-x}As$/GaAs heterojunctions and quantum wells. — Appl. Phys. Lett., 1989, **55**, 1339.
54. *Милнс А., Фойхт Д.* Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 1975. — 430 с.
55. *Смит Р.* Полупроводники. — М.: Мир, 1982. — 558 с.
56. *Arnold D., Ketterson A., Henderson T., Klem J., Morcoç H.* Determination of the valence-band discontinuity between GaAs and (Ga,Al)As by use of p^+-GaAs-(Al,Ga)As-p^-GaAs capacitors. — Appl. Phys. Lett., 1984, **45**, 1237.
57. *Miller R.C., Kleinman D.A., Gossard A.C.* Energy-gap discontinuities and effective masses for GaAs-$Al_xGa_{1-x}As$ quantum wells. — Phys. Rev. B, 1984, **29**, 7085.
58. *Korf B.F., Herman M.H., Lamont Schoes M., Pertley A.P., Livescu G., Oring M.* Band offset determination in analog graded parabolic and triangular quantum wells of GaAs/AlGaAs and GaInAs/AlInAs. — J. Appl. Phys., 1992, **71**, 5004.

59. *Yen C.N., McNeil L.E., Blue L.J., Daniels-Race T.* Measurement of GaAs/AlAs valence-band offset from a single quantum well near the Γ-X crossover. — J. Appl. Phys., 1995, **77**, 4541.
60. *Batey J., S.L. Wright, D.J. Maria.* Energy band discontinuities in GaAs: (Al,Ga) As heterojunctions. — J. Appl. Phys., 985, **57**, 484.
61. *Watanabe M., Yoshida J., Mashita M., Nakanishi T., Hojo A.* Band discontinuity for GaAs/AlGaAs heterojunction determined by C-V profiling technique. — J. Appl. Phys., 1985, **57**, 5340.
62. *Hill A.J., Landbreke P.H.* Dependence of conduction band discontinuity of aliminium mole fraction in GaAs/GaAlAs heterojunction. — Electron. Lett., 1986, **22**, 218.
63. *Ekenberg U., Richards D.* Advantages of a piezoelectric field in a quantum well. — Solid State Commun., 1994, **37**, 661.
64. *Cho Y.-H., Choe B.-D., Lim H.* Band offset transitivity in AlGaAs/InGaP/InGaAsP heterostructures on GaAs substrate. — Appl. Phys. Lett., 1996, **69**, 3740.
65. *Forrest S.R., Schmodt P.H., Wilson R.W., Kaplan M.L.* Relation between the conduction-band discontinuities and band-gap differences. — Appl. Phys. Lett., 1984, **45**, 1199.
66. *Lee C.D., Forrest S.R.* $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ heterojunctions with low interface defect densities. — J. Appl. Phys., 1991, **69**, 348.
67. *Waldrop J.R., Krauf E.A., Farley C.W., Grant R.W.* Measurement of InP/$In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.52}Al_{0.48}As$ heterojunction band offset by X-ray photoemission spectroscopy. — J. Appl. Phys., 1991, **69**, 372.
68. *Ishikawa T., Bower J.E.* Band lineup and in-plane effective mass of InGaAsP or InGaAlAs on InP strained-layer quantum well. — IEEE J. Quant. Electron.,1994, **30**, 562.
69. *Lang D.V., Panish M.B., Capasso F., Allan J., Hamm R.A., Sergent A.M., Tsang W.T.* Measurement of $In_{0.53}Ga_{0.47}As/InP$ heterojunction band offsets by admittance spectroscopy. — Appl. Phys. Lett., 1987, **50**, 736.
70. *Börer J., Krost A., Wolf T., Bimberg D.* Band offsets and transitivity of $In_{1-x}Ga_xAs/In_{1-y}Al_yAs/InP$ heterostructures. — Phys. Rev. B, 1993, **47**, 6439.
71. *Gavicchi R.E., Lang D.V., Gershoni D., Sergent A.M., Vandenberg J.M., Chu S.N.G., Panish M.B.* Admittance spectroscopy measurement of band offsets in strained layers of $In_xGa_{1-x}As$ in InP. — Appl. Phys. Lett., 1989, **54**, 739.
72. *Haase M.A., Pan N., Stillman G.E.* Intrnal photoemission and band discontinuities at $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ — InP heterojunctions. — Appl. Phys. Lett., 1989, **54**, 1457.
73. *Tsou Y., Ichii A., Garmire E.* Improving InAs double heterostructure lasers with better confinement. — IEEE J. Quantum. Electron., 1992, **28**, 1261.

74. *Langer J.M., Delerue C., Lanoo M., Heinrich M.* Transition-metal impurities in semiconductors and heterojunction band lineups. — Phys. Rev. B, 1988, **38**, 7723.
75. *Adachi S.* Band gaps and refractive indices of AlGaAsSb, GaInAsSb, and InPAsSb: Key properties for variety of the 2—4 μm optoelectronic device applications. — J. Appl. Phys., 1987, **61**, 4869.
76. *Afromowitz M.A.* Refractive index of $Ga_{1-x}Al_xAs$. — Solid State Commun., 1974, **15**, 59.
77. *Adachi S., Kato H., Otsuka M.* Refractive index of $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ quaternary alloys. — J. Appl. Phys., 1994, **75**, 478.
78. *Takagi T.* Refractive index of $Ga_{1-x}In_xAs$ prepared by vapor phase epitaxy. — Jpn. J. Appl. Phys., 1978, **17**, 1813.
79. *Kaufman R.G., Hulse G.R., Vezzetti D.J., Morelli A., Stair K.A., Devane G.P., Bird T.E.* Measurement of the refractive index $Al_xGa_{1-x}As$ and the guided mode indices of guided modes by a grating coupling technique. — J. Appl. Phys., 1994, **75**, 8053.
80. *Bennet B., Soref R.A.* Electroreflection and electroabsorption in InP, GaAs, GaSb, InAs, and InSb. — IEEE J. Quant. Electron., 1987, **QE-23**, 2159.
81. *Яманиси М.* Теоретические основы работы лазеров с квантоворазмерными слоями. С. 159—188 // Физика полупроводниковых лазеров / под ред. Х. Такумы. — М.: Мир, 1989. — 310 с.
82. *Williams C.K., Glisson T.H., Hausser J.R., Littlejon M.A.* Energy bandgap and lattice constants countors of III-V quaternary alloys of the form $A_xB_yC_zD$ or $AB_xC_yD_z$. — J. Electron. Mater. 1978, **7**, 639.
83. *Nakamura S.* InGaN-based violet laser diodes. — Semicond. Sci. Technol. 1999, **14**, R27.
84. *Khan M. A., Shatalov M., Maruska H. P., Wang H. M., Kuokstis E.* III-nitride UV devices. Jpn. J. Appl. Phys., 2005, **44**, 7191.
85. *Iida K., Kawashima T., Miyzaki A., Kasugai H., Mishima S., Honshio A., Miyake Y., Iwaya M., Kamiyama S., Amano H., Akasaki I.* 350.9 nm UV laser diode grown on low-dislocation-density AlGaN. — Jpn. J. Appl. Phys., 2004, **43**, 499.
86. *Iida K., Kawashima T., Miyzaki A., Kasugai H., Mishima S., Honshio A., Miyake Y., Iwaya M., Kamiyama S., Amano H., Akasaki I.* Laser diode of 350.9 nm wavelength grown on sapphire substrate by MOVPE. — J. Cryst. Growth, 2004, **272**, 270.
87. *Edmond J., Abare A., Bergman M., Bharathan J., Bunker K. L., Emerson D., Haberern K., Ibbetson J., Leung M., Russel P., Slater D.* High efficiency GaN-based LEDs and lasers on SiC. — J. Cryst. Growth, 2004, **272**, 242.

88. *Masui S., Matsuyama Y., Yanamoto T., Kozaki T., Nagahama S., Mukai T.* 365 nm Ultraviolet laser diodes composed of quaternary alInGaN alloy. — Jpn. J. Appl. Phys., 2003, **42**, L1318.
89. *Kneissl M., Treat D.W., Teepe M., Miyashita N., Johnson N.M. U*ltraviolet InAlGaN multiple-quantum-well laser diodes. — Phys. Status Solidi A, 2003, **200**,118.
90. *Kneissl M., Treat D. W., Teepe M., Miyashita N., Johnson N.M.* Ultraviolet AlGaN multiple-quantum-well laser diodes. — Appl. Phys. Lett., 2003, **82**, 4441.
91. *Capasso F., Cho A.Y., Faist J., Hutchinson A.L., Luryi S., Sirtori C., Sivco D.L.* Unipolar semiconductor laser. — U.S. Patent, 1995, 5 457 709.
92. *Capasso F., Paiella R., Martini R., Colombelli R., Gmachl C., Myers T. L., Taubman M.S., Williams R.M., Bethea C.G., Unterrainer K., Hwang H.Y., Sivco D.L., Cho A.Y., Sergent A., Liu H.C., Whittaker E.A.* Quantum cascade lasers: ultrahigh-speed operation, optical wireless communication, narrow linewidth, and far-Infrared emission. — IEEE J. Quantum Electron. 2002, **38**, 511.
93. *Curl R.F., Capasso F., Gmachl C., Kosterev A., McManus B., Lewicki R., Pusharsky M., Wysocki G., Tittel F.K.* Quantum cascade lasers in chemical physics. — Chemical Physics Letters, 2010, **487**, 1.
94. *Edeagu S.O.* Mid-infrared quantum cascade lasers. — Nigerian Journal of Technology, 2012, **31**, 227.

ГЛАВА 16

НАНОЧАСТИЦЫ В БИОСФЕРЕ

Анциферова А.А., Кашкаров П.К., Ковальчук М.В.
НИЦ «Курчатовский институт»,
123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

В данной главе рассматриваются проблемы, связанные с внедрением нанотехнологий в повседневную жизнь человека. Будут обсуждаться вопросы, связанные с взаимодействием вещества в наноформе с биологическими объектами и в конечном счете с организмами млекопитающих. Как известно, существует четыре основных класса искусственных наночастиц (НЧ), которые значительно различаются по своим биохимическим свойствам: углеродные НЧ (фуллерены и нанотрубки), НЧ металлов и их оксидов, НЧ биофильных элементов и квантовые точки. Свойства НЧ и характер их взаимодействия с различными, в том числе биологическими, объектами во многом определяются размерами, формой, химической и кристаллической структурой, а также функционализацией поверхности. Ясно, что эти характеристики НЧ заметно отличаются для упомянутых выше классов НЧ. На сегодняшний день применение различных технологий синтеза позволяет получать НЧ с практически любыми заранее заданными характеристиками, варьируя все вышеперечисленные параметры.

Несмотря на многообразие типов НЧ, важнейшим критерием, объединяющим их в определенный класс вещества и определяющим уникальные свойства НЧ, является соответствие масштабу всех трех измерений интервалу от 1 до 100 нм согласно классификации, представленной в работе [1]. В чем же заключаются особенности НЧ, определяющие их уникальные свойства, отличающие нанообъекты от обычного макроскопического вещества? Во-первых, характерным свойством НЧ является отношение площади поверхности к объему, которое оказывается гораздо выше, чем для макроскопических частиц. Поэтому роль поверхностных атомов в НЧ оказывается весьма существенной и определяет их физические и химические свойства и, следовательно, биологическую активность НЧ. Следует упомянуть и другое уникальное свойство НЧ — их высокую проникающую способность, что особенно важно для взаимодействия нанообъектов с живыми организмами. Поэтому другим фактором, приводящим к высокой биологической активности искусственных НЧ, является именно их размер, который помимо транспортных

свойств определяет и непосредственно характер взаимодействия искусственных с природными НЧ — белками, пептидами и молекулами ДНК и РНК. Как правило, при этом искусственные НЧ демонстрируют выраженный токсический эффект.

Указанные проблемы систематически начали изучаться в рамках нанотехнологических программ в США, Европе и России в середине 2000-х гг. [2]. В этот период выпуск продуктов, содержащих НЧ, был весьма ограничен и исследования не были непосредственно связаны с реальной наноиндустрией. Сегодня наблюдается резкое увеличение научного и практического интереса к таким исследованиям, связанное с выпуском больших объемов продуктов, содержащих НЧ, внедрением нанотехнологий в повседневную жизнь человека.

16.1. Применение НЧ в индустрии

Актуальность исследования свойств НЧ в проекции на биологические объекты связана в первую очередь с обширным применением наноматериалов в различных отраслях индустрии. НЧ применяются в легкой, пищевой и косметической промышленностях, фармакологии, медицине, входят в состав широко используемых биологически активных добавок (БАД), используются для адресной доставки лекарств. Спектр применения НЧ очень широк, пожалуй, каждый житель крупного населенного пункта ежедневно сталкивается с нанотехнологической продукцией. При этом, помимо огромного количества вариаций НЧ с различной химической структурой и других параметров, важным аспектом является также и способ проникновения НЧ в живой организм. Так, НЧ могут попадать непосредственно в желудочно-кишечный тракт организма в составе БАД, лекарств и другой продукции индустрии, через кожные покровы и при вдыхании взвешенных в воздухе НЧ. Способ попадания НЧ в организм определяет характер взаимодействия с биообъектами, так как в данном случае НЧ приходится преодолевать различные естественные барьеры организма, составленные из определенного типа клеток.

Другой важной проблемой является защита окружающей среды от негативного влияния НЧ. Так, НЧ, проникая в сточные воды, почву и воздух, естественным образом встраиваются в пищевую цепочку, достигая в конечном итоге человеческого организма. Например, использование НЧ в составе зубных паст, порошков для стирки приводит к их попаданию в водоемы, где они поглощаются водными организмами, начиная с самых примитивных и заканчивая рыбами и млекопитающими. В настоящее время не предусмотрена система очистки сточных вод от НЧ, которые оказываются в системе водо-

отведения после утилизации, а затем и в системе водоснабжения. В особенности данное обстоятельство играет важную роль для трудно окисляемых НЧ из благородных металлов. Было подсчитано, что после использования НЧ серебра в краске для покрытия жилых построек из древесины для предотвращения гниения через 12 месяцев 30 % НЧ оказывалось в почве [3]. Уместно предположить, что после возможного метаболизирования их растениями НЧ попадают и в организмы высших млекопитающих, не исключая человека.

В воздухе НЧ могут распространяться при использовании их в качестве антибактериальных покрытий для кондиционеров. Более того, выхлопные газы автомобилей и продукты горения содержат огромное количество углеродных НЧ, которые в мировой литературе именуются «ultrafine nanoparticles», т. е. «чрезвычайно мелкие частицы». Такие частицы обычно крупнее типичных НЧ и могут иметь различные включения другой химической структуры, как органические, так и неорганические. Согласно литературным данным такие частицы по степени токсичности не уступают НЧ из благородных металлов. При этом известно, что через легкие усваивается максимальная доля НЧ, по сравнению с другими способами поступления в организм.

В случае загрязнения окружающей среды НЧ оценка риска использования НЧ является весьма затруднительной в связи со сложностью подсчета потребления НЧ из того или иного источника, что усугубляет проблему использованием наносодержащих промышленных продуктов. Кроме того, загрязнение окружающей среды опасно и тем, что НЧ могут поглощаться микроорганизмами и организмами, для которых нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) потребления НЧ существенно ниже, чем для человека, и поэтому такие организмы могут вообще исчезнуть в районах крупных городов. За этим, несомненно, последует значительное ухудшение экологии так как исчезновение таких организмов может привести к сбою в трофической цепи и повлечь гибель или перемещение из этих регионов и других звеньев.

