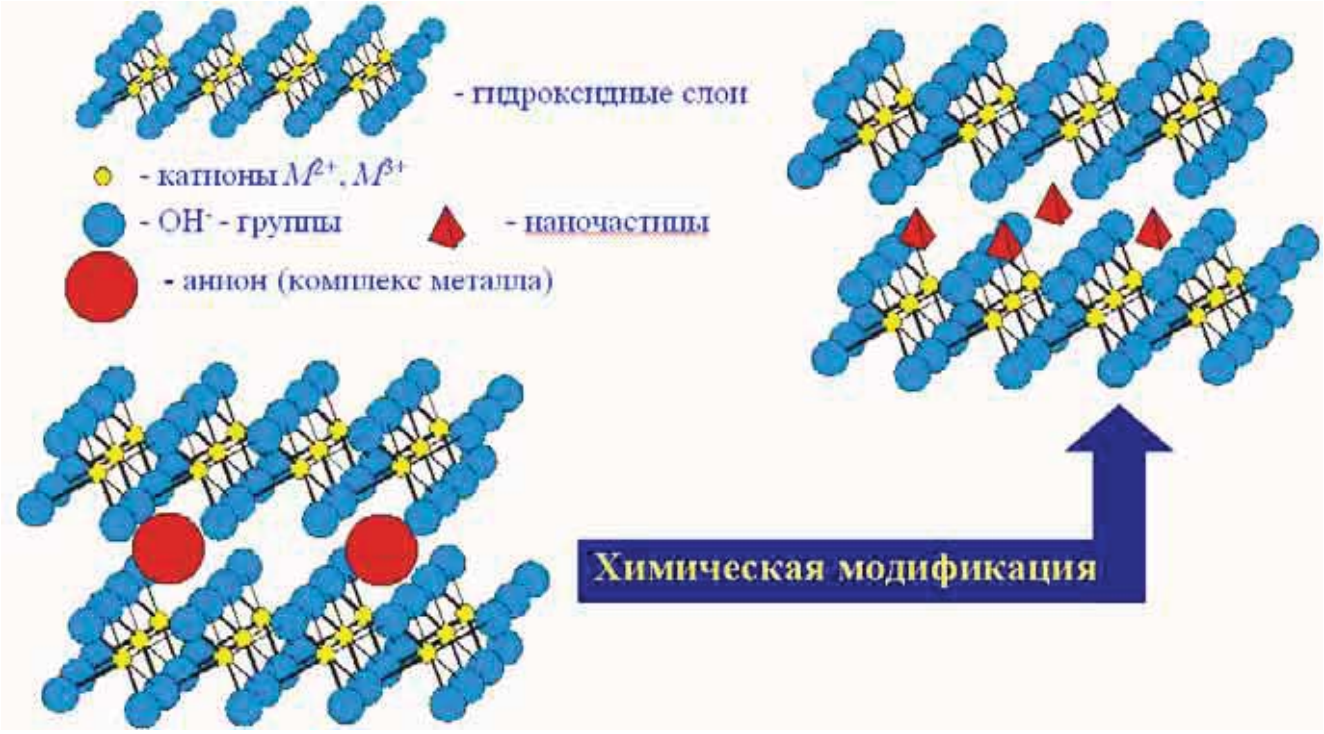
Слоистые двойные гидроксиды

Одной из самых интересных концепций получения нанокомпозитных материалов с заданными физико-химическими свойствами является использование двумерных твердофазных нанореакторов, что связанно с химической модификацией замещенных слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Эти соединения по своей структуре похожи на природную глину и состоят из гидроксидных Mg и Al-содержащих слоев, которые позволяют проводить формирование наночастиц в межслоевом пространстве. При этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двумерном нанореакторе. Наличие у СДГ целого ряда уникальных свойств открывает широкие возможности к дизайну нанокомпозитных материалов на их основе.

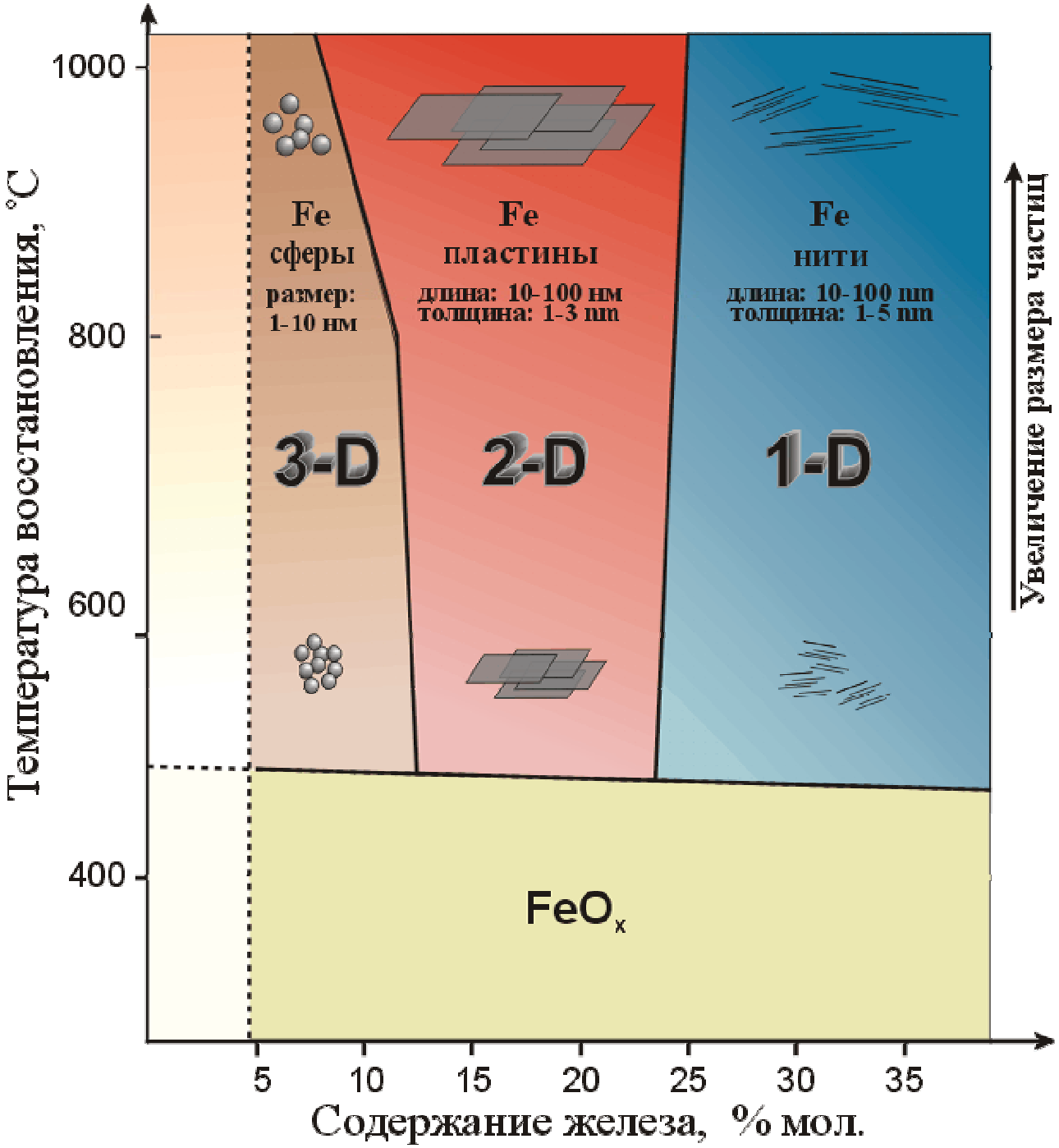


Структура слоистых двойных гидроксидов.

Так, была обнаружена возможность формирования магнитных нанокомпозитов на основе железа, кобальта и никеля, в которых наночастицы металла обладают заданной анизотропией. В зависимости от состава исходных анион-замещенных СДГ наблюдается формирование наночастиц металла различной размерности - от одномерных до трехмерных. Увеличение содержания комплекса в СДГ-матрице приводит к понижению размерности формирующихся наноструктур и к увеличению фактора анизотропии. В то же время температура восстановления практически не влияет на морфологию образующихся наночастиц: при повышении температуры увеличиваются лишь средние размеры наночастиц, а соотношение линейных размеров друг к другу изменяется незначительно.

Варьируя температуру восстановления, можно в достаточно широких пределах изменять размеры формирующихся наночастиц. Аналогичное поведение системы было также подтверждено на примере платиносодержащих СДГ, восстановление которых протекает при более низкой температуре, когда не происходит дегидратация СДГ-матрицы. В то же время, на примере получения наноструктур на основе оксидов железа была показана возможность управления фазовым составом и свойствами наночастиц в матрице с сохранением их морфологии в процессе синтеза.