16.2. Механизм взаимодействия НЧ с клеткой

В данном разделе рассмотрим в первую очередь причины, по которым проникновение НЧ оказывается столь эффективным, а также токсические эффекты, связанные с данным обстоятельством. Существует два возможных механизма проникновения НЧ в клетку: неспецифический и специфический. Первый механизм подразумевает диффузию НЧ через поры клеточной мембраны в связи с тем, что эти поры значительно превышают по размеру сами НЧ.

Уместно полагать, что положительно заряженные НЧ лучше связываются с отрицательно заряженной клеточной мембраной. Данный эффект был подтвержден на примере культуры раковых клеток шейки матки человека HeLa. В эксперименте рассматривали НЧ размером 80 нм, как положительно заряженные, так и отрицательно заряженные. Так, оказалось, что степень захвата положительно заряженных НЧ превосходила данную характеристику для отрицательно заряженных НЧ в 2 раза [4]. Однако для эмбриональных клеток почки человека линии HEK результат был прямо противоположный [4]. Таким образом, скорее всего, столь сложные системы, как живые организмы, невозможно свести к упрощенным моделям взаимодействия заряженной частицы с противоположно заряженной плоскостью и подобная модель взаимодействия НЧ с мембраной клетки применима лишь для ограниченного числа задач.

Наиболее распространенным способом проникновения НЧ через мембрану являются биологические механизмы — механизмы эндоцитоза. Эндоцитоз сформировался в процессе эволюции для обеспечения живой клетки различными питательными веществами. Различают три основных типа эндоцитоза: фагоцитоз, пиноцитоз и рецептор-опосредованный эндоцитоз. Так, фагоцитоз — это захват клеткой крупных объектов, таких как нанотрубки. В случае пиноцитоза и макропиноцитоза из внешнего пространства в клетку проникает жидкая фаза и мелкие частицы. Рецептор-опосредованный эндоцитоз основан на модели захвата по типу «ключ-замок».

В данном случае мембранный белок-рецептор связывается с определенным, подходящим веществом — лигандом, после чего происходит конформационный переход с затратой энергии. При этом плазматическая мембрана прогибается внутрь и вещество с лигандом оказывается заключенным в везикуле во внутриклеточном пространстве. Везикула может перемещаться внутри клетки, доставляя вещество к различным органеллам, в том числе к митохондриям и ядру. Определенный механизм эндоцитоза в той или иной ситуации связан в первую очередь с типом клеток и характеристиками НЧ. Так, например, клетки иммунной системы, такие как макрофаги, дендритные клетки, лимфоциты и т. д., способны поглощать крупные частицы, при этом возникает иммунный ответ, но далеко не все клетки живого организма являются фагоцитными.

Для выявления того или иного механизма поглощения НЧ проводят эксперименты на различных клеточных культурах с использованием ингибиторов определенного типа эндоцитоза. Так, в работе [6] при помощи последовательного применения различных ингибиторов к клеточной культуре астроцитов, которые подвергались действию НЧ серебра, покрытых поливинилпирролидоном (ПВП), было показано, что только применение хлорокина

и амилорида привело к ингибированию этого процесса, что указывает на осуществление захвата НЧ серебра астроцитами головного мозга при помощи макропиноцитоза. В табл. 16.1 приведены сведения о влиянии различных ингибиторов на процессы эндоцитоза [5].

Таблица 16.1. Список некоторых ингибиторов эндоцитоза и их характеристик

Ингибитор	Действие	Механизм эндоцитоза	Проблемы
Амилорид или его производные	Блокировка макропиноцитоза посредством снижения субмембранного pH и ингибирование сигнальных белков	Макропиноцитоз	
Хлорпромазин, цитохалазин Д	Ингибирование сигнальных белков, полимеризации актина	Кавеолин-зависимый эндоцитоз, макропиноцитоз	Эффективен не для всех клеточных линий
Латрункулин	Изолирование актиновых мономеров и блокировка полимеризации актина	Кавеолин-зависимый эндоцитоз, макропиноцитоз	Эффективны не для всех клеточных линий
Джасплакинолид	Стабилизация актина и активация его сборки	Макропиноцитоз	
Диназор	Ингибирование функций динамина	Различные механизмы	
Метил-бета-циклодекстрин	Устранение холестерина, приводящее к недостатку холестерина	Макропиноцитоз, кавеолин-зависимый и кавеолин-независимый эндоцитоз	
Филипин	Взаимодействие с холестерином	Клатрин-независимый и холестерол-зависимый эндоцитоз	Нестабильный и токсичный
Нистатин, ловостатин	Взаимодействие с холестерином, снижение содержания холестерина посредством ингибирования синтеза холестерина	Клатрин-независимый и холестерол-зависимый эндоцитоз	Сложно выявить механизм эндоцитоза

Окончание табл. 16.1

Ингибитор	Действие	Механизм эндоцитоза	Проблемы
Генистеин	Ингибирование тирозин киназы	Ингибирует кавеолы	
Вортманнин и т. п.	Ингибирование ферментов	Макропиноцитоз и компенсационный RhoA опосредованный эндоцитоз	

Тем не менее вопрос о механизме взаимодействия НЧ с клеткой является не до конца изученным в связи с большим разнообразием существующих клеток, типов НЧ и белков-рецепторов, определяющих тот или иной механизм эндоцитоза, и со сложностью систематизации большого количества экспериментальных данных. Кроме того, вероятно, не все механизмы, посредством которых НЧ может проникать в клетку, на сегодняшний день известны науке.

Таким образом, НЧ могут попадать во внутриклеточное пространство, находиться в выемках плазматической мембраны либо перемещаться к органеллам. Локализация НЧ во внутриклеточном пространстве изучается, в основном при помощи присоединения к НЧ флуоресцентных меток, конфокальной и электронной микроскопии. При этом НЧ были обнаружены в различных органеллах, прежде всего в лизосомах и эндосомах [5]. В связи с тем, что большинство мировых исследования проводятся *in vitro*, практически невозможно оценить актуальность таких исследований касательно живого самоорганизованного объекта. Однако косвенные сведения о локализации НЧ в клетке все-таки удается получить. Известно, что некоторые НЧ способны приводить к нарушениям метаболизма клетки, генетическим изменениям, апоптозу и некрозу клетки, что свидетельствует о взаимодействии с клеточными органеллами. Кроме того, общая реакция организма проявляется в выраженном иммунном ответе: возникновении различных воспалений и повышении уровня антител, выявляемом при биохимическом анализе крови, а также возможных генетических изменениях [7].

Существует ряд версий, согласно которым происходит негативное воздействие НЧ на клетку. Например, предполагается, что НЧ механически повреждают целостность плазматической мембраны, оставляя в ней крупные отверстия и, таким образом, делая ее незащищенной от внешнего воздействия, что, в свою очередь, может приводить к нарушению жизненно важных функций [7]. Другой, более распространенной версией является способность НЧ индуцировать активные формы кислорода, такие как свободные радикалы, вызывая окислительный стресс, нарушение трансдукции и в конечном итоге

апоптоз. В настоящее время данная теория подтверждается большим количеством исследований [7, 8].

Кроме того, проводятся исследования биокинетики различных НЧ, их биораспределения и бионакопления. Такие эксперименты реализуются *in vivo*, что имеет существенные ограничения, связанные с нормами проведения экспериментов на животных, принятыми во многих странах. В связи с этим данное направление находится только на стадии формирования, тем не менее имеет большое практическое и фундаментальное значение. В научной литературе уже зафиксированы эффекты накопления некоторых типов НЧ в органах и тканях, что, в свою очередь, является весьма опасным. Было показано, что различные НЧ, в том числе НЧ благородных металлов, таких как золото и серебро, способны накапливаться в различных органах и тканях [9, 10]. Однако эти эффекты существенно зависят от размеров НЧ, способа введения и фунционализации поверхности. Тем не менее НЧ проникают через гистогематические барьеры в ткани и способны циркулировать с кровотоком по всему организму. Поэтому вопрос о биодеградируемости НЧ оказывается весьма актуальным, как и вопрос об их влиянии на различные функции организма при длительном приеме.

16.3. Постановка задачи нанобезопасности

Описанные в двух предыдущих разделах проблемы использования нанотехнологий и области исследования слагаются в такое достаточно новое направление в науке, как нанобезопасность. Оно зародилось в мировой практике в начале XXI в., и, как показывает опыт, успех в данной области исследований зависит не столько от узкопрофильной подготовки специалиста, сколько от его эрудиции в различных областях естественных наук, включая физику, биологию и химию.

В работах [11, 12] была сформулирована концепция Environmental and Health Safety (защиты окружающей среды и здоровья человека от нанообъектов), в соответствии с которой основными задачами нанобезопасности должны быть следующие.

1. Ученые должны прийти к пониманию основных законов взаимодействия НЧ с живыми организмами и окружающей средой и принять меры по обеспечению безопасности как персонала, работающего с НЧ, так и потребителей.
2. Необходимо ввести единую международную номенклатуру в области нанобезопасности для обеспечения коммуникации между учеными различных лабораторий из разных стран.

3. Должна быть разработана методология для анализа риска тех или иных нанопродуктов и технологий.

Действительно, конечной задачей нанобезопасности является оценка риска потребления НЧ. Для этой цели следует проводить исследования в двух основных направлениях: исследование токсических свойств НЧ и изучение биокинетических параметров. При этом определяющую роль играет методологический и метрологический аспект, определяющий достоверность экспериментальных данных. В следующем разделе будут описаны различные методы для проведения экспериментальных исследований в рамках проблемы нанобезопасности.

16.4. Методы исследования токсических свойств НЧ

Для определения токсикокинетики и оценки токсичности НЧ используют как биологические, так и физические методики. Исследования ведутся как *in vitro* на клеточных культурах, так и *in vivo* на лабораторных животных, в основном, мышах и крысах, а также *ex vivo* на клетках, отобранных у экспонированных НЧ животных. В основном во всех токсикологических исследованиях изучается воздействие НЧ на иммунную систему организма в связи с тем, что именно клетки этой системы быстрее всего реагируют на внесенные извне антигены. При этом исследуют изменения различных параметров, таких как: уровень вырабатываемых антител, уровень цитокинов, фагоцитная активность лимфоцитов, степень апоптоза и т. п. Подобные биологические эксперименты основываются на способности каждого антитела связываться с определенным антигеном, т. е., на специфичности иммунохимических реакций. В зависимости от поставленной задачи используют спектрофотометрию, проточную цитофлуориметрию, следят за изменением окраски образцов, т. е. применяют колориметрический метод. Наиболее широко используемыми методами для оценки токсичности в экспериментах *in vitro* и *ex vivo* являются различные анализы, построенные на описанной выше методике. Это, например, Elisa Assay и MTT Assay [13, 14].

Зачастую влияние НЧ на иммунную систему можно установить невооруженным глазом. Оно часто проявляется в различных воспалениях кожных покровов и утолщении тканей, фиброзе и образовании гранулем, что особенно ярко выражается при экспонировании органическими НЧ, такими как углеродные нанотрубки, особенно одностенные [15]. Для более детального изучения морфологии экспонированных НЧ органов часто применяют обыкновенную конфокальную микроскопию, а также электронную микроскопию.

16.5. Методы исследования биокинетических параметров

В данном случае эксперименты проводятся на лабораторных животных. Производится экспозиция с использованием НЧ и последующее умерщвление животных. При этом процессы метаболизма останавливаются и в результате получается «мгновенный снимок» в тот или иной момент времени после введения НЧ. Для определения биокинетик НЧ необходимо получить достаточно точные данные об их содержании в тканях. Для этой цели используется ряд физических методов, в основе которых лежит элементный анализ: микроскопия, оптико- и масс-спектрометрия, рентгеновская флуоресценция, а также ядерно-физические методы.

Микроскопия с достаточным разрешением, в частности, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), позволяет получать скорее предварительный результат, свидетельствующий о факте проникновения НЧ в ту или иную ткань. Кроме того, она позволяет выявить локализацию НЧ в том или ином отделе органа или клетки. Пробоподготовка и анализ результатов оказываются весьма затруднительными и требуют существенных затрат времени и ресурсов. Кроме того, в случае низкого содержания НЧ в тканях может реализоваться ситуация, что на снимке они вообще фиксироваться не будут. Таким образом, данный метод не является представительным и эффективным.

Масс-спектрометрия основана на переводе проб, содержащих исследуемый элемент, в ионную форму. После чего в вакуумной камере ионы ускоряются и при воздействии магнитного поля пространственно сортируются по отношению массы к заряду. Применительно к исследованию биокинетик НЧ данный метод может давать оценки их содержания в биологических образцах, однако весьма грубые. Кроме того, на основе этого метода не представляется возможным изучение биокинетики НЧ биофильных элементов, так как в этом случае невозможно отличить биофильные элементы, присущие организму, от тех, которые принадлежат НЧ.

Другим возможным методом получения оценок для концентраций НЧ в биопробах является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Основным затруднением для осуществления экспериментов на основе данной методики является необходимость проведения их в условиях глубокого вакуума, так как линии некоторых элементов, содержащихся в воздухе, перекрываются с линиями исследуемых НЧ, либо при высоких энергиях рентгеновского пучка. Данные условия могут быть обеспечены на синхротроне, что, однако, делает этот эксперимент достаточно дорогостоящим. Тем не менее РФА является

перспективным методом для поддержки исследований в области нанобезопасности.

Все перечисленные методы требуют времязатратной, сложной пробоподготовки и не являются представительными, так как в рамках этих методов приходится оперировать с микропробами и микросрезами. В качестве альтернативы всем перечисленным методам могут выступать достаточно инновационные для данной области исследований ядерно-физические методы. Суть всего набора этих методов заключается в радиоактивной метке элементов в процессе ядерной реакции с элементарными частицами и оценке массового содержания элементов по их активностям.

Для создания изотопных меток требуются различные мегаустановки, такие как ускорители заряженных частиц и ядерный реактор, а также детекторы вторичного излучения для элементного анализа. Несмотря на свою труднодоступность, эти методы демонстрируют простоту получения результата, высокую представительность и чувствительность (до 10^{-10} грамм), обеспечивает их конкурентоспособность среди других методов. Кроме детектирования даже малых количеств наноматериалов, данные методы применимы и для контроля степени загрязнения токсичными элементами продуктов питания и окружающей среды.

Различают три основных типа ядерно-физических методов: инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), метод радиоактивных индикаторов (МРИ) и нейтронно-радиационный анализ (НРА). Рассмотрим каждый из них поотдельности.

ИНАА основан на облучении материалов (биопроб, экологических образцов и т. п.) в вертикальном канале ядерного реактора, после чего при взаимодействии с тепловыми нейтронами генерируется ряд радиоактивных изотопов, в том числе и исследуемых элементов, по активностям спектральных линий которых становится возможной оценка их содержания. Некоторые элементы не пригодны для изучения с помощью ИНАА, так как в данном случае могут генерироваться радиоизотопы с неудовлетворительными ядерно-физическими характеристиками, такими как малое сечение реакции и короткий период полураспада. Поэтому приходится прибегать к использованию других элементарных частиц: быстрых нейтронов, протонов и α-частиц, которые можно получать на ускорителях: циклотронах и синхрофазотронах. Для проведения ИНАА пригодны следующие элементы: Ag, Au, La, Ce, Hg, Fe, Sc, Co, Rb, Cs и некоторые другие.

МРИ предназначен для изучения биокинетики НЧ или других элементов в организме лабораторных животных. В случае МРИ проводится предварительное мечение НЧ необходимыми изотопами в канале ядерного реактора

либо на ускорителе. После чего производится их введение в организм подопытных животных перорально, парентерально, внутривенно, интраназально и т. п. Таким образом, за транспортом искомого элемента можно вести наблюдение.

В отличие от МРИ, при проведении ИНАА в организм животных вводятся неактивные НЧ, что позволяет защитить сотрудников вивария от негативного воздействия радиации даже ниже уровней минимально значимой активности (МЗА), а также в данном случае от сотрудников вивария не требуется наличия специальных сертификатов, позволяющих им работать с радиоактивными материалами, что недопустимо в случае МРИ. Однако существенными преимуществами МРИ являются минимум комптоновского фона, который естественно возникает в случае ИНАА от ряда линий гамма-излучения радиоактивных изотопов, находящихся выше по энергии, чем линии искомого элемента, а также возможность определения массового содержания биофильных элементов.

На рис. 16.1 представлен типичный спектр излучения, полученный на основе ИНАА при исследовании биокинетики НЧ серебра. Видно, что в данном случае точность измерений затруднена сильным комптоновским фоном от линий с более высокой энергией, так как излучение исходит от всех элементов, входящих в состав образца органа, в том числе долгоживущих изотопов биофильных элементов. В отличие от ИННА в случае МРИ наблюдается практически полное отсутствие фона, при этом линии

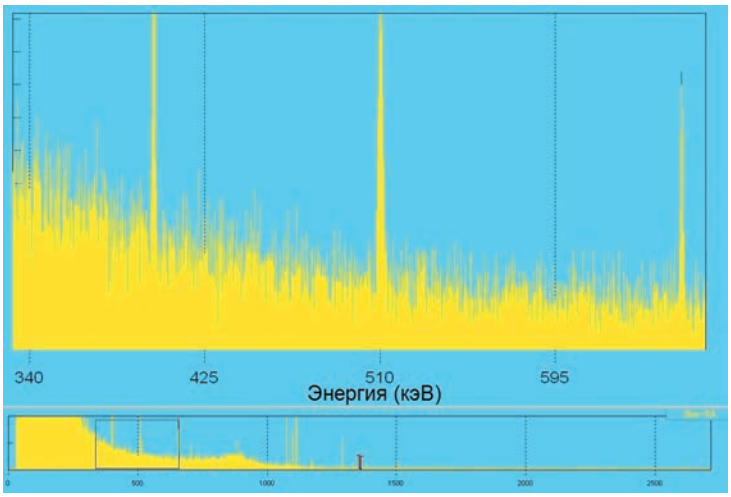


Рис. 16.1. Типичный гамма-спектр излучения, полученный с использованием ИНАА при исследовании биокинетики НЧ серебра

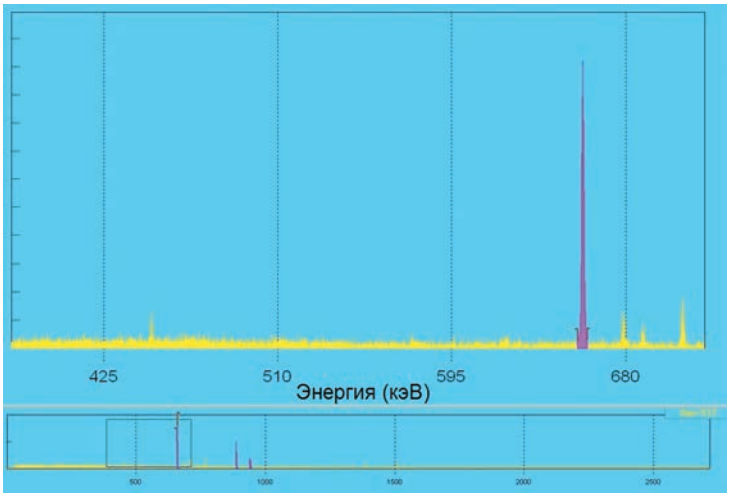


Рис. 16.2. Типичный гамма-спектр излучения, полученный с использованием МРИ при исследовании биокинетики НЧ серебра

серебра оказываются ярко выраженными (рис. 16.2, выделено фиолетовым цветом).

Метод НРА позволяет существенно расширить спектр элементов, пригодных для изучения ядерно-физическими методами. В данном случае биопроба помещается в горизонтальный канал ядерного реактора, где имеется гамма-спектрометр. Таким образом, спектры искомых элементов можно получать в непрерывном режиме и следить за их кинетикой.

Существует два возможных подхода для оценки массового содержания и концентраций НЧ, а именно абсолютный и относительный методы [16]. В первом случае измеряется активность искомого элемента, затем, используя известные константы, производится пересчет активности в массовое содержание. Сложность состоит в том, что эти константы не всегда известны с достаточной точностью, поэтому метод является не слишком прецизионным. Другой, более приемлемый метод заключается в сравнении активностей экспериментального и стандартного образца с известным массовым содержанием искомого элемента, при этом облучение образцов проводится одновременно в одинаковых условиях.

Недостатком ядерно-физических методов является невозможность оценки концентраций углеродных наноматериалов, которая связана со спецификой радиоактивных изотопов углерода. Так, например, при взаимодействии с тепловыми нейтронами в реакции (n, p) с углеродом рождается ряд короткоживущих изотопов с периодом полураспада не более нескольких минут и один долгоживущий изотоп ^{14}C с периодом полураспада более 1000 лет. Даже

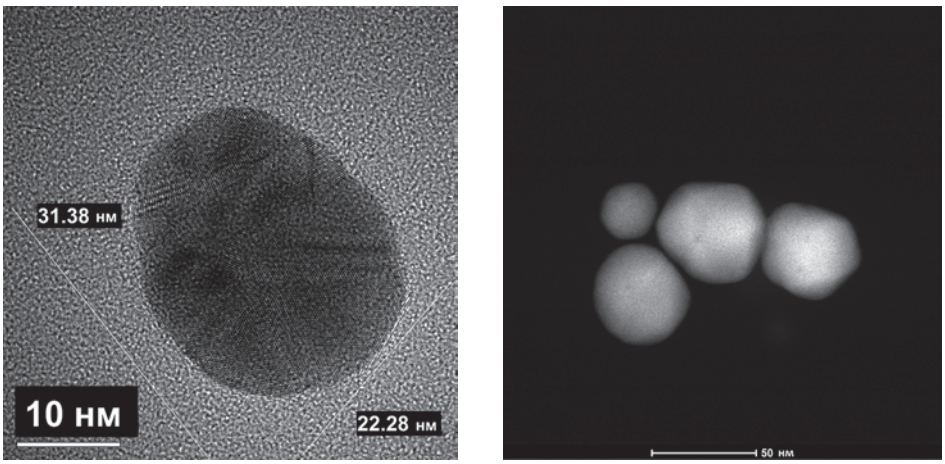
применяя современные высокочувствительные спектрометрические приборы — счетчики фотонов, невозможно с удовлетворительной точностью произвести оценку содержания таких элементов. Кроме того, по активности изотопа ^{14}C определяют возраст археологических останков, потому что он естественным образом генерируется космическим излучением в живых организмах. В связи с этим невозможно отделить присущий организму изотоп ^{14}C от искусственно введенного, что не позволяет осуществлять исследования биокинетики таких важных НЧ, как углеродные нанотрубки и фуллерены.

Тем не менее внесение меток из тяжелых или благородных металлов с удовлетворительными ядерно-физическими характеристиками в органические НЧ может позволить исследовать их транспорт в живом организме на основе ядерно-физической базы при условии низкой деградируемости НЧ и пренебрежимо малого содержания чужеродного вещества для минимизации влияния на биохимические процессы в клетке. Таким образом, широкий спектр методологической базы для изучения биокинетических параметров позволяет проводить исследования в области нанобезопасности и получать независимые результаты, однако с разной степенью точности. Последнее обстоятельство так же, как и множество вариаций типов НЧ, к сожалению, приводит к разрозненности экспериментальных данных и отсутствию на сегодняшний день единого мнения в рамках этой проблемы.

16.6. Некоторые методические рекомендации по проведению исследований в области нанобезопасности

Прежде чем перейти к рассмотрению свойств НЧ различных типов, предлагаем читателю ознакомиться с основным методологическим аспектом по проведению исследований в области изучения как их токсичности, так и биокинетических параметров.

Помимо использования метрологически поверенных приборов с высокой чувствительностью и подбора необходимой методики, а также при необходимости соблюдения норм по содержанию лабораторных животных в специализированных виварiях требуется учитывать особенности и самих НЧ. Так, НЧ при внутривенном и пероральном способах введения зачастую используют в виде водных растворов, однако в некоторых случаях pH разбавленного раствора может отличаться от pH исходного раствора, что приводит к изменению дзета-потенциала и, соответственно, к возможной агломерации. Кинетика



а б

Рис. 16.3. Микрофотографии НЧ серебра марки «Арговит-С» после хранения в течение 1 года. Такие НЧ образуют так называемые «двойники» квазисферической формы, что следует из дифракционного анализа. Слева изображен одиночный «двойник», а справа – несколько двойников в темнопольном режиме работы микроскопа. Видно, что НЧ имеют тенденцию к уменьшению площади поверхности при максимальном объеме, т.е. к агрегации

агломерации также может зависеть и от способа синтеза НЧ. При этом некоторые типы НЧ могут агломерировать весьма быстро — в течение 1—2 недель после их получения.

Обычно для предотвращения агрегации при промышленном производстве НЧ покрывают стабилизирующей оболочкой, которая обеспечивает их стабильность благодаря гидрофобному отталкиванию. Тем не менее при длительном хранении НЧ требуется тщательный контроль их размеров, который может быть обеспечен на основе методов динамического рассеяния света (ДРС) и ПЭМ. Для диспергирования агломерированных НЧ может быть использована обработка в ультразвуковой ванне и нагрев. Так, на рис. 16.3 изображены микрофотографии НЧ серебра марки «Арговит-С», которые хранились в течение 1 года в виде разбавленного до концентрации 1 мг/мл раствора при температуре 2 °С. Эти НЧ, по всей видимости, образуют так называемые «двойники» — агломераты квазисферической формы, сформированные из двух НЧ. Такое образование агломератов обусловлено минимизацией поверхности при максимальном объеме, так как сами НЧ изначально имели несферическую форму.

Помимо этого, в настоящее время нормативными документами практически не предусмотрено соблюдение техники безопасности сотрудниками лабо-

раторий по нанобезопасности при работе с НЧ. Однако при промышленном производстве НЧ и наноматериалов на предприятиях процесс работы с нанобъектами практически полностью автоматизирован. Тем не менее не предусматривается соблюдение мер по безопасной утилизации наноматериалов и их отходов, которые, как правило, после использования сливаются в сточные воды, загрязняя питьевые водоемы и реки.

Существующие нормы ПДК, разработанные для частиц той же химической структуры, но большего размера, не могут быть применимы для НЧ в связи с их спецификой взаимодействия с живой клеткой. Тем не менее направление нанобезопасности по своей сути имеет много общего с радиационной безопасностью и, кроме того, является не менее важным, в том числе в плане разработки норм по технике безопасности при работе с НЧ и безопасной утилизации отходов. Конечной целью таких исследований должна стать оценка риска использования НЧ человеком как в виде продукции различных отраслей индустрии, медицины, так и в составе антропогенных загрязнителей окружающей среды.

16.7. НЧ серебра и их уникальные свойства

Перейдем к более подробному рассмотрению некоторых видов НЧ, широко используемых в различных отраслях индустрии и представляющих значительную опасность для здоровья человека и экологии.

Перспективы применения НЧ серебра

Серебро применяется в качестве антисептического агента с древних времен. Так, в XVI в. Османская империя предприняла попытку захвата острова Мальта, который в те времена охраняли рыцари ордена госпитальеров. Армия османов значительно превышала по масштабам гарнизон госпитальеров, однако последним удалось одержать победу. Госпитальеры особое внимание уделяли гигиене: они отдавали предпочтение большим проветриваемым помещениям и посуде из серебра, в то время как турецкая армия в те времена использовала деревянную посуду. Рыцари намеренно отравили питьевую воду в колодцах на подступах к их территории трупами мертвых животных и турецких воинов. Среди османов начали распространяться кишечные инфекции, которые значительно ослабили военный потенциал воинов, и в итоге им пришлось отступить, оставив остров. Так госпитальерам, которым еще в те времена были известны антисептические свойства серебра, удалось небольшими усилиями одержать столь значительную победу [17].

Обеззараживающие свойства серебра являются весьма актуальными для различных практических приложений, и их причина изучается по сей день. Антибиотики, применяемые в биотехнологии, пищевой промышленности, в производстве косметики и многих других областях, зачастую токсичны, их действие приводит к ингибированию синтеза белка в рибосомах здоровых клеток [18]. Также они являются экологически небезопасными в процессе производства и утилизации. Кроме того, некоторые бактерии, вирусы и грибки проявляют выраженную ригидность к традиционным антибиотикам, что делает их малоэффективными. Поэтому сейчас идет активный поиск новых безмутагенных биоцидных материалов. Для этого вместо антибиотиков и других бактерицидных средств (хлор и т. д.) начинают использовать нанокластеры металлов — получены убедительные данные по бактерицидному воздействию наносеребра на вирусы, бактерии и микроорганизмы [19—23].

Исследования показали, что НЧ серебра влияют на бактериальную проницаемость мембран и прикрепление бактерий к поверхности клеточной мембраны. Обнаружение в больших количествах НЧ внутри бактерий предполагает, что это важнейший антисептический механизм. Кроме того, НЧ серебра взаимодействуют с бактериальными мембранными белками, внутриклеточными белками, фосфатными остатками в ДНК и вмешиваются в деление клеток, что приводит к гибели бактериальной клетки. Таким образом, токсическое действие НЧ серебра может быть использовано в целях борьбы с различными заболеваниями, вызванными бактериями, вирусами и грибками. Например, после внутрибрюшинного введения НЧ серебра марки «Арговит-С» группе животных, больных перитонитом, признаков воспалительного поражения брюшины обнаружено не было [19]. Кроме того, имеются данные об ингибировании НЧ серебра ретровирусов, таких как ВИЧ [23], а также о практически полном подавлении вируса герпеса на ранних стадиях после обработки кожных покровов подобными НЧ. Таким образом, одним из перспективных направлений применения НЧ серебра может оказаться их использование в качестве лекарств нового поколения при лечении некоторых инфекционных заболеваний человека и в ветеринарии.

По этой причине в настоящее время НЧ серебра широко используются в медицине, фармакологии, в качестве гигиенических и упаковочных средств, входят в состав широкоиспользуемых БАД, служат для покрытий кондиционеров, предотвращающих размножение бактерий, для обработки фасадов домов для защиты от гниения, в текстильных товарах народного потребления и находят некоторые другие применения. Производят даже носки с НЧ серебра, которые, по мнению производителя, могут лечить и предотвращать появление грибковых заболеваний ногтей.

Таким образом, спектр применения НЧ серебра очень широк, и сопутствующей проблемой является вопрос о токсичности и оценке риска таких НЧ для человека. Известным фактом является то, что НЧ проявляют более выраженное токсическое действие на прокариотические клетки, т. е. на клетки бактерий и архей, нежели на эукариот (клетки млекопитающих и растений, в которых имеется отделенное от цитозоли ядро со своей мембраной). Поэтому и нормы ПДК для клеток более высокоорганизованных организмов могут быть значительно выше. Несмотря на то что в научной литературе практически отсутствуют данные о летальном исходе животных, экспонированных НЧ серебра, далее будет показано, что чрезмерное увлечение препаратами на основе коллоидного серебра является весьма небезопасным.