На примере полупроводниковых нанокомпозитов (*M*S/Mg-Al-O, *M*=Pb, Zn, Cd) изучено влияние способа химической модификации анион-замещенных СДГ на свойства синтезируемых композитов.



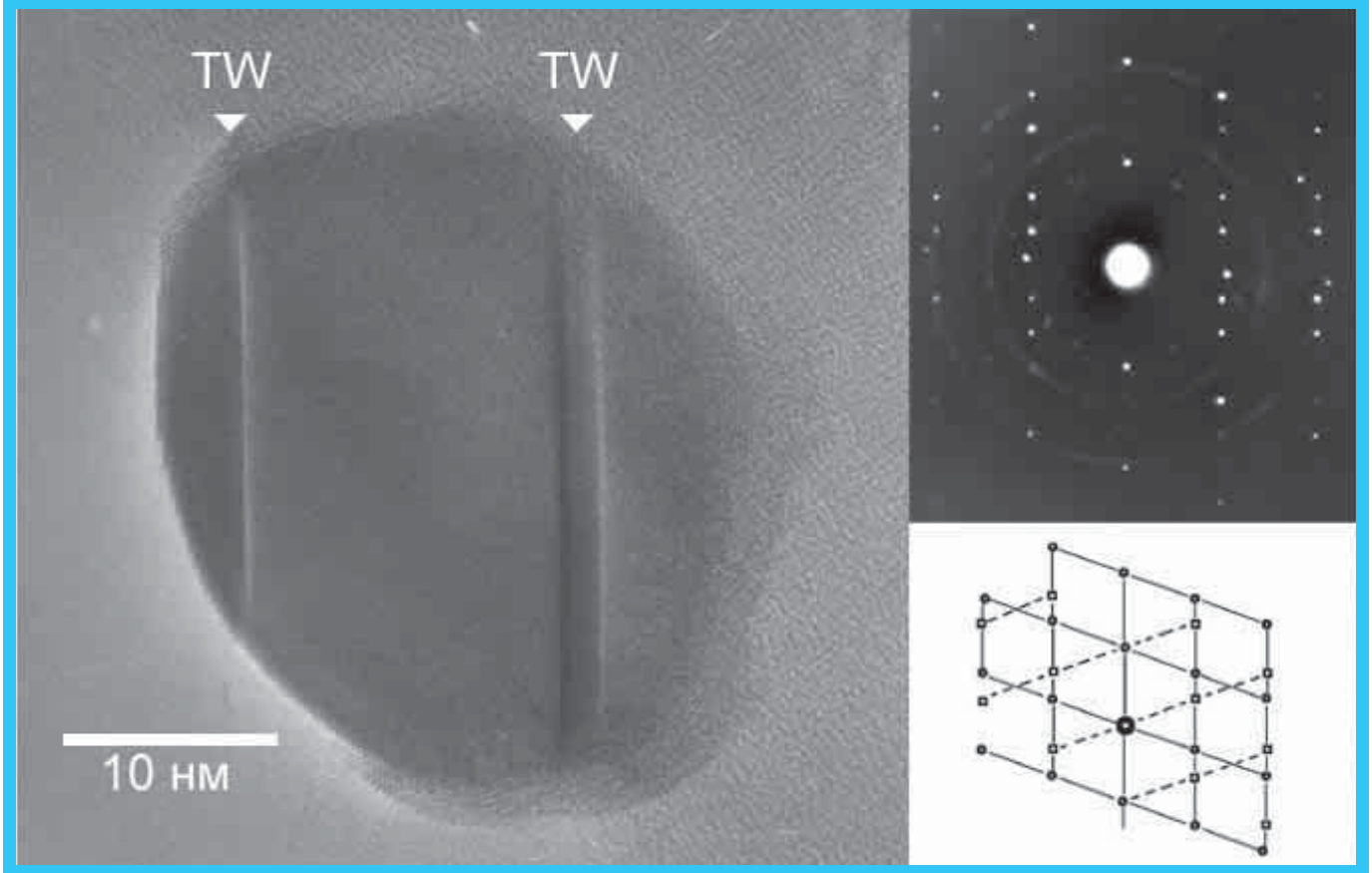
Образование частиц различной морфологии в системе Mg-Al-Fe(*edta*)$^-$.

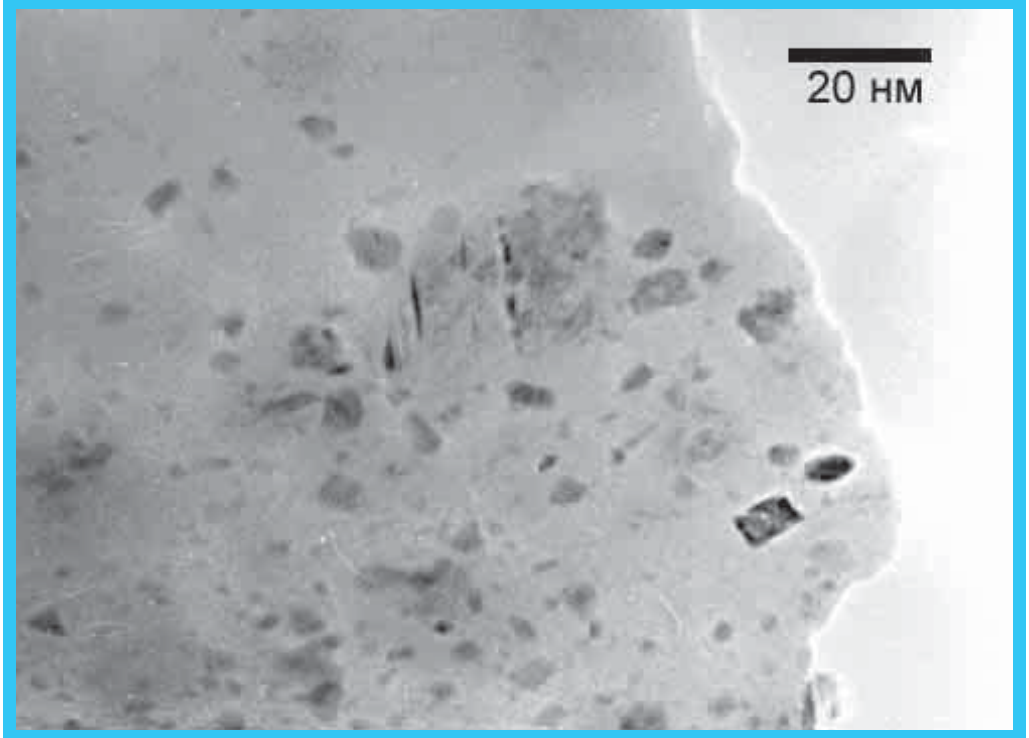
С помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что при УФ-облучении СДГ с интеркалированным комплексом $Pb(S_2O_3)_2^{2-}$ происходит формирование наночастиц PbS в аморфной оболочке, в то время, как при термической модификации СДГ с интеркалированным тиосульфатным комплексом свинца формирование оболочки вокруг наночастиц PbS не наблюдается. Было показано, что в спектре поглощения нанокомпозитов с наночастицами в оболочке имеются дополнительные экситонные переходы, которые, как правило, не фиксируются в спектрах PbS. Кроме того, образцы, полученные действием УФ-излучения, характеризуются повышенной интенсивностью люминесценции в видимой области.

Для нанокомпозитов PbS/СДГ впервые показана возможность синтеза наноструктур с использованием метода обратимой деструкции СДГ на отдельные гидроксидные слои. Этот метод позволяет значительно лучше контролировать морфологию коллоидных частиц на первом этапе синтеза, а их интеркаляция в СДГ предотвращает процесс агрегирования и защищает от внешних воздействий.