Токсичность и транспорт наносеребра в организме

Научная литература изобилует данными о токсическом действии НЧ серебра на организмы млекопитающих, полученными из экспериментов как *in vitro*, так и *in vivo*. Хотя механизм токсического действия на клетки эукариот, приводящий к клеточной смерти, до сих пор до конца не известен, тем не менее ученые полагают, что все-таки их токсическое действие связано с индуцированием свободных радикалов, которые приводят к окислительному стрессу клетки. Было показано, что НЧ серебра оказывают токсическое действие на различные культуры человеческих клеток. Так, НЧ серебра оказывали негативное воздействие как на кератиноциты кожи, так и на фибропласты [24], однако фибропласты оказались более чувствительными к НЧ серебра [25]. Было выявлено, что воздействие даже нецитотоксических доз НЧ серебра (< 0,5 мкг/мл) приводило к экспрессии генов и апопотзу человеческих гепатоцитов — клеток злокачественной опухоли печени, что, в общем-то, может рассматриваться как положительный эффект [26]. Однако дозы НЧ серебра ниже цитотоксических способны оказывать вредное воздействие на мезенхимальные стволовые клетки человека [27].

Считается, что при вдыхании НЧ серебра основной мишенью оказывается легочная ткань, и действительно от воздействия НЧ на легочную ткань основной удар приходится на альвеолярные макрофаги и эпителиальные клетки легких [28, 29]. Мы считаем, что, помимо деструктивного воздействия на легочную ткань, НЧ серебра при вдыхании могут негативно влиять и на нервную ткань, легко проникая в нее при интраназальном попадании в организм, что, в свою очередь, может представлять серьезную опасность. Это подтверждается исследованиями, в которых показано, что НЧ серебра могут проникать в нервную ткань через обонятельный нерв [31, 32] и приводить к угнетению дофамина [33], что свидетельствует о влиянии на биохимические процессы го-

ловного мозга. Как будет показано далее, не только интраназальное введение НЧ, но даже и пероральное введение может приводить к проникновению НЧ серебра в головной мозг и нарушению когнитивных функций.

Кроме того, использование НЧ серебра в составе контрацептивов и женских гигиенических средств может оказывать вредное воздействие на репродуктивную систему. НЧ серебра могут редуцировать функцию митохондрий, делать плазматическую мембрану проницаемой и индуцировать апоптоз в зародышевой линии стволовых клеток [30]. Также было продемонстрировано, что значительную роль в токсичности НЧ играет и стабилизирующая оболочка. Так, НЧ, покрытые оболочкой из сыворотки бычьего альбумина и поливинилпирролидона, оказались токсичными для животных и клеточных культур, тогда как стабилизированные углеродом НЧ не проявляли столь выраженной токсичности. Исследователи полагают, что стабилизирующая оболочка снижает непосредственный контакт НЧ с клеточными органеллами, при этом альбумин и поливинилпирролидон сами по себе являются токсичными. Тем не менее требуется проведение более тщательного изучения влияния стабилизирующей оболочки на уровень токсичности, а также определения механизма взаимодействия НЧ, покрытых стабилизирующей оболочкой, с клеткой.

Результаты ряда экспериментов *in vivo* также демонстрируют наличие ярко выраженного токсического действия НЧ серебра [34—38]. Было показано, что их токсический эффект сильно зависит от концентрации и размера НЧ. Так, высокие концентрации (50—100 мкг/мл) НЧ серебра размером 45 нм индуцировали выработку оксида азота, вызывали пролиферацию и расширение сосудов у крыс, в то время как действие низких концентраций (1—10 мкг/мл) было прямо противоположным: они приводили к сужению сосудов и снижали выработку оксида азота, который может стимулировать пролиферацию.

Интересным фактом является то, что токсическое действие как ионов серебра, так и НЧ схоже не только тем, что обе эти формы серебра способны вызывать апоптоз клеток, но и по механизму воздействия: в обоих случаях происходит генерация активных форм кислорода, таких как, например, свободные радикалы. По-видимому, НЧ серебра могут частично диссоциировать с образованием ионов Ag^+ в околоклеточном пространстве или даже внутри самой клетки. Так, было проведено исследованию по изучению кинетики накопления и выведения НЧ серебра и солей серебра $AgNO_3$ в организме крыс в течение 28 суток [39].

Для детектирования НЧ и подсчета их концентраций в органах использовали одночастичный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (SP-ICP-MS), что позволило не только проводить элементный анализ, но и

идентифицировать НЧ по размеру. В отличие от обыкновенной масс-спектрометрии, применение SP-ICP-MS дает возможность отделить ионную фракцию металла от его более крупных структур, как НЧ, и количественно определить их концентрацию и размер при заданной форме, а также получить распределение по размерам и оценить степень агломерации. Именно этот метод наилучшим образом подходит для анализа содержания НЧ в биологических и экологических образцах [40]. Одним из наиболее интересных результатов этой работы оказалось то, что НЧ были обнаружены в тканях не только после кормления животных такими НЧ, но и после введения солей. Такой результат мог быть связан с ассоциацией ионов серебра в НЧ уже непосредственно в органах [39]. Как известно, ионы серебра являются крайне реакционно способными и демонстрируют очень высокую нежелательную биологическую активность, поэтому, учитывая возможность диссоциации НЧ на ионы в клетке, степень риска использования таких НЧ может быть крайне высокой.

В научной литературе меньше данных о биораспределении НЧ в организме животных, чем об их токсических свойствах *in vitro*. Это связано со спецификой работы с животными и некоторыми ограничениями в ряде стран. Тем не менее в работе [39] приведены некоторые данные о транспорте НЧ серебра в организме подопытных крыс. Показано, что основными органами-мишенями для таких НЧ оказались печень и селезенка. После восьми недель выведения НЧ, накопленных в результате 28-дневного кормления, из печени и селезенки выводится значительное количество НЧ, однако эти НЧ практически полностью оставались в головном мозге и яичках после вымывания. Следует иметь в виду, что такие НЧ имели средний размер менее 20 нм и были покрыты стабилизирующей оболочкой на основе поливинилпирролидона. Согласно современным научным данным НЧ металлов размером менее 20 нм способны проникать из кровеносных сосудов в нервную ткань мозга через промежутки между клетками астроцитами, выстилающими гематоэнцефалический барьер [9].

Эффект накопления наносеребра в головном мозге

В НИЦ «Курчатовский институт» совместно с Московским областным научно-исследовательским клиническим институтом им. М.Ф. Владимирского был проведен ряд экспериментов по исследованию биокинетики НЧ серебра разных размеров в организме млекопитающих, в том числе более 20 нм, а также с различной функционализацией поверхности. В этих экспериментах в качестве модели организма млекопитающих использовали белых мышей SHK, при этом НЧ вводились животным перорально. Схема кормления мышей представлена в табл. 16.2. В работе рассматривали коллоидное серебро, покрытое стабилизирующей оболочкой на основе ПВП, представленное биоло-

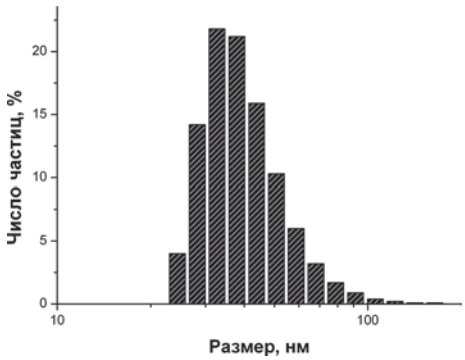


Рис. 16.4. Гистограмма распределения числа частиц по размерам для НЧ «Арговит-С»

гически активной добавкой «Арговит-С» с концентрацией 10 мг/мл. Размеры НЧ определяли методами ДРС и ПЭМ. Распределения по размерам для данных НЧ представлено на рис. 16.4.

Таблица 16.2. Схема кормления животных НЧ серебра

НЧ марки «Арговит-С» размером 34±5 нм, стабилизированные ПВП
Разовое введение: 100 мкг в сутки
Длительное введение в течение 2 месяцев: 100 мкг в сутки ежедневно;
Длительное введение: 2 месяца введения НЧ в количестве 100 мкг в сутки ежедневно, приема дистиллированной воды в течение 1 месяца
Контрольная группа: прием дистиллированной воды в течение 1 суток
Контрольная группа: прием дистиллированной воды в течение 2 месяцев
Контрольная группа: прием дистиллированной воды в течение 3 месяцев

Для определения содержания и концентраций серебра в органах использовали ИНАА в совокупности с гамма-спектрометрией, что обеспечивало высокую точность и интегральность измерений. Серебро в составе органов и тканей метили радиоактивным изотопом ^{100m}Ag с периодом полураспада порядка 250 дней и удовлетворительным сечением реакции, что позволяло проводить дальнейшие измерения в течение достаточного периода времени без ущерба для точности. Работы проводили на исследовательском ядерном реакторе ИР-8 и гамма-спектрометре с германиевым детектором CANBERRA в НИЦ «Курчатовский институт». Биораспределения серебра в наборе органов (кровь, печень, головной мозг), полученные в результате экспериментов, представлены на рис. 16.5—16.8. На гистограммах указана суммарная погрешность измерений, которая включает в себя статистическую ошибку и ошибку метода. При этом, статистическая погрешность значительно превышала ошибку метода в связи с чрезвычайно высокой чувствительностью ИНАА.

Заметим, что набор изученных органов был неслучайным: в соответствии с «камерной моделью» транспорта НЧ серебра в организме при пероральном

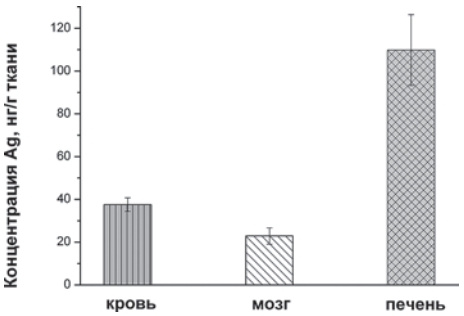


Рис. 16.5. Концентрации серебра в органах после однократного введения НЧ «Арговит-С»

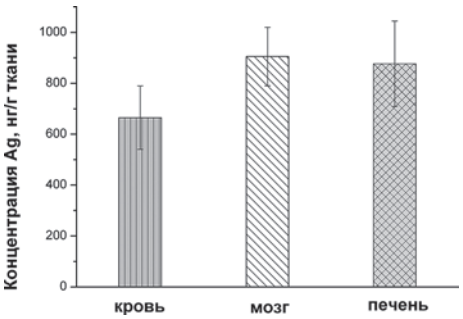


Рис. 16.6. Концентрации серебра в органах после ежедневного введения НЧ «Арговит-С» в течение 2 месяцев

попадании НЧ двигаются из желудочно-кишечного тракта с кровотоком ко всем остальным органам [41]. Поэтому исследования перераспределения в зависимости от времени в такой биологической жидкости представляют особенный интерес. Уменьшение содержания НЧ серебра в ней могло бы свидетельствовать о накоплении в некоторых органах либо о быстром выведении их из организма. Как известно, печень является органом-фильтром, который задерживает различные вредные вещества, и ее макрофаги способны реагировать на такие антигены, какими могут оказаться и сами НЧ. Головной мозг — это жизненно важный орган, повреждение которого может приводить к различным негативным последствиям. Кроме того, НЧ серебра, поступая из кровеносных сосудов, способны преодолевать гематоэнцефалический барьер [42, 43]. По этой причине в данных исследованиях был выбран именно такой набор органов.

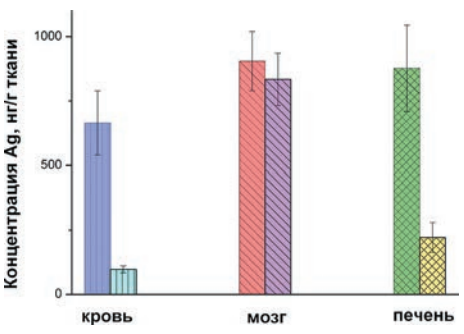


Рис. 16.7. Концентрации серебра после ежедневного введения НЧ «Арговит-С» в течение 2 месяцев (левые столбцы) и через 1 месяц после отмены препарата

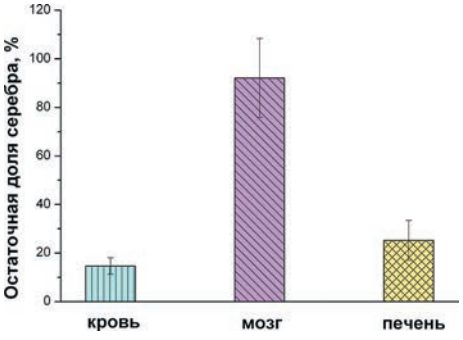


Рис. 16.8. Доли серебра в процентах, оставшиеся в органах после месячного выведения препарата.

Концентрации серебра в органах животных контрольной группы были пренебрежимо малыми, что свидетельствовало об отсутствии загрязнений при проведении эксперимента и чистоте питьевой воды. Серебро не является биофильным элементом и не может содержаться в организмах животных, изолированных от его источников, либо содержится в пренебрежимо малых количествах.

Представленные данные указывают на перераспределение серебра между органами в результате различных периодов экспозиции НЧ. Так, при разовом кормлении лабораторных животных НЧ «Арговит-С» основными органами-мишенями оказались печень и кровь (рис. 16.5), что подтверждает результаты расчетов на основе «камерной модели» [41]. В случае хронического введения НЧ в течение 2 месяцев содержание серебра во всех органах существенно повысилось, однако средняя концентрация в крови также оказалась ниже, чем в других органах. При этом концентрация в головном мозге превышала концентрацию в печени (рис. 16.6). Это может свидетельствовать о накоплении серебра в головном мозге, поэтому было проведено дополнительное исследование по определению скоростей выведения накопленного серебра из рассматриваемых органов.

Для этого по окончании 2-месячной экспозиции НЧ мышей перевели на стандартный рацион на основе дистиллированной воды и сбалансированного корма в отсутствие НЧ. В результате этого эксперимента было выявлено, что концентрации НЧ в крови и печени значительно уменьшились, при этом содержание в головном мозге оставалось по-прежнему значительным (рис. 16.7, 16.8). Скорости выведения из крови и печени оказались равными 80 и 75 % за месяц соответственно. Основным результатом данной работы стало обнаружение чрезвычайно низкой скорости выведения серебра из мозга, которая составила всего 6 % за месяц, что свидетельствует об эффекте накопления серебра в головном мозге.

Полученный результат может быть объяснен свойствами и функциональными особенностями рассматриваемых органов. Так, постоянная циркуляция крови и способность к быстрому обновлению у ее клеток являются причиной свойств самоочищения, при этом вещества с кровотоком переносятся к другим органам. Печень является так называемым «фильтром» всего организма, изобилующим клетками иммунной системы, которые защищают организм от воздействия токсинов. Также известно, что клетки иммунной системы являются наиболее быстро дифференцируемыми и обновляемыми клетками организма, в них с высокой эффективностью протекают процессы митоза, биосинтеза ДНК и других биополимеров [44]. Данное обстоятельство является основной причиной высокой скорости экскреции серебра как инородного вещества из кровеносной системы и печени.

Влияние наночастиц серебра на функции мозга

Головной мозг является очень сложным по своему строению и его функции на сегодняшний день являются не до конца изучен. Первое, с чем сталкивается НЧ на стыке кровеносного сосуда и мозговой ткани, — это гематоэнцефалический барьер. Этот барьер, образованный дополнительным слоем глиальных клеток, защищает мозг от проникновения чужеродных веществ, введенных в кровь. Мозговые капилляры опутаны сложным сплетением астроцитов (звездчатых клеток), их отростков-дендритов и присосковых ножек, которые проникают в эндотелий капилляров. Эндотелиальные клетки, астроциты, а также боковые желудочки мозга являются морфолого-анатомическим структурами гематоэнцефалического барьера.

Еще в середине XX в. было установлено, что проникновение веществ в мозг осуществляется главным образом не через ликворные пути, а через кровеносную систему на уровне капилляр — нервная клетка. При этом оказалось, что гематоэнцефалический барьер является в большей степени не анатомическим образованием, а функциональным понятием, характеризующим определенный физиологический механизм. Как любой существующий в организме физиологический механизм, гематоэнцефалический барьер находится под регулирующим влиянием нервной и гуморальной систем.

Среди управляющих гематоэнцефалическим барьером факторов ведущим является уровень деятельности и метаболизма нервной ткани. Гематоэнцефалический барьер задерживает поступление в головной мозг всех молекул, за исключением тех, которые проходят через мембраны эндотелиальных клеток в жирорастворимом состоянии (кислород, двуокись углерода, этанол, стероидные гормоны). Это относится и к тем молекулам, которые распознает специфическая транспортная система (например, сахара, а также некоторые аминокислоты). Вещества с молекулярным весом менее 500 дальтон обычно могут преодолеть гематоэнцефалический барьер. Для более крупных молекул, как правило, необходимо действие физиологических факторов или внешних агентов, обеспечивающих преодоление барьера (гипертония, повышенное осмотическое давление, гипертермия, воспаление и/или инфекция и др.). Таким образом, накопление в мозге НЧ размером >20 нм может быть обусловлено гидрофобным взаимодействием, связанным с наличием оболочки из ПВП. Частицы размером <20 нм свободно проникают в мозг, даже в отсутствие стабилизирующей оболочки [9].

Рассматриваемые НЧ серебра проникают именно в нервную ткань мозга, а не сосредоточиваются в капиллярах. В сосудах головного мозга было обнаружено не более 15 % всего серебра, содержащегося в мозгу. Более ранние рабо-

ты на крысах свидетельствуют лишь о 7 % [45], что может быть связано с физиологическими различиями организмов мышей и крыс. Данная методика основана на оценке количества НЧ в остаточной крови биообразца в просвете или на стенках кровеносных сосудов ядерно-физическим методом и пригодна для определения содержания НЧ в любом интересующем органе.

Для этого необходимо измерить удельную активность отдельно отобранного образца крови животного по исследуемому меченому элементу (в нашем случае ^{110m}Ag), а также по изотопу железа ^{59}Fe. Далее, измеряя активность исследуемого органа по тому же изотопу ^{59}Fe, определяют максимальное количество (массу) остаточной крови, содержащейся в данном органе (предполагая, что все железо сосредоточено в крови, и получая, таким образом, оценку сверху). Наконец, по известной удельной активности крови по исследуемому меченому элементу вычисляют максимально возможную активность этого элемента в кровеносных сосудах рассматриваемого органа. Соответственно, оставшаяся активность в органе по исследуемому элементу обусловлена его содержанием непосредственно в тканях органа по другую сторону от полостей кровеносных сосудов. Таким образом, представленный метод может давать однозначное количественное доказательство проникновения НЧ сквозь биологические барьеры. В первую очередь это представляет интерес для гематоэнцефалического барьера, поскольку другие методы часто не способны обеспечить представительное доказательство проникновения наноматериалов сквозь указанный барьер непосредственно в ткань мозга [10].

Таким образом, нами было установлено, что содержание серебра в нервной ткани мозга после длительного перорального введения НЧ составляет, по крайней мере, не менее 85 % от всего серебра, содержащегося в головном мозге, что в совокупности с полученным результатом о крайне низком уровне экскреции серебра из мозга свидетельствует о серьезной опасности. Такое свойство НЧ серебра накапливаться в головном мозге может стать причиной некоторых изменений в поведении млекопитающих. По этой причине были проведены и на настоящий момент проводятся исследования о влиянии НЧ серебра на когнитивные функции мышей и крыс.

Изучалось влияние НЧ серебра на когнитивные функции подопытных мышей [46, 47]. Значительных отклонений в поведении животных выявлено не было [46]. Однако в работе [47] удалось установить влияние НЧ серебра в результате их пренатального введения в некоторых тестах. Так, в водном лабиринте Морриса длина дистанции и латенция существенно ухудшались прямо пропорционально полученной дозе наносеребра. Кроме того, по-видимому, НЧ серебра снижали устойчивость к стрессу у животных, что было установлено в результате теста «темно-светлая камера»: мыши переставали

исследовать пространство. Исследовался перенос НЧ марки «Арговит-С» через плацентарный барьер и барьер молочной железы, от матери к потомству у крыс [48]. Средний уровень накопления НЧ в плодах после преодоления плацентарного барьера составлял 0.09—0.15 % от введенной дозы, а барьер молочной железы оказался и вовсе практически прозрачным для НЧ серебра. Поступление в молоко составляло не менее 1.9 ± 0.3 % от введенной дозы за 48 ч лактации, при этом не менее 25 % этого количества всасывалось в пищеварительном тракте крысят. Поэтому беременным и кормящим женщинам необходимо с осторожностью относиться к приему препаратов, содержащих наносеребро, в том числе серебросодержащим биодобавкам [47, 48].

Таким образом, обнаружение факта накопления НЧ серебра в мозге и данные о влиянии таких НЧ на когнитивные функции меняют подходы к оценке токсичности НЧ серебра при длительных многомесячных воздействиях. Мозг становится основной мишенью потенциально опасных НЧ и «критическим органом» при оценке токсических свойств НЧ серебра. Считается также, что нейротоксичность НЧ серебра, связанная с возникновением окислительного стресса, может приводить к различным нарушениям работы мозга (болезни Альцгеймера и Паркинсона) [49]. В связи с этим следует провести дополнительные исследования по определению динамики накопления НЧ в головном мозге и тщательной токсико-гигиенической характеристики коллоидного серебра, применяющегося в качестве БАД, противовирусных, антибактериальных и гигиенических средств. Возможно, потребуется внесение коррективов в нормативные документы, регулирующие нормы содержания серебра в продуктах питания и окружающей среде.

В НИЦ «Курчатовский институт» в настоящее время проводится ряд таких экспериментов по определению долговременного эффекта влияния НЧ серебра на когнитивные функции млекопитающих и их устойчивости к стрессу при приеме таких препаратов. Предварительные данные показывают, что имеются ярко выраженные изменения в поведении животных, а именно ухудшение пространственной памяти, диагностируемое на основе теста Морриса, а также увеличение уровня тревожности мышей в темно-светлой камере. При этом планируется выявить на основе высокопрецизионных ядерно-физических методов содержание серебра в различных отделах мозга для выяснения причин поведенческих изменений.

16.8. Наночастицы золота и их применение

Золотые НЧ характеризуются наличием плазмонного резонанса и нашли широкое применение в биосенсорике, геномике, визуализации клеточных структур, направленной доставке лекарственных средств, усиление им-

мунного ответа и фототермолиза раковых клеток. Их применение основано на комбинации молекулярно-биологического «узнавания» и уникальных оптических свойств таких НЧ в ИК и видимой областях спектра [50]. По этой причине часто используют НЧ золота с функционализованной биомакромолекулами поверхностью для связывания с нужной клеткой, а непосредственно сами НЧ служат для визуализации взаимодействия или тепловой фотодеструкции раковых клеток. При этом оптические, диэлектрические и биологические свойства такого золота сильно зависят от размера и формы НЧ. Также НЧ золота используются для транспорта лекарственных молекул, антибиотиков, белков и таких крупных биомолекул, как ДНК и РНК, применяются для переноса синглетного кислорода к раковым клеткам [51].

Кроме того, НЧ золота считаются весьма биологически инертными при взаимодействии с живой клеткой, вызывая минимальный токсический эффект. При этом некоторые препараты на основе коллоидного золота уже прошли тестовые испытания и используются в медицине. Однако достаточной информации об инертности и транспорте НЧ золота в организме в настоящий момент не имеется в связи с относительной новизной нанотехнологий. Так ли биоинертно и безопасно нанозолото? Уместно вспомнить об использовании в 1930—1950-х гг. препаратов на основе диоксида тория в качестве контрастного вещества для радиографии. Как было выяснено позднее, этот препарат мог накапливаться и содержаться долгое время в органах, облучая их.

Перед рассмотрением возможного негативного воздействия НЧ золота на биологические организмы обратимся к более детальному обсуждению их возможных применений в медицине и биологии.

Питьевое золото применяли с древних времен в Египте, Китае, арабских странах, а затем в Средние века — в лабораториях алхимиков. Так, Парацельс применял квинтэссенцию золота для лечения психических заболеваний и сифилиса, а Джованни Андреа использовал его для лечения язвы и проказы [52]. Однако настоящий прорыв в использовании золотых НЧ произошел в 1971 г., когда Фолк и Тейлор описали способ конъюгации антител с коллоидным золотом для прямой электронно-микроскопической визуализации поверхностных антигенов сальмонелл [53]. После этого НЧ золота научились связывать с узнающими биомолекулами, такими как антитела, ферменты, аптамеры, лектины, для различных целей, что связано с относительной простотой синтеза коллоидного золота и образования подобных симбиозов.

При биоимеджинге с применением золотых НЧ в основном используют ПЭМ и сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), при этом лидером

до сих пор является микроскопия темного поля [54]. В данном случае к НЧ золота пришиваются различные антитела, которые могут взаимодействовать и связываться с антигенами опухоли по типу «ключ-замок», после чего представляется возможным получить картину опухоли с точностью до нескольких клеток, при этом использование НЧ несферической формы (нанозвезд, нанокубов) значительно усиливает эффективность метода. Золотые частицы в темнопольной микроскопии также используют для изучения процессов эндоцитоза, что, по мнению авторов, является крайне перспективным [55]. На самом деле, введение флуоресцентных меток отличной химической структуры может менять химико-биологические свойства НЧ золота и, соответственно, механизм взаимодействия с клеткой. Также для визуализации онкомаркеров используется конфокальная микроскопия с детектированием излучения флуоресценции или резонансного упругого или двухфотонного рассеяния света НЧ.

НЧ золота применяются в фототермической терапии для лечения онкологических заболеваний. Суть метода заключается в денатурации белков и разрушении клеток при тепловом воздействии. Ранее организм нагревали до 41—47 °С в течение часа, что влекло за собой разрушение и здоровых тканей. При воздействии температуры порядка 70 °С требуется всего несколько минут для обеспечения такого эффекта. Вследствие плазмонного резонанса при подборе соответствующих параметров лазерного излучения с направленным действием и обеспечении оптической прозрачности окружающих тканей удается добиться разрушения тканей опухоли, содержащей НЧ золота. Такая методика особенно эффективна для лечения некоторых форм рака, которые устойчивы к химеотерапии [56]. Особенно актуальным вопросом является механизм доставки золотых НЧ к опухоли без их оседания в других органах. В данном случае применяют НЧ, покрытые полиэтиленгликолем (ПЭГ), а также НЧ с пришитыми антителами. Первый способ называется пассивным, а второй — активным. Дело в том, что ПЭГ предотвращает агломерацию частиц, увеличивая время нахождения в кровотоке НЧ, и, кроме того, благодаря гидрофобным взаимодействиям приводит к внедрению НЧ в клетки опухоли через более крупные поры, чем у обыкновенных клеток. Кроме того, НЧ с ПЭГ менее токсичны для иммунной системы и практически не вызывают иммунного ответа.

Однако более эффективным способом терапии и диагностики [57] НЧ золота является именно использование антител, пришитых на поверхности НЧ. Введение меченых НЧ в кровь через вену оказывается менее эффективным, чем их внедрение непосредственно в опухоль, и не приводит к необходимому уровню накопления НЧ с такими антителами. Золотые НЧ могут быть сами

по себе использованы для лечения различных форм рака [58] благодаря их антиангиогенным [59] свойствам. Помимо этого, коллоидное золото может благотворно воздействовать на иммуннохимические реакции и его используют для создания вакцин [60], при этом оно может применяться и как вектор, и как лекарство.

Введение нанозолота в организм в терапевтических целях может привести к его накоплению в различных органах и причинить непоправимый вред клетке, вызывая даже ее некроз. Более того, НЧ размером 1—2 нм могут связываться с биологическими молекулами в клетке, приводя к генетическим изменениям и нарушениям метаболизма. Данные экспериментов *in vivo* весьма противоречивы, однако свидетельствуют о том, что введение НЧ золота в течение промежутка времени, не превышающего 1 неделю, дозой 0.5 мг/кг не приводит к существенным изменением и такая дозировка не является токсичной. Так, достоверно установлено, что 2-недельное введение НЧ золота размером 8 нм, покрытых цитратом натрия, крысам не приводило к накоплению золота в печени, селезенке, сердце, гонадах и головном мозге [61]. Это указывало на отсутствие потенциальной опасности использования таких НЧ для репродуктивной системы и жизненно важных органов. Кроме того, на основе описанного ранее ядерно-физического метода по активности изотопа Fe было установлено, что практически все золото, содержащееся в головном мозге, сосредоточивается в кровеносных сосудах мозга. Содержание золота в рассматриваемых органах контрольной группы было ниже порога распознавания, поэтому было принято решение считать его стремящимся к нулю. Однако содержание золота в почках было весьма высоким, что указывало на высокий тропизм такого нанозолота к данному органу и возможное проникновение через гематоренальный барьер.

Биоаккумуляция и преодоление гистогиматических барьеров организма также возможны для частиц размером не более 15—20 нм, однако для частиц большего размера на настоящий момент отсутствует единое мнение по поводу прозрачности для них естественных барьеров организма. Кроме того, необходимо помнить, что и стабилизирующая оболочка, покрывающая НЧ золота, может быть цитотоксичной и представлять значительную опасность или, наоборот, биосовместимой, понижая токсичность самих НЧ. Данное направление также требует детального рассмотрения, проведения многочисленных экспериментов со сходными условиями, удовлетворительной методологической базой, воспроизводимостью, а также требуется систематизация данных с учетом всех возможных вариаций. К сожалению, на настоящий момент данные о токсичности и биокинетике НЧ золота являются весьма противоречивыми, что связано с обширной дифференциацией начальных условий, огром-

ным количеством различных типов НЧ, а также разной точностью методов. Для более подробного ознакомления с биохимическими и физическими свойствами НЧ золота рекомендуем для прочтения обзоры [9, 50, 52].

16.9. Использование НЧ TiO_2 и сопутствующие проблемы

TiO_2 имеет две устойчивые кристаллические модификации рутил и анатаз, которые в наноформе представляют большой интерес благодаря наличию уникальных физикохимических и биологических свойств. НЧ TiO_2 являются наиболее распространенными НЧ в быту, с которыми человек сталкивается ежедневно. Порядка 90 % использования белого красителя приходится на TiO_2, при этом НЧ этого соединения в меньшей степени окрашивают кожные покровы в белый цвет, чем макроскопический TiO_2. Поэтому такие НЧ нашли обширное применение для окраски лекарственных препаратов, входя в состав их оболочек, и используются в таких бытовых продуктах, как зубные пасты, стиральные порошки, шампуни, пищевая глазурь и т. п.