к.х.н. А.В.Лукашин,
к.х.н. А.А.Елисеев,
группа наноматериалов

«Сиамские близнецы (nanotwins)». **Редкий случай наличия двойникового дефекта в наночастице – квантовой точке полупроводника сульфида свинца.** Нанокомпозит PbS/СДГ, полученный фотолизом при использовании ультрафиолетового света. Две темных полосы на фотографии – границы двойникования в нанокристалле**.** *(просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и микродифракция)*

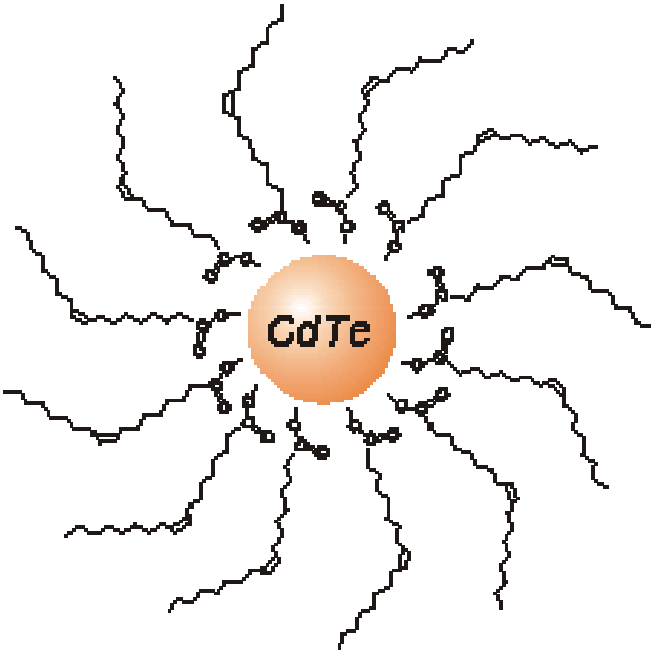




Электронная микрофотография образца нанокомпозита PbS/СДГ, полученного методом обратимой реструктуриза-ции СДГ.

Квантовые точки

Мир полон слухов о квантовых точках. Для них пророчат множество применений – от новых лазерных устройств до маркеров раковых клеток. Квантовые точки существуют на самом деле и являются одним из важнейших классов наноматериалов. Так, стабилизированные нанокристаллы полупроводников (CdSe, CdTe, CdS, PbSe, PbTe) представляют собой так называемые *коллоидные* квантовые точки.



Схематическое изображение коллоидной квантовой точки.

В таких системах неорганическое полупроводниковое ядро покрыто “шубой” из длинноцепочечного стабилизатора, что обеспечивает отсутствие агрегации и возможность образования коллоидных золей в неполярных растворителях. Размер нанокристаллов находится в диапазоне 2-8 нм, в зависимости от материала и условий получения. В отсутствии растворителя (при высушивании капли золя) формируется плотноупакованная система нанокристаллов. В промежутке между нанокристаллами как раз находятся “шубы” из олеиновой кислоты, которые прозрачны для электронного пучка. В то же время само ядро обладает упорядоченной кристаллической структурой и может давать дифракцию электронного пучка.

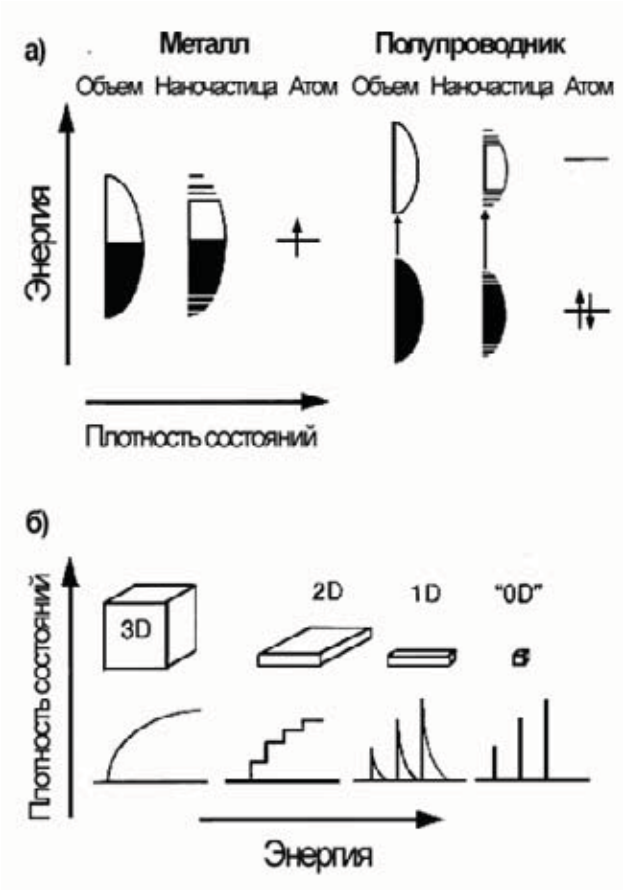


Схема энергетических уровней для объемного полупроводника и нанокристалла.

Огромный интерес к квантовым точкам вызван дискретным характером энергетического спектра электронов, что отличает их от объемных полупроводников с непрерывным спектром носителей заряда. Этот эффект возникает по причине пространственного ограничения движения носителей заряда в квантовой точке в 3-х измерениях. Появление дискретных уровней приводит к изменению таких фундаментальных свойств вещества, как длина волны люминесценции и поглощения. Возможность управления зонной структурой и, таким образом, контроля оптических свойств при варьировании размера нанокристалла позволяет создать на их основе новые люминесцентные материалы, лазеры с перестраиваемой длиной волны, биологические метки и различные оптоэлектронные системы, включая светодиоды, плоские светоизлучающие панели, солнечные батареи. Визуально люминесценция образцов золей квантовых точек полупроводника CdSe с разным диаметром приводит к получению практически всего видимого спектра излучения на одном и том же веществе.

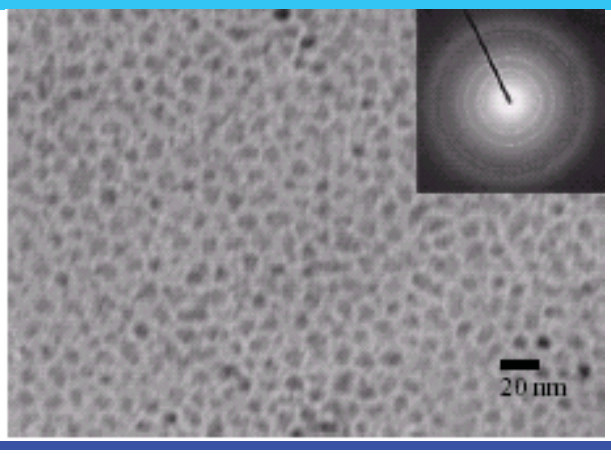
Важно отметить, что люминесцентные свойства не ограничиваются только видимым диапазоном. Можно, например, получить люминесценцию также и в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра, что делает такие материалы необычайно привлекательными для практических приложений.

к.х.н. Р.Б.Васильев,
лаборатория диагностики неорганических материалов

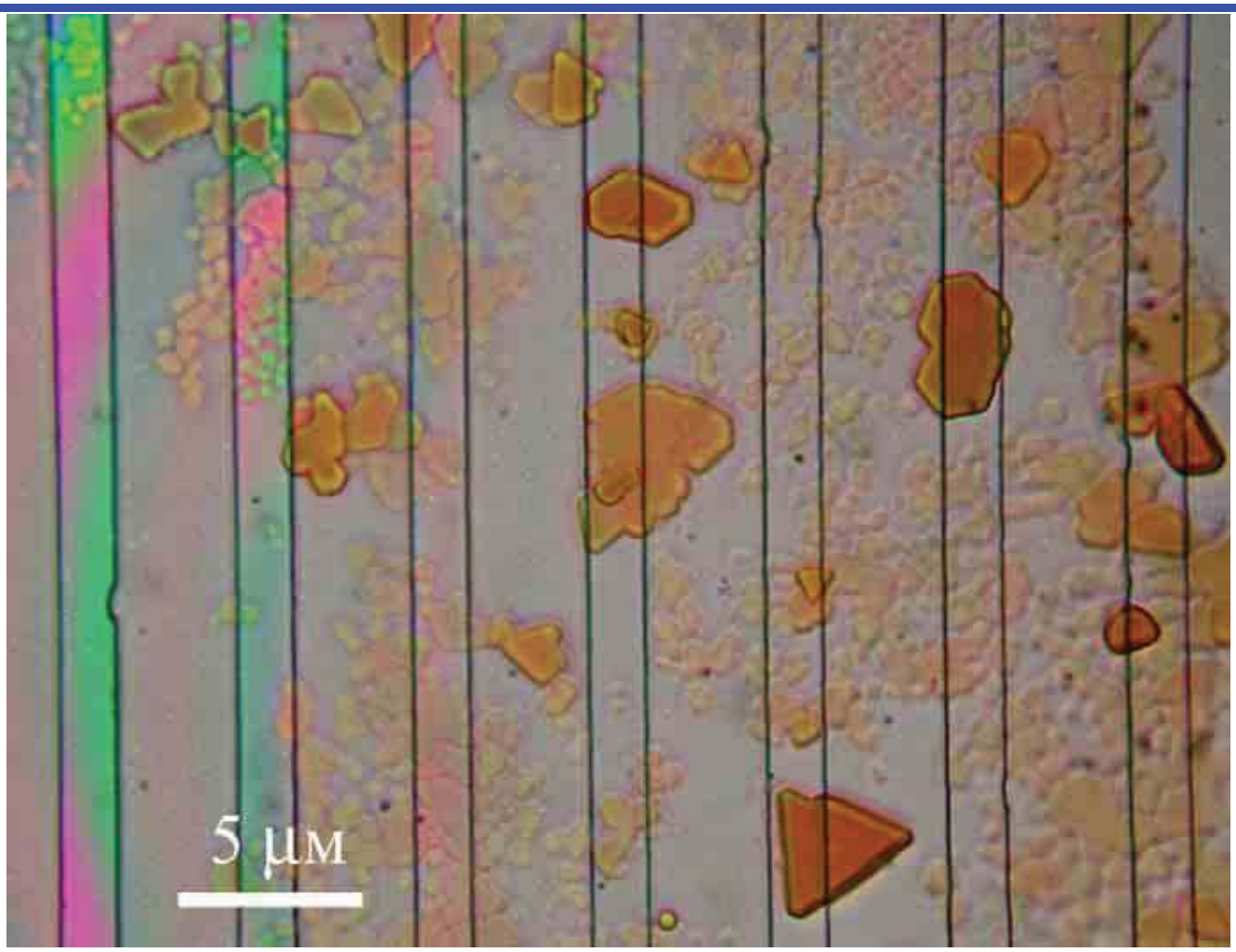
R.B.Vasiliev, S G Dorofeev, D N Dirin, D A Belov, T A Kuznetsova, Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid, Mend. Comm., 2004, 14 (4), 169-171.

Г.А.Шандрюк, А.В.Ребров, Р.Б.Васильев, С.Г.Дорофеев, А.С.Мерекалов, А.М.Гаськов, Р.В.Тальрозе. Стабилизация наночастиц селенида кадмия в жидкокристаллическом полимере. Высокомолекулярные соединения, серия Б, 2005, 47(10), с.1879-1881.

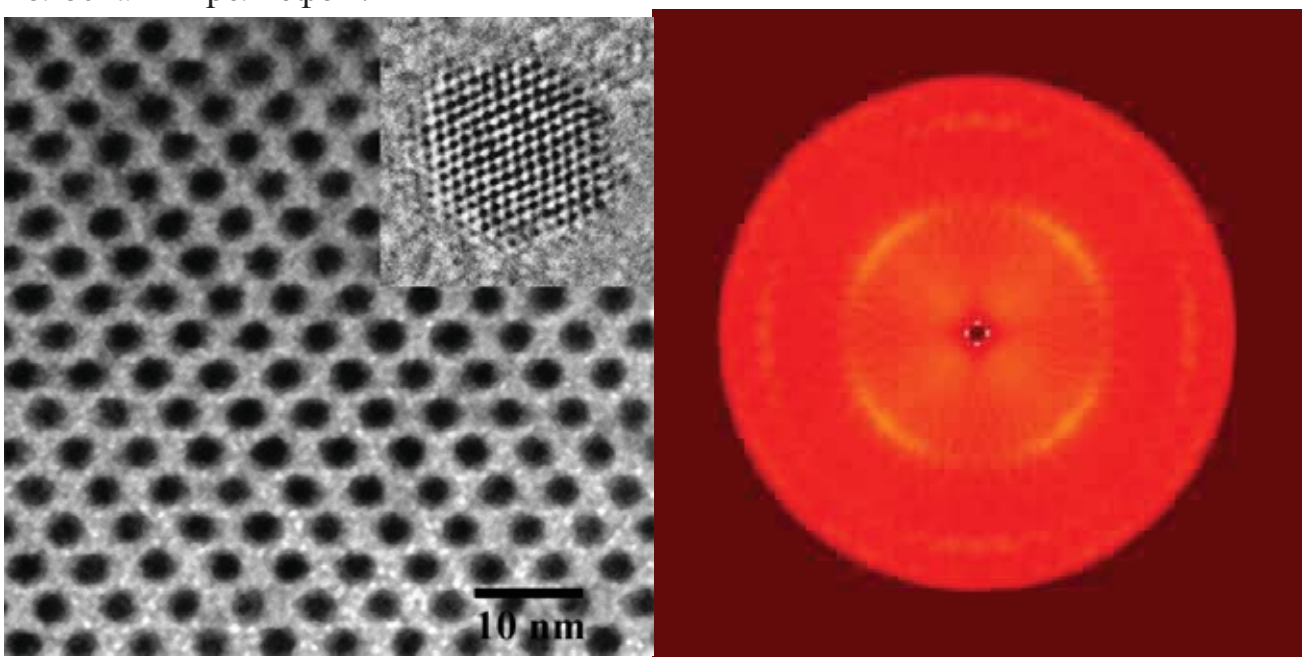
«Нанорадуга». Фотография образцов коллоидных квантовых точек на основе CdSe. Золь CdSe без подсветки (вверху) и его люминесценция под действием ультрафиолета (внизу). Различия в цветности обусловлены различиями в размере наночастиц (так называемый «голубой сдвиг») *(макросъемка)*



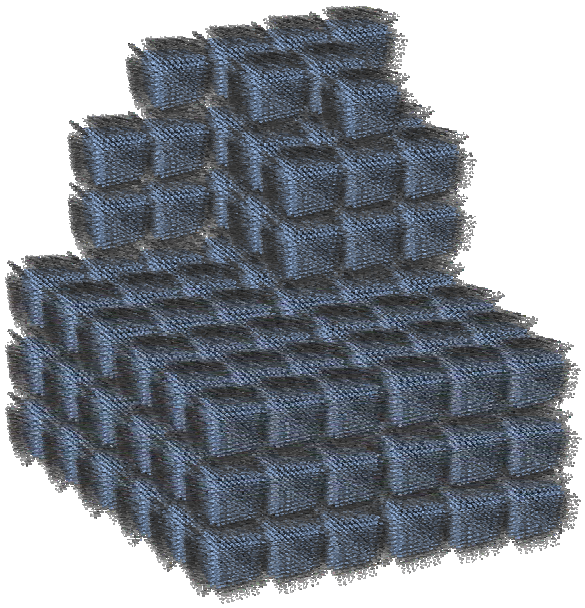
Микрофотография высушенной капли золя нанокристаллов PbSe *(просвечивающая электронная микроскопия и микродифракция)*

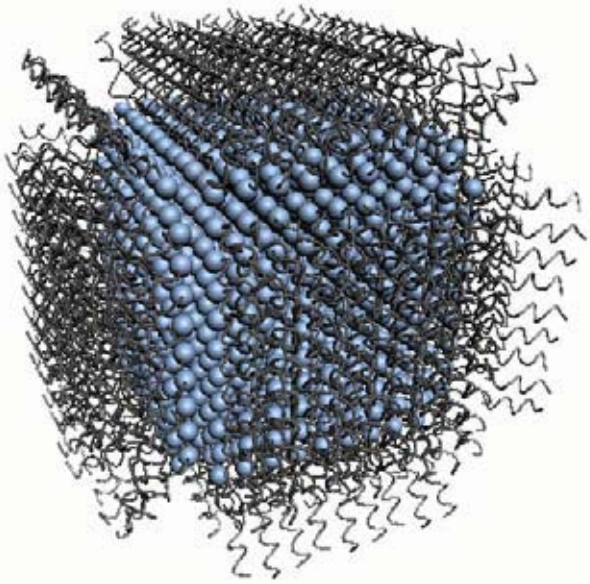


Графотекстурирование коллоидных кристаллов, формирующихся из моноразмерных квантовых точек, на поверхности кремния с искусственным полосчатым рельефом.