НЧ TiO_2 способны эффективно поглощать и рассеивать УФ-излучение и часто применяются в солнцезащитных кремах. Однако при воздействии ультрафиолета TiO_2 демонстрирует ярковыраженный токсический эффект. Фототоксические свойства TiO_2 в перспективе могут использоваться для обеззараживания помещений, при этом НЧ вносятся в состав покрытий стен и мебели. Оказывается, что присутствие соли азотистой кислоты усиливает фототоксическое действие диоксида титана. Это явление было исследовано на основе эпителиальных кератиноцитов кожи человека *in vivo*, подвергавшихся действию УФ-излучения в присутствии НЧ диоксида титана размером порядка 20 нм, слабо образующих агломераты (размер и распределение их в пространстве были определены методами СЭМ и ПЭМ) и соли [62]. Так, оказалось, что при воздействии только ультрафиолета жизнеспособность клеток практически не менялась. В присутствии 1 мМ соли и УФ-излучения, а также 1 мМ соли и НЧ диоксида титана с концентрацией 50 мг/мл жизнеспособность клеток несколько снижалась (86 и 76 % соответственно). В условиях воздействия всех трех факторов одновременно кератиноциты резко снижали свою жизнеспособность до 47 %.

Кроме того, было показано, что с увеличением концентрации нитрита азота в системе от 1 до 2 мМ жизнеспособность клеток падала. Наблюдался также апоптоз клеток, причем до обработки аммиаком регистрировали типичный апоптоз, однако после обработки клеточная смерть становилась специ-

фической: клетки агломерировали без значительного сокращения ядра в размерах и фрагментации хроматина. При этом были зарегистрированы оба типа апоптоза, что может свидетельствовать о способности нитрита усиливать разрушающую силу, направленную на кератиноциты эпителия специфическим способом. Оказалось, что именно тирозиновая часть цистатина-А становилась основной мишенью действия соли. Тирозин является одной из аминокислот, участвующих в синтезе меланина — защитного пигмента кожи и его недостаток может привести к нежелательным последствиям.

Таким образом, на основе изучения поведения популяции кератиноцитовых клеток, моделирующих эпителий человека под действием НЧ, было установлено, что ультрафиолет в совокупности с НЧ диоксида титана и солями азотной кислоты оказывает сильное разрушающее действие на клетки эпителия, приводя к необратимым нарушениям метаболизма и их апоптозу. Большинство солнцезащитных косметических средств содержит НЧ диоксида титана, которые, как было выяснено, демонстрируют токсические свойства в присутствии ультрафиолета и усиливают свою токсичность в присутствии солей азотной кислоты. Следует заметить, что усиление токсичности, вероятно, связано с электростатическим взаимодействием, индуцированным диссоциироваными ионами соли азотной кислоты.

Было показано, что НЧ диоксида титана способны подавлять популяцию кишечной палочки и в темноте при pH 4—4.5 [63]. При таком показателе кислотности бактерии кишечной палочки оказываются отрицательно заряженными, а НЧ диоксида титана — положительно заряженными. При этом популяция клеток уменьшалась на четыре-пять порядков, образуя агрегаты. Агрегация была связана, по-видимому, с образованием мостиков между клетками из противоположно заряженных НЧ. Причина и механизм сокращения популяции клеток в присутствии диоксида титана в темноте достоверно не выяснены, хотя установлено, что они непосредственно связаны с агрегацией клеток.

Помимо агрегатов в системе были обнаружены и отдельные неагрегированные клетки, чья жизнеспособность не была потеряна. Известно, что НЧ диоксида титана вызывают изменения в клеточной мембране [64—67], однако в условиях темноты этих изменений недостаточно для потери клеткой жизнеспособности и способности делиться. Эти данные подтверждают предположение о том, что причина потери жизнеспособности клетками в данном случае заключается в их агрегации. Были изучены способности к агломерации НЧ рутила и анатаза и проведен сравнительный анализ воздействия агломератов и диспергированных неагломерированных НЧ на три типа человеческих клеток: эпителиальных клеток, клеток печени и недифференцирован-

ных моноцитов [68]. Каждый из этих видов клеток имел существенные особенности, в частности, в отличие от первых двух типов, моноциты не являлись фагоцитными клетками.

Для определения размеров НЧ и их агломератов применяли динамическое светорассеяние. Данные о гидродинамическом радиусе показали, что НЧ имеют тенденцию к агломерации, причем чем меньше НЧ была изначальна, тем больше увеличивался ее размер относительно номинального. На основе данных динамического светорассеяния были сформированы два протокола (1 — частицы меньшего размера и 2 — крупные агломераты). Для визуализации НЧ использовали микроскопические методы — СЭМ и ПЭМ; данные о связывании НЧ клетками и их захват были получены методом проточной цитометрии; апоптоз наблюдался при использовании флуоресцентных методов.

Изучалось влияние агломерированной фазы на разные типы клеток — определялся уровень токсичности и качества биологического отклика, выявлялась зависимость в поведении как от вида частицы, так и от вида клетки [68]. Для клеток эпителия все НЧ демонстрировали лучшую степень связывания в неагломерированном случае. Клетки печени слабо связывались с агломератами НЧ диоксида титана, однако хорошо связывались с диспергированными НЧ. Моноциты демонстрировали похожую зависимость, как и эпителий при малых временах выдержки, однако в случае больших времен выдержки (72 ч) агломераты НЧ диоксида титана лучше связывались с моноцитами, чем одиночные НЧ. Вероятно, это обстоятельство говорит о разных типах захвата НЧ различными клетками.

Вероятно, что клетки видят не саму НЧ, а «корону» из белков, окружающую НЧ. Это подтверждается улучшением степени связывания НЧ альвеолярными макрофагами в присутствии альбумина [69]. Оказалось, что разные НЧ распределяются в разных частях клетки: цитоплазме, визикулах и ядре, и это обстоятельство также зависит от типа клетки. Далее была исследована токсичность агломератов в сравнении с одиночными НЧ. Было показано, что агломераты демонстрируют меньшую степень токсичности, что, вероятно, связано с диффузией и гравитационными эффектами, но более крупные НЧ меньше подвержены флуктуациям. Вместе с тем НЧ диоксида титана проявляют меньшую токсичность по сравнению, например, с НЧ серебра, рассмотренными в предыдущем разделе.

Интересный результат получен при сравнительном исследовании воздействия НЧ анатаза и рутила на человеческие нейроны [70]. Это в первую очередь связано с тем, что НЧ диоксида титана входят в состав лекарственных средств для лечения болезней Альцгеймера, Паркинсона и т. п. Необходимо было выяснить, какая из модификаций диоксида титана является более ток-

сичной. В более ранних работах было показано, что НЧ диоксида титана имели нейротоксический эффект *in vitro*; в экспериментах над животными наблюдали пассивность в поведении, потерю аппетита, тремор и литаргическую смерть.

НЧ обеих модификаций с концентрацией 150 мг/мл были взвешены в деионизированной воде или непосредственно в среде клеточной культуры. Гидродинамический радиус, размеры и дзета-потенциал НЧ были определены методами ПЭМ и ДРС при использовании дополнительного оборудования (дзетапотенциометра). ПЭМ позволяет визуализировать НЧ, в то время как с помощью ДРС можно определить их поведение в растворе, что на более высоком уровне приближает ситуацию к реальной, когда НЧ находятся в среде клеточной культуры. Размер обоих типов НЧ оказался одинаковым и составил 25 нм, однако средний гидродинамический диаметр варьировался от 448 до 160 нм соответственно. Дзета-потенциал оказался равным для обоих типов и составил −10.7 мВ. Получены данные, свидетельствовавшие о хорошей степени диспергированности НЧ в растворе и их стабильности.

Нейроны человека моделировались на основе клеточной культуры SXSY5Y, которая достаточно хорошо изучена и часто используется для решения нейробиологических, нейрохимических и нейротоксикологических задач, так как обладают многими функциональными свойства нейронов. Инкубация клеток проходила при температуре 37 °C, клетки были получены из Европейской коллекции клеточных культур. Среди важных результатов следует отметить отсутствие значительной потери жизнеспособности клетками как в присутствии рутила, так и в присутствии анатаза. Ранее полученные данные свидетельствовали о том, что эти НЧ имеют противоположный эффект в среде других видов клеток млекопитающих [70]. Степень захвата частиц определялась их концентрацией, но для анатаза она всегда оставалась выше, чем для рутила. НЧ анатаза агрессивней воздействовали на клетку, меняя клеточный цикл уже через 6 ч после введения, в то время как естественный клеточный цикл длится 26—28 ч. Меньший эффект наблюдался для НЧ рутила, что, по-видимому, связано со значительно более низкой степенью захвата частиц клеткой.

Несмотря на то что клетки не теряли своей жизнеспособности, апоптоз тем не менее наблюдался; апоптоз, вероятно, осуществлялся изнутри через митоходрии. Степени генотоксичности обоих типов НЧ оказались примерно одинаковыми, они действительно индуцировали повреждения ДНК, вероятно, необратимые, вызывающие хромосомные изменения. Можно подумать, что НЧ индуцируют окислительный стресс с образованием свободных радикалов, которые могут разрушать гематоэнцефалический барьер и приводить к серьезным дисфункциям мозга [72]. Однако исследования [68] не подтверди-

ли этого предположения, и окислительных повреждений обнаружено не было ни при каких концентрациях и временах проведения эксперимента, что говорит об ином механизме токсичности, отличном от окислительного стресса. НЧ диоксида титана ингибируют полимеризацию тубулина микротрубочек. В целом, из вышесказанного следует более низкая цитотоксичность рутила в сравнении с анатазом в свете проблемы воздействия НЧ на нервные клетки человека.

Представляет значительный интерес также рассмотрение влияния НЧ диоксида титана на глиальные клетки [73]. В этом случае НЧ представляли собой совокупность кристаллов рутила (4 %) и анатаза, при этом они образовывали агломераты. Размер НЧ составлял 40—200 нм, средний размер агломератов составлял 421 ± 2 нм. Наблюдались качественные изменения в морфологии глиальных клеток наряду с деполимеризацией Ф-актина и апоптозом клеток. Так, предположительно, НЧ диоксида титана могут вызвать травму мозга и нейродегенеративные заболевания. Однако большинство современных работ свидетельствуют о достаточно низкой степени накопления таких НЧ в организме млекопитающих и крайне высоком уровне их выведения с калом и мочей [73]. Другим перспективным направлением исследования НЧ TiO_2 является изучение их биокинетики и биоаккумуляции.

Методологическая основа для изучения биокинетики НЧ TiO_2

Результат, полученный в работе [73], а именно низкая степень усвоения НЧ TiO_2 мог быть обусловлен особенностью метода. В эксперименте применялся МРИ на основе мечения НЧ быстрыми нейтронами. Дело в том, что в данном случае сечение реакции и, соответственно, интенсивность энергетических линий вторичного гамма-излучения относительно малы, что могло существенно понизить точность эксперимента.

В табл. 16.3 представлены основные ядерно-физические характеристики для различных типов излучения, взаимодействующих с TiO_2. Классический метод ИНАА не пригоден для их изучения в связи с очень коротким временем жизни изотопа титана, получаемого при взаимодействии с тепловыми нейтронами. Для быстрых нейтронов время жизни одного из изотопов скандия — продукта реакции титана с нейтронами является удовлетворительным и пригодным для проведения эксперимента до 12 недель, однако сечение реакции крайне мало. При этом для получения быстрых нейтронов, как правило, используется вторичное циклотронное излучение, полученное после бомбардировки бериллиевой мишени быстрыми протонами, кроме того, пучок нейтронов весьма узок и короткодействующий, что не позволяет получить достаточ-

ную интенсивность гамма-излучения. Применение быстрых нейтронов, получаемых в ядерном реакторе, могло бы обеспечить накопление необходимой активности в НЧ, однако в данном случае (например, при работе на ИР-8 в НИЦ «Курчатовский институт» или другом реакторе бассейнового типа) пришлось бы использовать так называемые «мокрые каналы», что могло бы привести к более высоким дозам радиации для персонала.

Таблица 16.3. Ядерно-физические характеристики радиоактивных изотопов Ti

Облучающий агент	Изотоп	$T_{1/2}$
Тепловые нейтроны	^{51}Ti	5,76 мин
Быстрые нейтроны	^{46}Sc, ^{47}Sc	83,8 и 3,35 сут
Быстрые протоны	^{48}V	15,98 сут
Быстрые α-частицы	^{51}Cr	27,7 сут

Наиболее перспективным направлением в данной области является применение быстрых протонов, при взаимодействии с которыми титана рождается изотоп с удовлетворительным временем жизни и сечением реакции. Современные гамма-спектрометры (например, CANBERRA в НИЦ «Курчатовский институт») позволяют пересчитать активность после нескольких периодов полураспада без ущерба для точности. Кроме того, использование быстрых α-частиц является еще более актуальным и требующим пристального внимания способом мечения НЧ TiO_2. В работе [16] подробно описана разработка методики для мечения НЧ TiO_2 рутильной формы быстрыми протонами. Основными затруднениями данного метода оказались следующие свойства такой радиоактивной реакции:

- трансмутация Ti в новый элемент ^{48}V, что потенциально может привести к изменению химических свойств исходного элемента;
- возможный выход радионуклидов ^{48}V за пределы НЧ в связи с большой энергией отдачи.

Касательно первого вопроса был проведен анализ количества трансмутированных атомов и показано, что их доля составляет не более 10^{-9} от общего количества атомов титана. Таким образом, ^{48}V может выступать в качестве радиоактивной метки, не изменяя существенно химических свойств НЧ.

С целью проверки возможности надежного создания радиоактивной метки на НЧ двуокиси титана был проведен дополнительный эксперимент с облучением НЧ двуокиси титана (рутил) быстрыми протонами (32 МэВ) циклотрона. В ходе эксперимента 0,6 г ультрадисперсного порошка рутила были запаяны в кварцевую ампулу и подвергнуты облучению протонным пучком в

течение 28 мин при токе 0.6 мкА. После вскрытия ампулы 0.58 г порошка были растворены в 25 $см^3$ воды и после интенсивного перемешивания раствор был залит в пробирки объемом по 3 $см^3$. Таким образом, каждая пробирка содержала по 23.2 мг НЧ рутила. Измерения, проведенные на гамма-спектрометре, показали в пробирках активность радиоизотопа ^{48}V 4.2 и 4.5 кБк, что соответствует удельной активности НЧ рутила в 190 Бк/мг.

Обе пробирки были подвергнуты центрифугированию при 18 000 об/мин для осаждения частиц и НЧ и оценки возможного содержания в растворе ионов ^{48}V. После слива по 3 $см^3$ жидкости из обеих пробирок в одну пробирку была измерена ее активность. Измерение активности образца на гамма-спектрометре в первом эксперименте дало результат примерно в 6.0 кБк. Учитывая возможные неточности абсолютного метода, можно говорить об удовлетворительном согласии предварительной грубой оценки ожидаемой активности облученного образца с результатом ее прямого измерения.

Измеренная активность пробирки с жидкостью из двух начальных пробирок во втором эксперименте после центрифугования составила 7.1 Бк при ее начальной активности в 8.7 кБк. Таким образом, активность ионов изотопа ^{48}V не превысила $0.82 \cdot 10^{-3}$ от активности препарата НЧ. Это свидетельствует о незначительном выходе радиоизотопа ^{48}V за пределы НЧ после облучения быстрыми протонами. Таким образом, энергия отдачи таких НЧ и количество отличного по химической структуре элемента оказались пренебрежимо малыми [16]. Поэтому использование быстрых протонов для мечения НЧ TiO_2 весьма перспективно для изучения их биокинетики в биологических тканях.