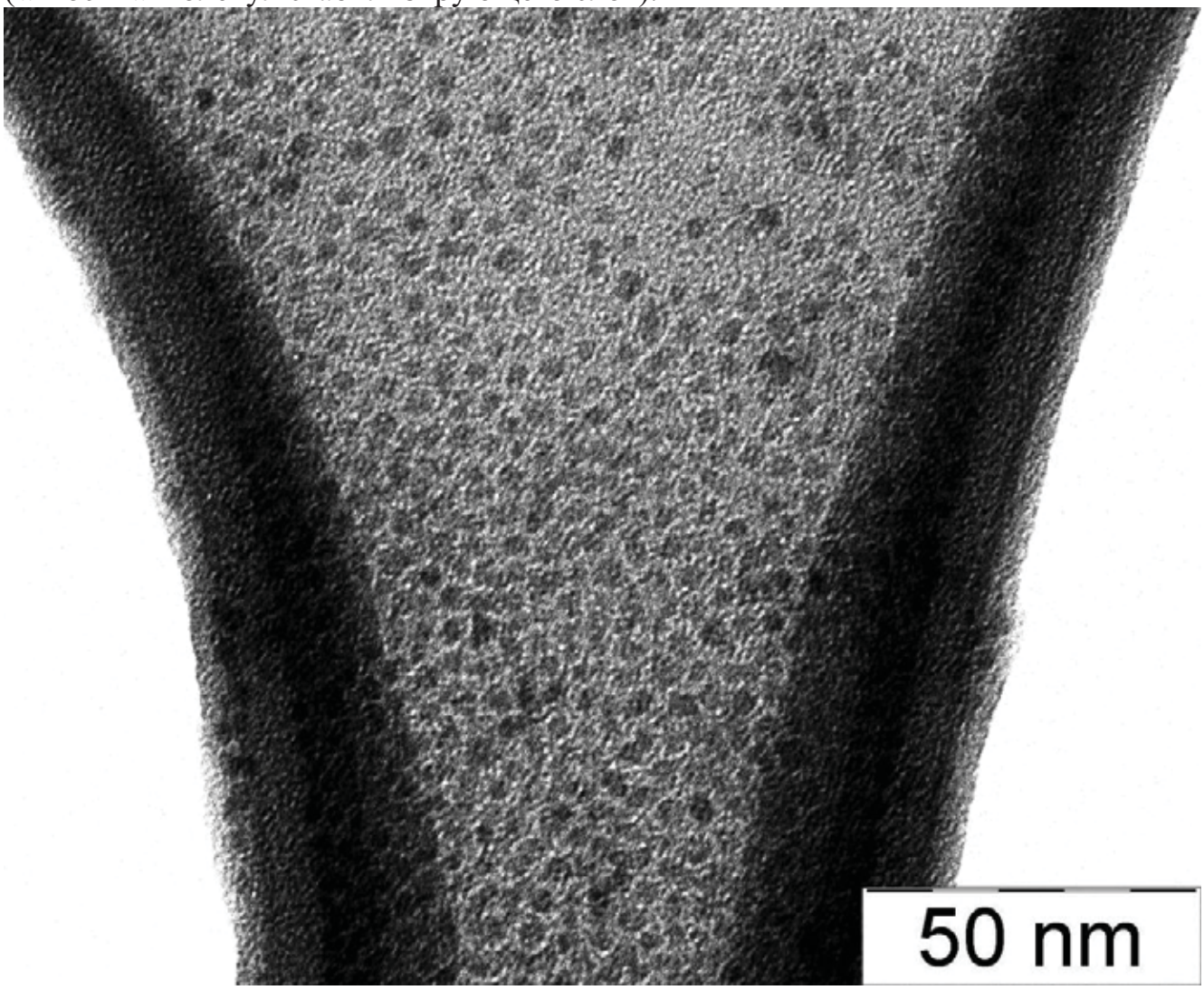


Сверхрешетка (просвечивающая электронная микроскопия) и картина дифракции для коллоидного кристалла.



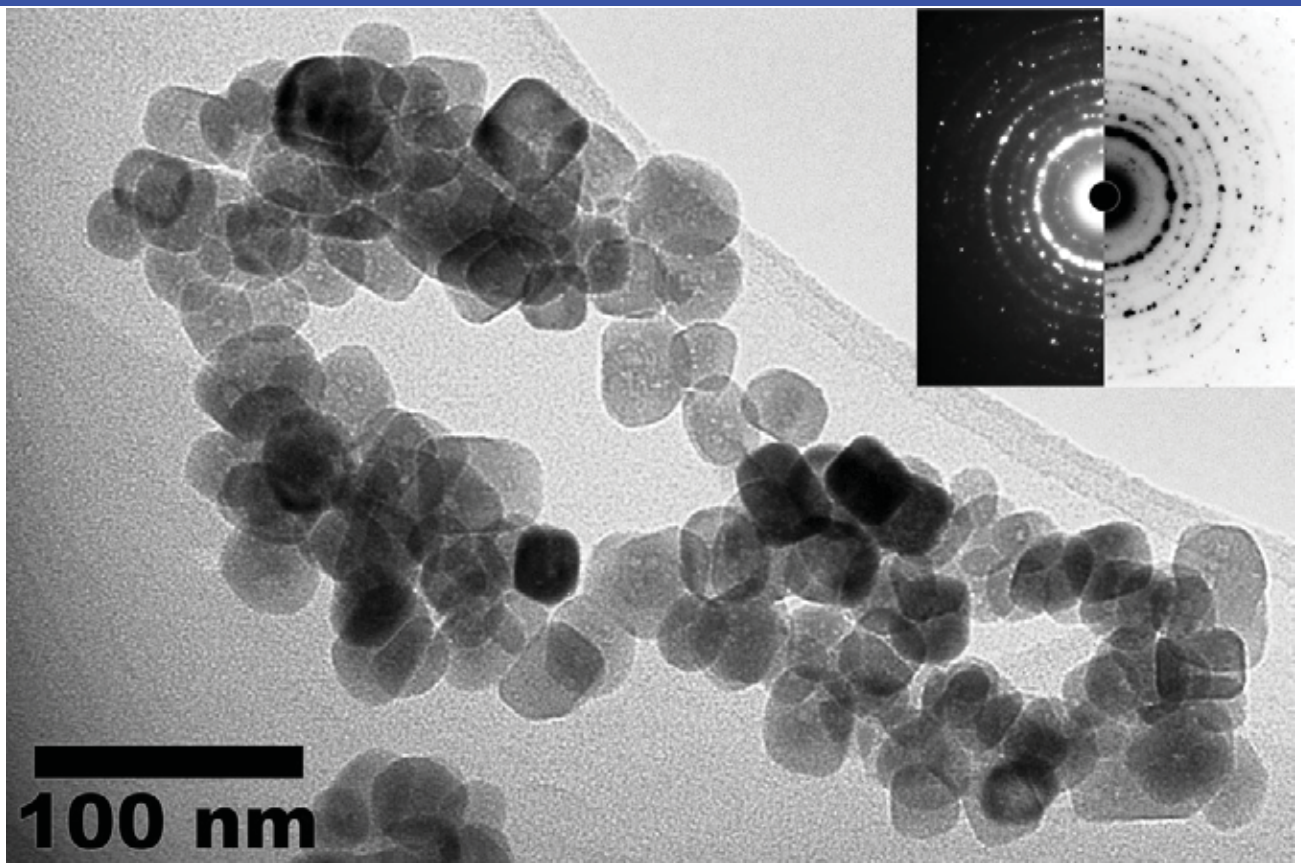


Модель строения коллоидного кристалла и отдельного строительного «блока» («хвосты» молекул стабилизирующего слоя).

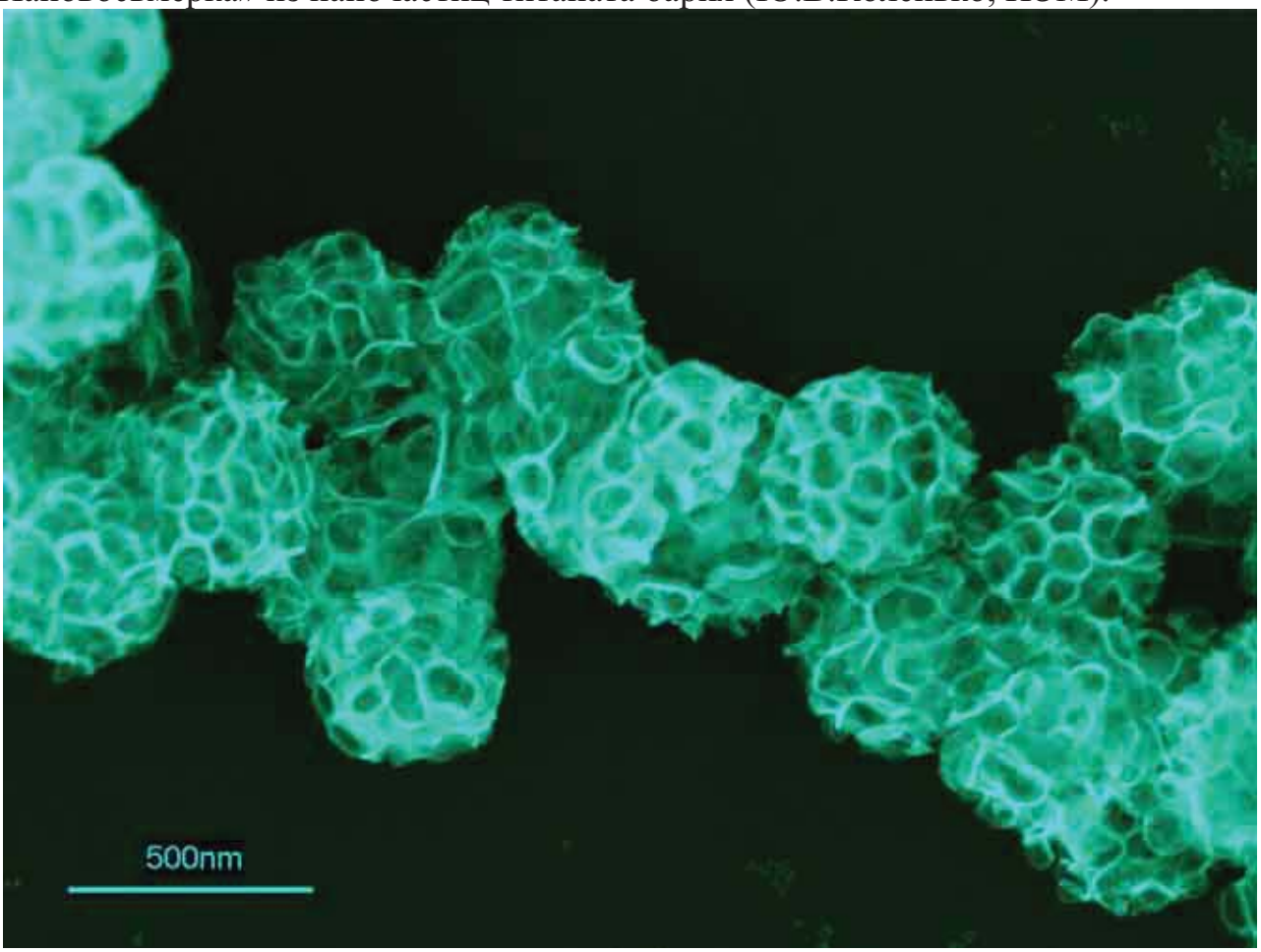


Монодисперсные бездефектные квантовые точки оксида цинка, люминесцирующие в УФ-диапазоне, на графитовой подложке в поле просвечивающего электронного микроскопа.

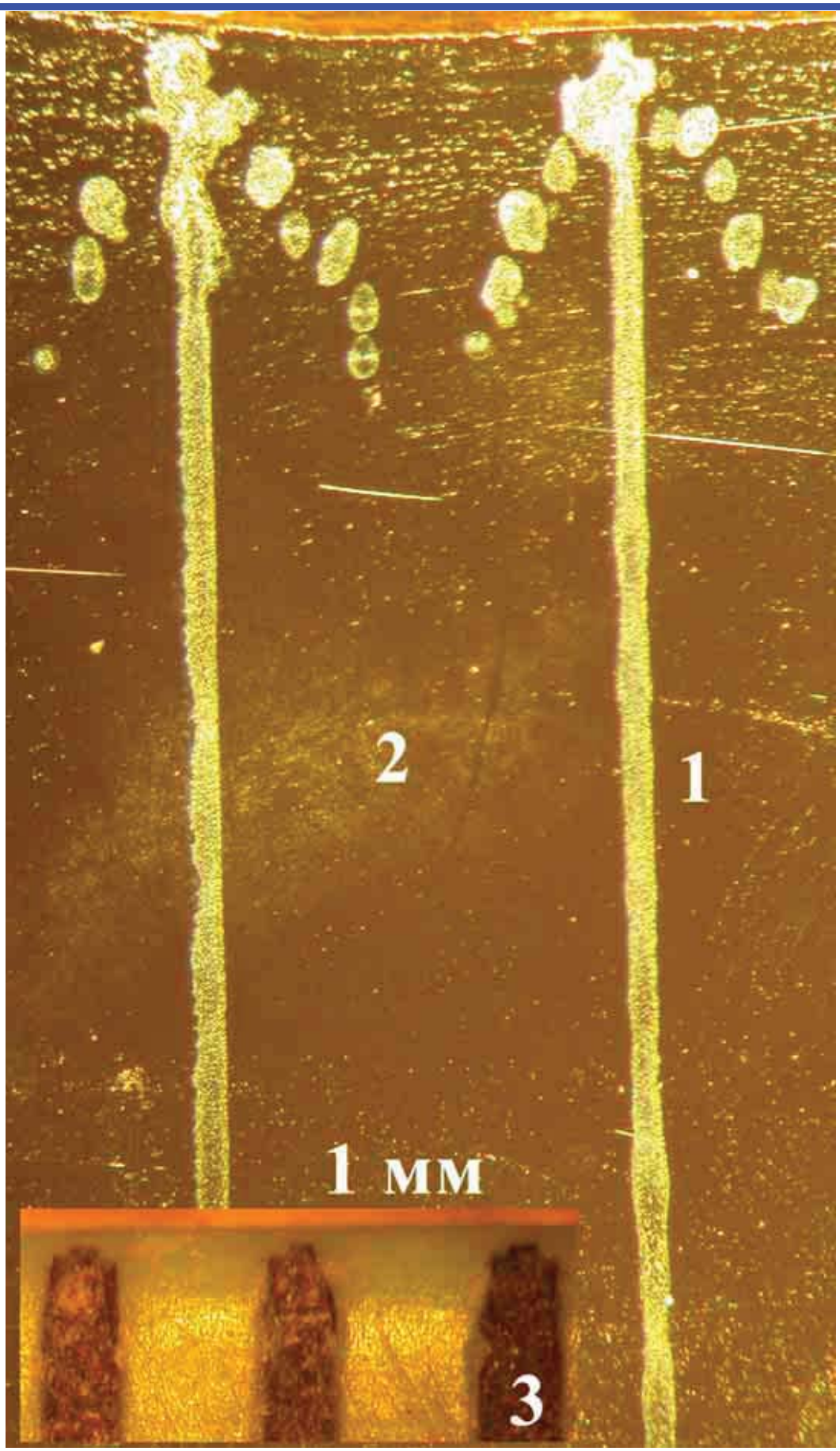
Разнообразие наночастиц



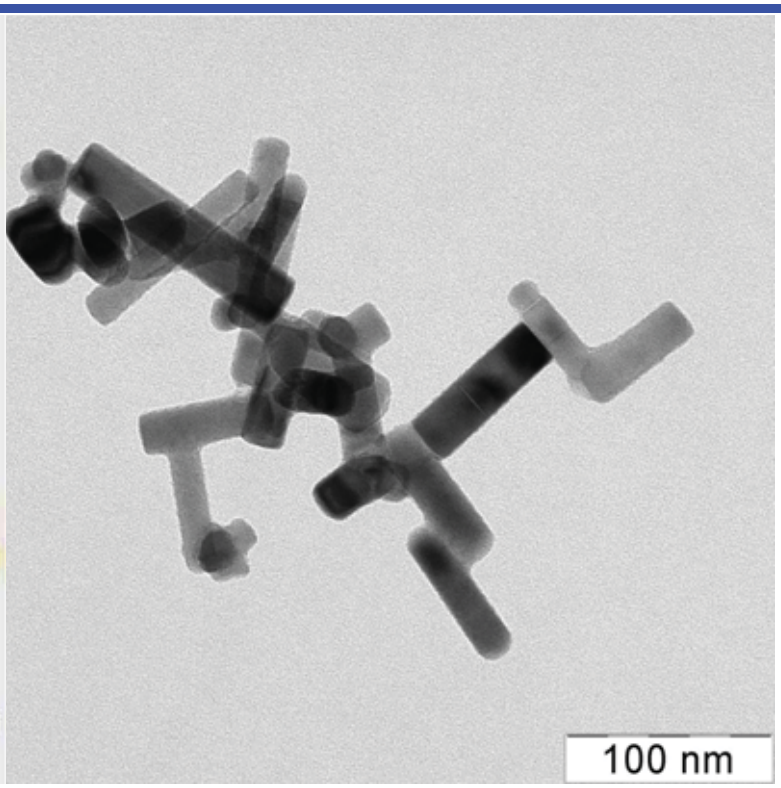
«Нановосьмерка» из наночастиц титаната бария (Ю.В.Коленько, ПЭМ).