16.10. Биофильные НЧ как БАД нового поколения

Биофильные, или биоэссенциальные, элементы — это жизненно важные микроэлементы для функционирования человеческого организма. К ним относятся Fe, Mg, Cu, Zn, Si, Mo, Cl, V, Ca, Se, Cr, Ni, F, I и Sn. Такие элементы постоянно присутствуют в организме человека. Они отвечают за нормальное протекание процессов метаболизма, а их недостаток ведет к возникновению различных заболеваний. Так, цинк входит в состав более 200 функционально активных белков, включая многие ферменты [75, 76]. Дефицит цинка в организме человека сопряжен с резкой задержкой роста и полового развития, проявлением дерматитов, резким снижением иммунитета и психическими расстройствами. Селен также входит в состав многих незаменимых аминокислот, таких как селенметионин и селенцистеин. При его недостатке возникают кардиомиопатия, боли и чувство слабости в мышцах, повышенная ак-

тивность трансминаз и креатининкиназы [77], макроцитоз и псевдоальбинизм. При введении селена в пищу большинство из этих симптомов исчезает уже через 1—3 месяца, через 6—12 месяцев восстанавливаются цвет кожи и состояние волос, нормализуется активность ферментов.

Почвы некоторых регионов обеднены биофильными элементами, поэтому человек может не получать достаточное количество таких биофильных элементов с пищей, что является крайне опасной проблемой. Кроме того, в настоящее время происходит изменение структуры питания и население (в том числе дети школьного возраста) потребляет меньше мяса и мясопродуктов, молока и молочных продуктов, рыбы и рыбных продуктов, яиц, растительного масла, а также фруктов и овощей. При этом увеличивается потребление сахара, хлеба и хлебопродуктов, а также картофеля.

Как следствие сложившейся структуры питания на первый план выходят следующие нарушения пищевого статуса: дефицит животных белков, достигающий 15—20 % от рекомендуемых величин, особенно в группах населения с низкими доходами; дефицит полиненасыщенных жирных кислот на фоне избыточного поступления животных жиров; выраженный дефицит большинства витаминов, выявляющийся повсеместно более чем у половины населения, очень серьезная проблема недостаточности минеральных веществ и микроэлементов, весьма значителен в нашем рационе и дефицит пищевых волокон. В связи с этим снижается резистентность организма к неблагоприятным факторам окружающей среды, возникает ожирение, которое встречается у 55 % людей старше 30 лет. Малоподвижный образ жизни приводит к уменьшению энергетических затрат, а значит, и количества пищи, однако не микронутриентов, таким образом, современный человек «программируется» на недостаток важных микроэлементов и веществ в рационе [74].

В настоящее время ведется активный поиск БАД нового поколения на основе биофильных элементов. Такими БАД могут оказаться биофильные элементы в наноформе в связи с предположительной более высокой усвояемостью и биодоступностью, что будет показано ниже. Биохимические функции всех биофильных элементов сильно разнятся и требуется индивидуальный подход для разработки подобных биодобавок и прослеживания их биокинетики. Однако биофильные элементы в большом количестве могут быть весьма опасными [82, 83], особенно в наноформе, и в данном случае требуется проведение тщательной токсико-гигиенической характеристики и разработки норм потребления таких наноБАД человеком. В связи с новизной данной проблемы и отсутствием подхода к ее решению, а также сложностью в дифференциации НЧ биофильных элементов, поступивших извне, от присутствующих в организме, нет достаточной информации о биоусвояемости многих

биофильных элементов в наноформе. По этой причине большинство известных физических методов оказываются непригодными для изучения транспорта таких НЧ *in vivo*. В данном случае наилучшим способом для исследования биокинетики биофильных НЧ является создание радиоактивных меток на интересующих элементах. Такие радиоактивные метки не меняют химических и биологических свойств НЧ, поэтому не оказывают влияния на их транспорт, позволяя проводить «чистый» эксперимент.

Так, работа [78] посвящена исследованию биодоступности НЧ окиси цинка. НЧ окиси цинка размером 30 нм метили радиоактивным изотопом ^{65}Zn для проведения МРИ, а затем НЧ однократно вводили взрослым крысам-самцам линии Вистар. Через 4 ч, 1, 3 и 5 суток определяли распределение радионуклидной метки в органах и костной ткани животных, а через 5 суток — степень их экскреции. НЧ оксида цинка очень хорошо усваивались организмом, при этом наблюдалось низкое выведение с мочей. Этот результат также подтверждается данными работ, где в организм животных вводили один из наиболее легко усвояемых соединений цинка — пептидный хелатный комплекс цинка [79, 80]. В условиях дефицита цинка его абсорбция и коэффициент ретенции могут оказаться еще больше [81]. При этом цинк в большей мере накапливался в печени и почках, затем (в порядке убывания) в селезенке, поджелудочной железе, бедренной кости, семенниках, легких, сердце, крови и головном мозге [78]. Максимум содержания цинка во всех вышеперечисленных органах наблюдался в период с 1-х по 3-и суток после введения, на 5-е сутки содержание цинка снижалось, что свидетельствует о быстрой обновляемости цинксодержащих белков [80, 82]. Следует заметить, что содержание цинка в головном мозге оказалось минимальным, несмотря на то, что в его состав входит большое количество белков, содержащих цинк.

Хроническое потребление БАД на основе биофильных элементов с целью ликвидации недостатка ключевого биоэссенциала естественным образом восполняет его недостаток, но в некоторых случаях может привести к дефициту другого жизненно важного элемента в организме [84]. Например, в Финляндии в результате длительного применения удобрений на основе селена было установлено, что наряду с положительными эффектами — повышение уровня селена в крови и грудном молоке, а также уменьшение уровня кадмия — наблюдалось серьезное снижение уровня меди и цинка в грудном молоке. Исследования, проведенные в США, показали, что потребление БАД на основе селена беременными женщинами приводило к высокой степени выведения железа с мочой. Подобный эффект наблюдался и при обогащении селенсодержащими удобрениями растений. При этом наблюдался дисбаланс кобальта, меди и марганца. Эти убедительные результаты свидетельствуют о синер-

гических и антагонистических взаимосвязях между микроэлементами в биологических системах. По этой причине очень важно отслеживать такие закономерности и при необходимости использовать сбалансированные пищевые добавки на основе необходимых микроэлементов.

Заключение

Внедрение нанотехнологий в медицину, пищевую промышленности, их использование в быту может привести, как показано выше, к ряду негативных последствий. Однако на вопрос: «Что же такое нанотехнологии — панацея или чума XXI века?» не существует однозначного ответа и вряд ли кто-то из ученых современности уже дал заключение по этому вопросу.

В данной главе рассмотрены основные аспекты проблемы нанобезопасности и охраны окружающей среды от негативного воздействия НЧ. Нельзя недооценивать и вопросы использования и применения нанотехнологий, которые в настоящее время превратились в самостоятельную науку. Естественно, подход при рассмотрении того или иного вида НЧ должен быть индивидуальным, учитывающим химическую природу и кристаллическую структуру НЧ, размер, форму, свойства стабилизирующей оболочки, способ синтеза, а также задачу, на решение которой направлено применение тех или иных НЧ. Данные многих современных исследований свидетельствуют о безусловном наличии побочных действий от НЧ для человека и окружающей среды. Можно с уверенностью ответить, что НЧ — это не панацея. Но яд ли это?

Дело в том, что негативное воздействие НЧ в большой мере зависит от дозировки, тем не менее на настоящий момент не разработаны нормы ПДК для НЧ разных элементов. По этой причине сейчас является наиболее актуальным вопрос о предельно допустимых дозировках НЧ для здоровья человека, учитывая также и возможное их поступление из окружающей среды. На наш взгляд, исследования должны вестись в двух направлениях:

- изучение влияния относительно высоких дозировок на здоровье млекопитающих и жизнеспособность клеточных культур;
- изучение круговорота НЧ в природе, а также влияния малых доз на живые клетки и целые организмы.

После получения достаточного количества данных по этим вопросам можно будет оценить риск влияния НЧ на здоровье человека, что является первостепенной задачей нанобезопасности.

Помимо своей основной прикладной задачи — разработки норм ПДК для НЧ и регламентирующих документов по применению таких НЧ в индустрии,

нанобезопасность имеет важное фундаментальное значение. Нанобезопасность на сегодняшний день является новой наукой, в которой больше вопросов, чем ответов. И в связи с тем, что данная область знаний включает рассмотрение таких сложных биологических систем, как клетка и даже целый организм, то становится понятным, что к достаточному пониманию основных механизмов взаимодействия НЧ и живых систем мы придем не скоро.

Несмотря на столь пессимистичные прогнозы, следует помнить, что нанобезопасность является важнейшей проблемой, о чем мы постарались сказать в рамках этой главы. У этой конвергентной дисциплины большое будущее, которое поможет вскрыть некоторые до сих пор неясные законы существования и функционирования живой материи, пролить свет на такие важные и чрезвычайно сложные вопросы о зарождении жизни и эволюции на Земле. Изучая и объединяя нано- и био-, а также учитывая то обстоятельство, что многие клеточные органеллы, такие как рибосомы, биополимеры ДНК и РНК, имеют сопоставимый с НЧ масштаб, появляется возможность заглянуть в «муравейник» бытия и понять механизмы функционирования самых простых и в то же время самых сложных «кирпичиков» самоорганизованной материи.

Авторы выражают благодарность сотруднику ФГБНУ НИИ питания Ивану Всеволодовичу Гмошинскому за предоставленную литературу.

Авторы

Ковальчук Михаил Валентинович, д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН, директор НИЦ «Курчатовский институт». Область научных интересов: рентгеновская физика, кристаллография, нанотехнологии, конвергенция нано-, биологических, информационных, когнитивных и социогуманитарных наук и технологий.

Кашкаров Павел Константинович, д.ф.-м.н., профессор, заместитель директора по научной работе НИЦ «Курчатовский институт». Область научных интересов: физика взаимодействия лазерного излучения с веществом, физика систем пониженной размерности.

Анциферова Анна Александровна, начальник управления метрологии и сертификации нанотехнологий и продукции наноиндустрии НИЦ «Курчатовский институт». Область научных интересов: нанобезопасность, физика конденсированного состояния, биохимия.

Литература

1. *Авилов А.С., Каневский В.М., Батурин А.С., Заболоцкий А.В., Быков В.А., Валиев К.А., Богданов Ю.И., Гавриченко А.К., Кокин А.А., Цуканов А.В., Гавриленко В.П., Кузин А.Ю., Раков А.В., Кашкаров П.К., Конников С.Г., Нови-*

ков Ю.А., Панов В.И., Пархоменко Ю.Н., Филиппов М.Н. Объекты нанотехнологий // Мир материалов и технологий. Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях / под ред. М.В. Ковальчука, П.А. Тодуа. — М.: Техносфера, 2009. — 135 с.

2. *Ковальчук М.В.* Идеология нанотехнологий. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2010. — 222 с.
3. *Tran Q.H., Nguyen V.Q., Le A.-T.* Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. — Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 2013, **4**, http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6262/4/3/033001/pdf
4. *Zhang L.W., Monteiro-Riviere N.A.* Mechanisms of quantum dot nanoparticle cellular uptake. — Toxicol. Sci., 2009, **110**, 138.
5. *Iversena T.-G., Skotlanda T., Sandvig K.* Endocytosis and intracellular transport of nanoparticles: Present knowledge and need for future studies. — Nano Today, 2011, **6**, 176.
6. *Luther E.M., Koehler Y., Diendorf J., Epple M., Dringen R.* Accumulation of silver nanoparticles by cultured primary brain astrocytes. — Nanotechnology, 2011, **22**, 1.
7. *Prabhu S., Poulose E.* Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. — International Nano Letters, 2012, **2**, 32.
8. *Zhornik A., Baranova L., Volotovski I., Chizhik S., Drozd E., Sudas M., Buu Ngo Q., Chau Nguyen H., Ha Huynh Th., Hien Dao Tr.* Interaction of nanosilver particles with human lymphocyte cells. — Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol, 2015, **6**, 1.
9. *Khlebtsov N., Dykman L.* Biodistribution and toxicity of engineered nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies. — Chem. Soc. Rev., 2011, **40**, 1647.
10. *Анциферова А.А., Бузулуков Ю.П., Демин В.А., Демин В.Ф., Рогаткин Д.А., Петрицкая Е.Н., Абаева Л.Ф., Кашкаров П.К.* Метод радиоактивных индикаторов и нейтронно-активационного анализа для исследований биокинетики наночастиц в живом организме. — Российские нанотехнологии, 2015, **10**, 84.
11. *Roco M.* Environmentally responsible development of nanotechnology: how the U.S. government is dealing with the immediate and long-term issues of this new technology. — Environmental Science and Technology, 2005, **39**, 106 (A).
12. *Роко М., Уильямс Р., Аливисатос П.* Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. — М..: Мир, 2002, 291 с.
13. *Ekins R.P.* Current concepts and future developments. 219—237– in Alternative immunoassays / edited by Collins W.P. — N.Y.: J. Willey and Sons. Ltd, 1988, 1358 p.

14. *Marks V.* Uses of immunoassays. 1—5 — in Alternative immunoassays / edited by Collins W.P. — N.Y.: J. Willey and Sons. Ltd, 1988, 1358 p.
15. *Фатхутдинова Л.М., Халиуллин Т.О., Залялов Р.Р.* Токсичность искусственных наночастиц. — Казанский медицинский журнал, 2009, **90**, 578.
16. *Demin V.F., Antsiferova A.A., Buzulukov Yu.P., Demin V.A., SolovievV.Yu.* Nuclear physical method for the detection of chemical elements in biological and other samples using activation by charged particles. — Medical Radiology and Radiation Safety, 2015, **60**, 60.
17. *Норвич Дж.* Срединное море. История Средиземноморья. — М.: АСТ, 2010. — 832 с.
18. *Нельсон Д., Кокс М.* Основы биохимии Ленинджера 1. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. — 694 с.
19. *Хадарцев А.А., Субботина Т.И., Савин Е.И., Честнова Т.Е., Хренов П.А., Бузулуков Ю.П., Анциферова А.А.* Экспериментальное исследование антибактериальной активности наночастиц серебра на модели перитонита и менингоэнцефалита *in vivo*. — Вестник новых медицинских технологий, 2014, **1**, http://medtsu.tula.ru/VNMT/Bulletin/E2014—1/4793.pdf.
20. *Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Kim J.-H., Park S.J., Lee H.J., Kim S.H., Park Y.K., Park Y.H., Hwang Ch.-Y., Kim Y.-K., Lee Y.-S., Jeong D.H., Cho M.-H.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. — Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, 2007, **3**, 95.
21. *Jones S.A., Bowler P.G., Walker M., Parsons D.* Controlling wound bioburden with a novel silver-containing Hydrofiber dressing. — Wound Repair Regen, 2004, **12**, 228.
22. *Hu R.L., Li S.R., Kong F.J., Hou R.J., Guan X.L., Guo F.* Inhibition effect of silver nanoparticles on herpes simples virus 2. — Genetics and Molecular Research, 2014, **13**, 7022.
23. *Elechiguerra J.L., Burt J., Morones J.R. Camacho-Bragado A., Gao X., Lara H. H., Yacaman M.J.* Interaction of silver nanoparticles with HIV-1. — J. Nanobiotechnol, 2005, **3**, 6.
24. *Poon VK, Burd A.* In vitro cytotoxity of silver: implication for clinical wound care. — Burns, 2004, **30**, 140.
25. *Arora S., Jain J., Rajwade J.M., Paknikar K.M.* Cellular responses induced by silver nanoparticles: in vitro studies. — Toxicol. Lett., 2008, **179**, 93.
26. *Kawata K., Osawa M., Okabe S.* In vitro toxicity of silver nanoparticles at noncytotoxic doses to HepG2 human hepatoma cells. — Environ SciTechnol, 2009, V, **43**, 6046.
27. *Greulich C., Kittler S., Epple M., Muhr G., Koller M.* Studies on the biocompatibility and the interaction of silver nanoparticles with human mesenchymal stem cells (hMSCs). — Langenbecks Arch Surg, 2009, **394**, 495.

28. *Soto K., Garza K.M., Murr L.E.* Cytotoxic effects of aggregated nanomaterials. — Acta Biomater 2007, **3**, 351.
29. *Carlson C., Hussain S., Schrand A., Braydich-Stolle L.K., Hess K.L., Jones R.L., Schlager J.J.* Unique cellular interaction of silver nanoparticles: size-dependent generation of reactive oxygen species. — J Phys Chem B, 2008, **112**, 13608.
30. *Braydich-Stolle L., Hussain S., Schlager J.J., Hofmann M.C.* In vitro cytotoxicity of nanoparticles in mammalian germline stem cells. — Toxicol, Sci., 2005, **88**, 412.
31. *Oberdorster G., Sharp Z., Atudorei V., Elder A., Gelein R., Kreyling W., Cox C.* Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. — Inhal. Toxicol., 2004, **16**, 437.
32. *Elder A., Gelein R., Silva V., Feikert T., Opanashuk L., Carter J., Potter R., Maynard A., Ito Y., Finkelstein J., Oberdörster G.* Translocation of inhaled ultrafine manganese oxide particles to the central nervous system. — Environ Health Perspect, 2006, **114**, 1172.
33. *Hussain S.M., Javorina A.K., Schrand A.M., Duhart H.M., Ali S.F., Schlager J.J.* The interaction of manganese nanoparticles with PC-12 cells induces dopamine depletion. — ToxicolSci, 2006, **92**, 456.
34. *Aliev G., Daza J., Lipsitt A.* Silver nanoparticles as alternate strategies for drug delivery to Alzheimer brain. — Alzheimers Dement, 2009, **5**, 324.
35. *Clapp C., Aranda J., González C., Jeziorski M.C., Escalera G.M.* Vasoinhibins: endogenous regulators of angiogenesis and vascular function. — Trends EndocrinolMetabol, 2006, **17**, 301.
36. *Rosas-Hernandeza H., Jimenez-Badilloa S., Martínez-Cuevasa P.P., Gracia-Espino E, Terrones H, Terrones M, Hussain SM, Ali SF, González C.* Effects of 45-nm silver nanoparticles on coronary endothelial cells and isolated rat aortic rings. — Toxicol Lett 2009, **191**, 305.
37. *Kalishwaralal K., Banumathi E., Ram Kumar Pandian S., Deepak V., Muniyandi J., Eom S.H., Gurunathan S.* Silver nanoparticles inhibit VEGF induced cell proliferation and migration in bovine retinal endothelial cells. — Colloids Surf B, 2009, **73**, 51.
38. *Foldbjerg R., Olesen P., Hougaard M., Dang D.A., Hoffmann H.J., Autrup H.* PVP-coated silver nanoparticles and silver ions induce reactive oxygen species, apoptosis and necrosis in THP-1 monocytes. — Toxicol Lett, 200, **190**, 156.
39. *van der Zande M., Vandebriel R. J., Van Doren E., Kramer E., Herrera Rivera Z., S. Serrano-Rojero C., R. Gremmer E., Mast J., Peters R. J. B., Hollman P. C. H., Hendriksen P. J. M., Marvin H. J. P., Peijnenburg A. A. C. M., Bouwmeester H.* Distribution, Elimination, and Toxicity of Silver Nanoparticles and Silver Ions in Rats after 28-Day Oral Exposure. — ACS NANO, 2012, **6**, 7427.

40. *Gray E., Higgins Ch.P., Ranville J.F.* Analysis of Nanoparticles in Biological Tissues Using SP-ICP-MS. — PerkinElmer, http://www.perkinelmer.com/.
41. *Демин В.А., Гмошинский И.В., Демин В.Ф., Анциферова А.А., Бузулуков Ю.П., Хотимченко С.А., Тутельян В.А.* Моделирование межорганного распределения и бионакопления искусственных наночастиц (на примере наночастиц серебра). — Российские нанотехнологии, 2015, **10**, 103.
42. *Borm P., Kreyling W.* Toxicological Hazards of Inhaled Nanoparticles-Potential Implications for Drug Delivery. — Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004, **4**, 521.
43. *Tang J., Xiong L., Zhou G., Wang S., Wang J., Liu L., Li J., Yuan F., Lu S., Wan Z., Chou L., Xi T.* Silver nanoparticles crossing through and distribution in the blood-brain barrier in vitro. — Toxicol Sci. 2009. **110**, 1138.
44. *Онищенко Г.Г.* Методические рекомендации (МР 1.2.0052—11) «Оценка воздействия наноматериалов на функцию иммунитета». — М.: Роспотребнадзор, 2012. — 45 с.
45. *Бузулуков Ю.П., Арианова Е.А., Демин В.Ф.* Изучение бионакопления наночастиц серебра и золота в органах и тканях крыс методом нейтронно-активационного анализа. — Изв. АН. Сер. Биологическая, 2014, **3**, 1.
46. *Peidang Liu, Zhihai Huang, Ning Gu.* Exposure to silver nanoparticles does not affect cognitive outcome or hippocampal neurogenesis in adult mice. — Ecotoxicology and Environmental Safety 2013, **87**, 124.
47. *Ghaderi Sh.* Induced adverse effects of prenatal exposure to silver nanoparticles on neurobehavioral development of offspring of mice. — The Journal of Toxicological Science, 2015, **4**, 263.
48. *Мельник Е.А., Бузулуков Ю.П., Демин В.Ф., Гмошинский И.В., Тышко Н.В.* Перенос наночастиц серебра через плаценту и молоко матери в эксперименте на крысах *in vivo*. — Acta Naturae, 2013, **5**, 111.
49. *Ahlemeyer B., Krieglstein J.* Inhibition of glutathione depletion by retinoic acid and tocopherol protects cultured neurons from staurosporine-induced tocopherol protects cultured neurons from staurosporine-induced. — Neurochemistry International, 2000, **36**, 1.
50. *Хлебцов Н.Г.* Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом. — Квантовая электроника, 2008, **38**, 504.
51. *Ghosh P., Han G., De M., Kim Ch. K., Rotello V.M.* Gold nanoparticles in delivery applications. — Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, **60**, 1307.
52. *Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г.* Золототые наночастицы в биологии и медицине: достижения последних лет и перспективы. — ACTA NATURAE, 2011, **3**, 36.
53. *Faulk W.P., Taylor G.M.* An Immunocolloid Method for the Electron Microscope. — Immunochemistry, 1971, **8**. 1081.

54. *El-Sayed I.H., Huang X.H., El-Sayed M.A.* Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer. — Nano Lett., 2005. **5**. 829.
55. *Wang S.-H., Lee C.-W., Chiou A., Wei P.-K.* Size-dependent endocytosis of gold nanoparticles studied by three-dimensional mapping of plasmonic scattering images. — J. Nanobiotechnology. 2010. **8**. http://www. jnanobiotechnology.com/content/8/1/33.
56. *Larson T.A., Bankson J., Aaron J., Sokolov K.*Hybridplasmonic magnetic nanoparticles as molecular specific agents for MRI/optical imaging and photothermal therapy of cancer cells. — Nanotechnology, 2007, **18**, 325101.
57. *Mukherjee P., Bhattacharya R., Bone N., Lee Y.K., Patra C.R., Wang S., Lu L., Secreto C., Banerjee P.C., Yaszemski M.J., Kay N.E., Mukhopadhyay D.* Potential therapeutic application of gold nanoparticles in B-chronic lymphocytic leukemia (BCLL): enhancing apoptosis. — J. Nanobiotechnology, 2007, **5**. http://www. jnanobiotechnology.com/content/5/1/4.
58. *Gannon C. J., Patra Ch. R., Bhattacharya R., Mukherjee P., Curley S.A.* Intracellular gold nanoparticles enhance non-invasive radiofrequency thermal destruction of human gastrointestinal cancer cells. — Journal of Nanobiotechnology. 2008, **6**, 2.
59. *Фельдман Н.Б.* Разработка противоопухолевых препаратов направленного действия на основе пептидных векторов и антиангиогенных агентов: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. — М., 2007.
60. *Иванов Л.И., Деменев В.А., Щинова М.А., Воробьева Р.Н., Здановская Н.И., Небайкина Н.В.* Совершенствование методических подходов к конструированию вакцины против клещевого энцефалита. — Вопр. вирусол., 1996, **41**, 107.
61. *Бузулуков Ю.П., Арианова Е.А., Демин В.Ф., Сафенкова И.В., Гмошинский И.В., Тутельян В.А.* Изучение бионакопления наночастиц серебра и золота в органах и тканях крыс методом нейтронно-активационного анализа. — Известия РАН, серия биологическая, 2014, **3**, 286.
62. *Tua M., Huanga Y., Li H.-L., Gao Zh.-H.* The stress caused by nitrite with titanium dioxide nanoparticles under UVA irradiation in human keratinocyte cell. — Toxicology, 2012, **299**, 60.
63. *Zhukova L. V., Kiwib J., Nikandrov V.V.* TiO_2 nanoparticles suppress Escherichia coli cell division in the absence of UV irradiation in acidic conditions. — Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, **97**, 240.
64. *Pigeot-Remy S., Simonet F., Errazuriz-Cerda E., Lazzaroni J.C, Atlan D., Guillard C.* Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. — Appl. Catal. B 2011, **104**, 390.

65. *Mileyeva-Biebesheimer O.N., Zaky A., Gruden C.L.* An investigation into metal oxide nanoparticle toxicity to bacteria in environmental systems using fluorescence based assays. — Environ. Eng. Sci., 2010, **27**, 329.
66. *Gogniat G., Thyssen M., Denis M., Pulgarin C., Dukan S.* The bactericidal effect of TiO_2 photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss ofmembrane integrity. — FEMS Microbiol. Lett., 2006, **258**, 18.
67. *van Grieken R., Marugan J., Pablos C., Furones L., Lopez A.* Comparison between the photocatalytic inactivation of Gram-positive E. Faecalis and Gram-negative E. coli faecal contamination indicator microorganisms. — Appl. Catal. B, 2010, **100**, 212.
68. *Valdiglesias V., Costa C., Sharma V., Kilic G., Pasaro E., Teixeira J. P., Dhawan A., Laffon B.* Comparative study on effects of two different types of titanium dioxide nanoparticles on human neuronal cells. — Food and Chemical Toxicology, 2013, **57**, 352.
69. *Кирошка В.В., Самченко И.И., Надутов В.М., Перекос А.Е., Войнаш В.З., Бондаренко Т.П.* Взаимодействие наночастиц магнетита с культурой альвеолярных макрофагов при разных концентрациях белка. — Наука та інновації, 2011, **7**, 44.
70. *Falck G.C., Lindberg H.K., Suhonen S., Vippola M., Vanhala E., Catalan J., Savolainen K., Norppa H.* Genotoxic effects of nanosized and fine TiO_2. — Hum. Exp., Toxicol., 2009, **28**, 339.
71. *Wu J., Sun J., Xue Y.* Involvement of JNK and P53 activation in G2/M cell cycle arrest and apoptosis induced by titanium dioxide nanoparticles in neuron cells. — Toxicol. Lett., 2010, **199**, 269.
72. *Marquez-Ramireza S.G., Delgado-Buenrostroc N.L., Chirinoc Y.I., Gutierrez Iglesias G., Lopez-Marure R.* Titanium dioxide nanoparticles inhibit proliferation and induce morphological changes and apoptosis in glial cells. — Toxicology, 2012, **302**, 146.
73. *Бузулуков Ю.П., Гмошинский И.В., Распопов Р.В., Демин В.Ф., Соловьев В.Ю., Кузьмин П.Г., Шафеев Г.А., Хотимченко С.А.* Изучение абсорбции и биораспределения наночастиц некоторых неорганических веществ, вводимых в желудочно-кишечный тракт крыс с использованием метода радиоактивных индикаторов. — Медицинская радиология и радиационная безопасность, 2012, **3**, 5.
74. *Тутельян В.А., Княжев В.А., Хотимченко С.А., Голубкина Н.А., Кушлинский Н.Е., Соколов Я.А.* Селен в организме человека. — М.: Издательство РАМН, 2002 — 219 с.
75. *Авцын А.П., Жаворонков А.А.* Микроэлементозы человека. — М.: Медицина, 1991. — 496 с.

76. *Мазо В.К., Гмошинский И.В., Ширина Л.И.* Новые пищевые источники эссенциальных элементов-антиоксидантов. — М.: Миклош, 2009. — 208 с.
77. *Fleming C.R., McCull J.T., O'Brein J.F.* Selenium status in patients receiving home parenteral nutrition. — J. Partner. Enter. Nutr, 1986, **8**, 258.
78. *Распопов Р.В., Бузулуков Ю.П., Марченков Н.С., Соловьев В.Ю., Демин В.Ф., Калистратова В.С., Гмошинский И.В., Хотимченко С.А.* Биодоступность наночастиц оксида цинка. Изучение методом радиоактивных индикаторов. — Вопросы питания, 2010, **79**, 14.
79. *Баяржаргал М.* Получение и экспериментальная оценка новых пищевых источников органических форм цинка: автореф. дис. ... канд. биол. наук. — М., 2004.
80. *Баяржаргал М., Мазо В.К., Гмошинский И.В., Зорин С.Н., Зилова И.С., Шевякова Л.В., Махова Н.Н., Ширина Л.И.* Изучение биодоступности нового пищевого источника цинка. — Вопр. детской диетологии, 2007, **5**, 11.
81. *Мазо В.К., Гмошинский И.В., Скальный А.В.* Цинк в питании человека: физиологические потребности и биодоступность. — Вопросы питания, 2002, **3**, 46.
82. *Мазо В.К., Гмошинский И.В., Скальный А.В.* Цинк в питании человека: фактическое потребление и критерии обеспеченности. — Вопросы питания, 2002, **5**, 38.
83. *He Y., Chen S., Liu Z., Cheng Ch., Li H., Wang M.* Toxicity of selenium nanoparticles in male Sprague–Dawley rats at supranutritional and nonlethal levels. — Life Sciences, 2014, **115,** 44.
84. *Голубкина Н.А., Хотимченко С.А., Тутельян В.А.* Проблемная статья к вопросу обогащения пищевых продуктов селеном. — Микроэлементы в медицине, 2003, **4**, 1.

Для заметок

Производство книг на заказ
Издательство «ТЕХНОСФЕРА»
тел.: (495) 234-01-10
e-mail: knigi@technosphera.ru

Реклама в книгах:
• модульная
• статьи

Подробная информация о книгах на сайте
http://www.technosphera.ru

Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов

Под редакцией Л.И. Трахтенберга, М.Я. Мельникова

Компьютерная верстка – А.А. Павлов
Корректор – О.Ч. Кохановская
Дизайн – М.А. Костарева
Выпускающий редактор – О.Н. Кулешова
Ответственный за выпуск – С.А. Орлов

Подписано в печать 15.09.2016
Формат 70x100/16. Печать офсетная.
Гарнитура Ньютон
Печ.л. 39. Тираж 300 экз. Зак. №
Бумага офсет. №1, плотность 65 г/м^2.

Издательство «ТЕХНОСФЕРА»
Москва, ул. Краснопролетарская, д.16, стр.2

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного электронного оригинал-макета
в типографии ПАО «Т 8 Издательские Технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д.42