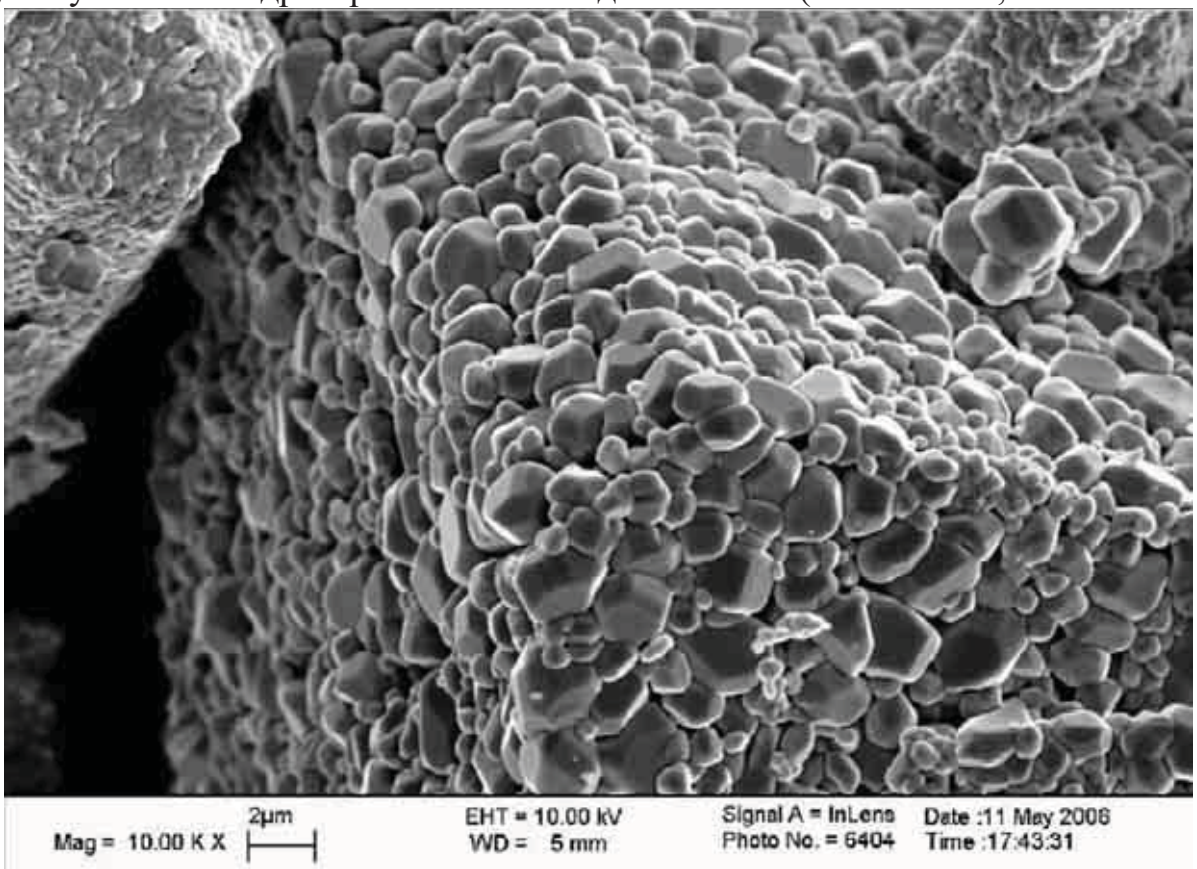
Гирлянда платиновых наношариков (А.В.Рыженков, РЭМ).



Микроструктура, напечатанная суспензией электропроводящих наночастиц $Sb_xSn_{1-x}O_2$ на кремниевой подложке с помощью струйного принтера (Д.М.Иткис, Д.А.Семененко, ФНМ МГУ).



Жираф – декадент (В.В.Китаев) – ассоциат ограненных наночастиц металического серебра (слева) и «наноробот» - агрегирующие нанокристаллиты диоксида циркония, полученного гидротермальным методом синтеза (В.К.Иванов, ИОНХ РАН).



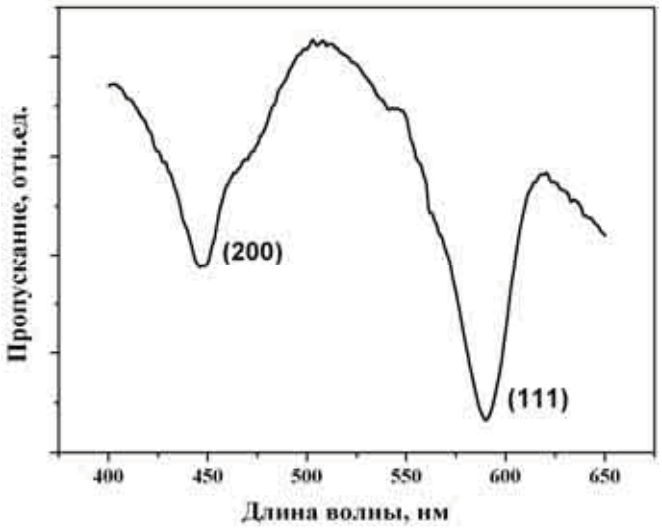
Сложная структурная организация кристаллитов оксида вольфрама (VI), полученных в результате термического разложения солей изополивольфрамовых кислот. Кристаллоподобная форма агрегата субмикронных частиц WO_3 - результат проявления "эффекта топохимической памяти"

Фотонные кристаллы

Бурный прогресс в микроэлектронике и грандиозные проекты развития информационных технологий в последнее время все ближе сталкиваются с проблемой существования фундаментальных ограничений быстродействия полупроводниковых устройств. В связи с этим все большее число исследований посвящается разработке принципиальных основ альтернативных полупроводниковой электронике областей – микроэлектронике сверхпроводников, спинтронике и фотонике.

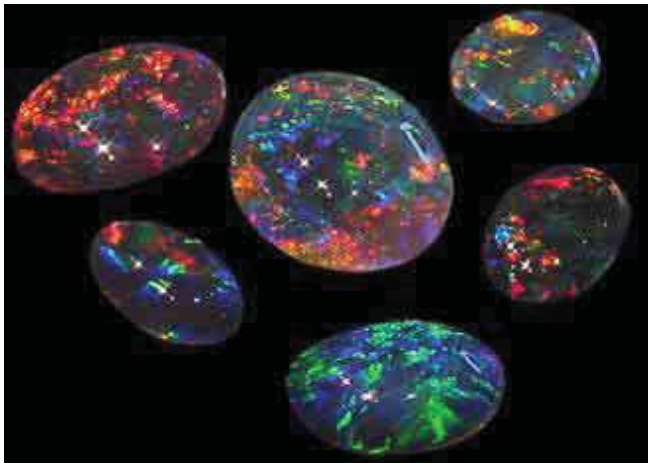
Основой многих устройств фотоники могут служить фотонные кристаллы – пространственно упорядоченные системы со строго периодической модуляцией диэлектрической проницаемости (строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах). Указанная периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, обуславливает возникновение фотонной запрещенной зоны – спектральной области, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех (полная фотонная запрещенная зона) или в некоторых избранных направлениях (будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла). Наличие фотонной запрещенной зоны обуславливает эффект локализации света, что позволяет осуществлять контроль спонтанного излучения внутри фотонного кристалла и открывает путь к созданию низкопороговых лазерных излучателей для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Кроме того, использование фотонных кристаллов при конструировании телекоммуникационных систем может привести к снижению коэффициента затухания в оптических волокнах и созданию не имеющих аналогов сверхбыстрых, полностью оптических, переключателей потоков информации.

Разработка этого направления началась в 1987 году и очень быстро стала модной для многих ведущих лабораторий мира. В настоящее время число публикаций по проблеме фотонных кристаллов (в их числе многочисленные статьи в журналах Nature, Science, Advanced Materials и др.) ежегодно удваивается. В последние годы созываются специализированные представительные международные конференции, целиком посвященные этой тематике. Лаборатории ведущих компаний и университетов мира (IBM, NEC, Sandia National Laboratories, MIT, и др.) в течение последних 10 лет прикладывают серьезные усилия для изготовления фотонных кристаллов с оптическим контрастом и структурой, удовлетворяющих достижению полной фотонной запрещенной зоны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Однако, используя даже самые современные и дорогостоящие методы субмикронной электронной литографии и анизотропного ионного травления, к настоящему моменту удалось искусственно изготовить фотонные кристаллы с толщиной менее 10 структурных ячеек.



Оптический спектр фотонного кристалла. Минимумы на спектре пропускания соответствуют фотонным запрещенным зонам в различных направлениях.

Для получения необходимых фотонно-кристаллических свойств, весьма перспективными считаются самопроизвольно формирующиеся синтетические опалы и материалы на их основе. Видимым проявлением существования фотонных запрещенных зон является иризация опалов, образованных монодисперсными микросферами SiO_2*xH_2O диаметром 150-900 нм, упакованными в кубическую гранецентрированную решетку. Важность разработки данного направления связана с отсутствием фундаментальных ограничений на размеры образцов и возможностью контролируемого изменения их оптических свойств. В настоящее время наибольший интерес представляют фотонные кристаллы, для которых запрещенная зона лежит в видимой (400 – 700 нм) или в ближней инфракрасной (1 – 1.5 мкм) областях. Создание трехмерного фотонного кристалла с запрещенной зоной в указанном выше интервале длин волн остается на протяжении последних десяти лет одной из главных задач материаловедения.



Фотография природных опалов

С точки зрения материаловедения, опаловые матрицы представляют собой материалы, получение которых основано на принципах самосборки, в ряде случаях – на процессах самоорганизации в сложных системах с многоуровневыми взаимодействиями между составляющими ее объектами – коллоидными частицами. Для фотонных кристаллов принципиально важен тщательный контроль как физико-химических, геометрических и диэлектрических характеристик материала «строительных блоков» (самособирающихся коллоидных частиц), так и разработка новых методик их получения, обеспечивающих существенное сокращение времени синтеза, минимальное содержание различного рода дефектов, в том числе границ блоков мозаики, а также дающих возможность легкой модификации свойств, в частности, возможность создания полифункциональных фотонных кристаллов за счет кросс-корреляции оптических, магнитных, электрических и др. характеристик полученного материала. Являясь в определенной степени аналогом обычных кристаллов, фотонные кристаллы чрезвычайно интересны и с методической точки зрения как модель формирования упорядоченных структур на основе плотнейших шаровых упаковок, в которых могут проявляться и легко визуализироваться аналоги точечных и протяженных дефектов, характерных для твердых тел с «атомарным» строением. Для практического использования бездефектные области в фотонном кристалле должны превышать 1000 мкм^2. Поэтому проблема упорядочения сферических частиц является одной из важнейших при создании фотонных кристаллов. В настоящее время различными исследователями предложен целый ряд методов “сборки” фотонных кристаллов из коллоидных микрочастиц, такие как естественная седиментация, центрифугирование, электрофорез, упорядочение частиц на равномерно вращающейся подложке под действием центростремительных сил и ряд других. Сферические кварцевые микрочастицы на искусственно созданном рельефе рассматриваются в качестве “опаловых чипов” (opal chips) – элементов для оптических интегральных схем на основе фотоники.

В лаборатории неорганического материаловедения Химического Факультета МГУ проводятся систематические исследования по разработке новых подходов к получению совершенных фотонных кристаллов в виде объемных и пленочных образцов с улучшенными оптическими характеристиками. В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны фотонные кристаллы на основе микросфер диоксида кремния и полистирола, а также материалы на их основе.

асп. А.С.Синицкий,
ст. В.В.Абрамова,
группа функциональных материалов

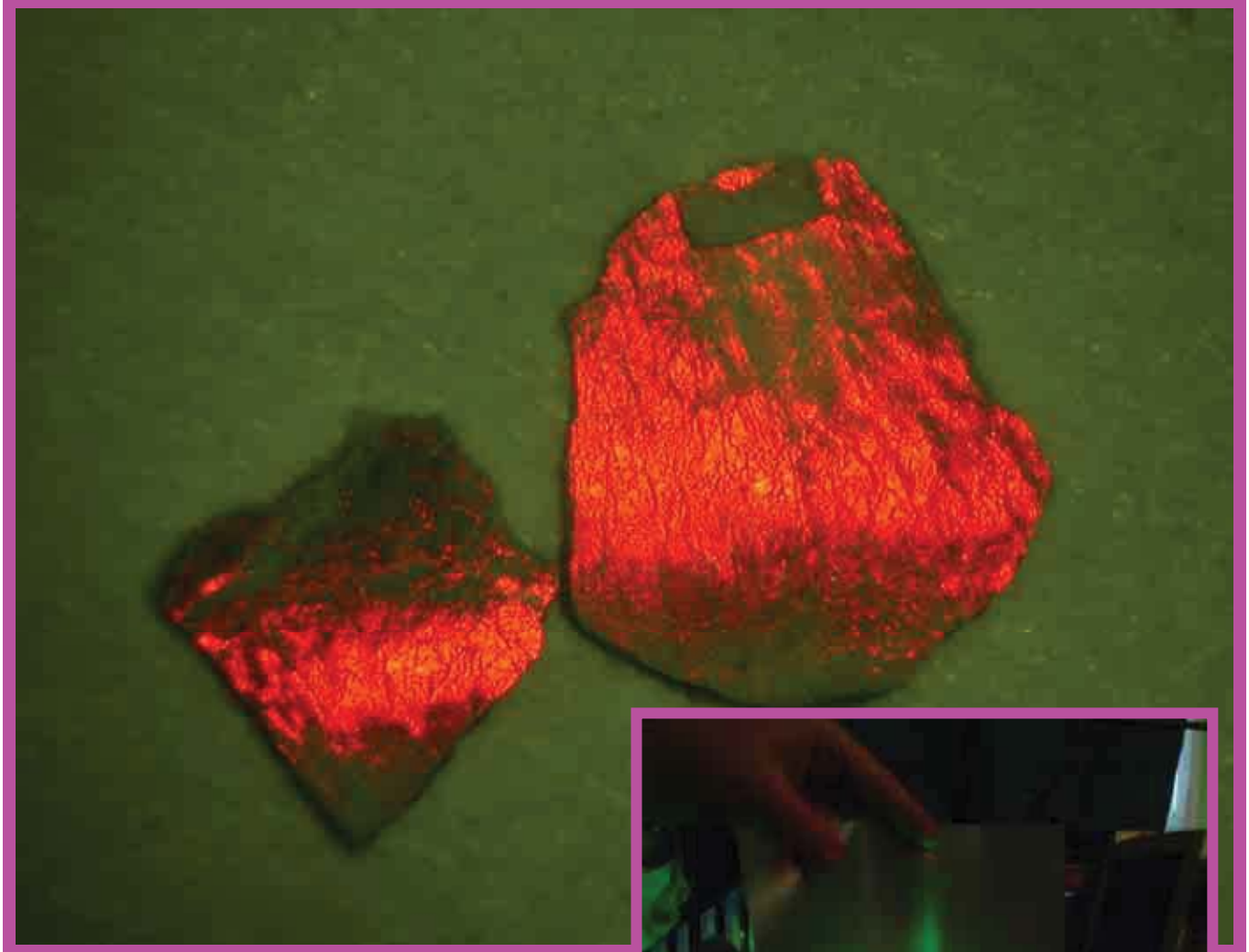
E.Yablonovich. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 2059.

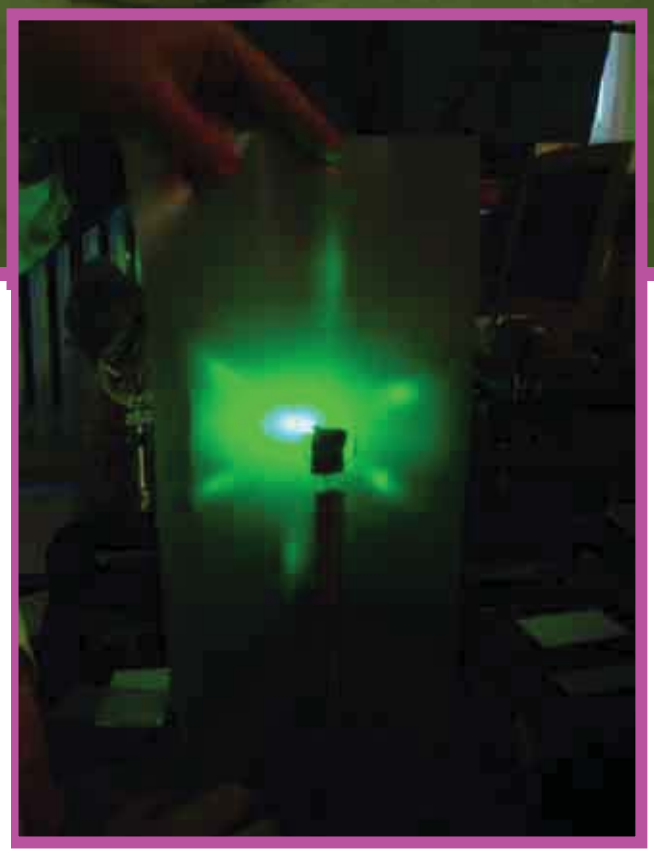
A.S.Sinitskii, A.V.Knot’ko, Yu.D.Tretyakov. Silica photonic crystals: synthesis and optical properties. Solid State Ionics, Vol. 172, 2004, p. 477-479.

A.S.Sinitskii, S.O.Klimonsky, A.V.Garshev, A.E.Primenko, Yu.D.Tretyakov. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals., Mend. Comm., Vol. 14, 2004, p. 165-167.

A.S.Sinitskii, A.V. Knot’ko, Yu.D. Tretyakov. Synthesis of Photonic Crystals via Self-Assembly of Monodisperse Colloidal Microspheres. Inorg. Mater., Vol. 41, 2005, No. 11, p. 1001-1007.

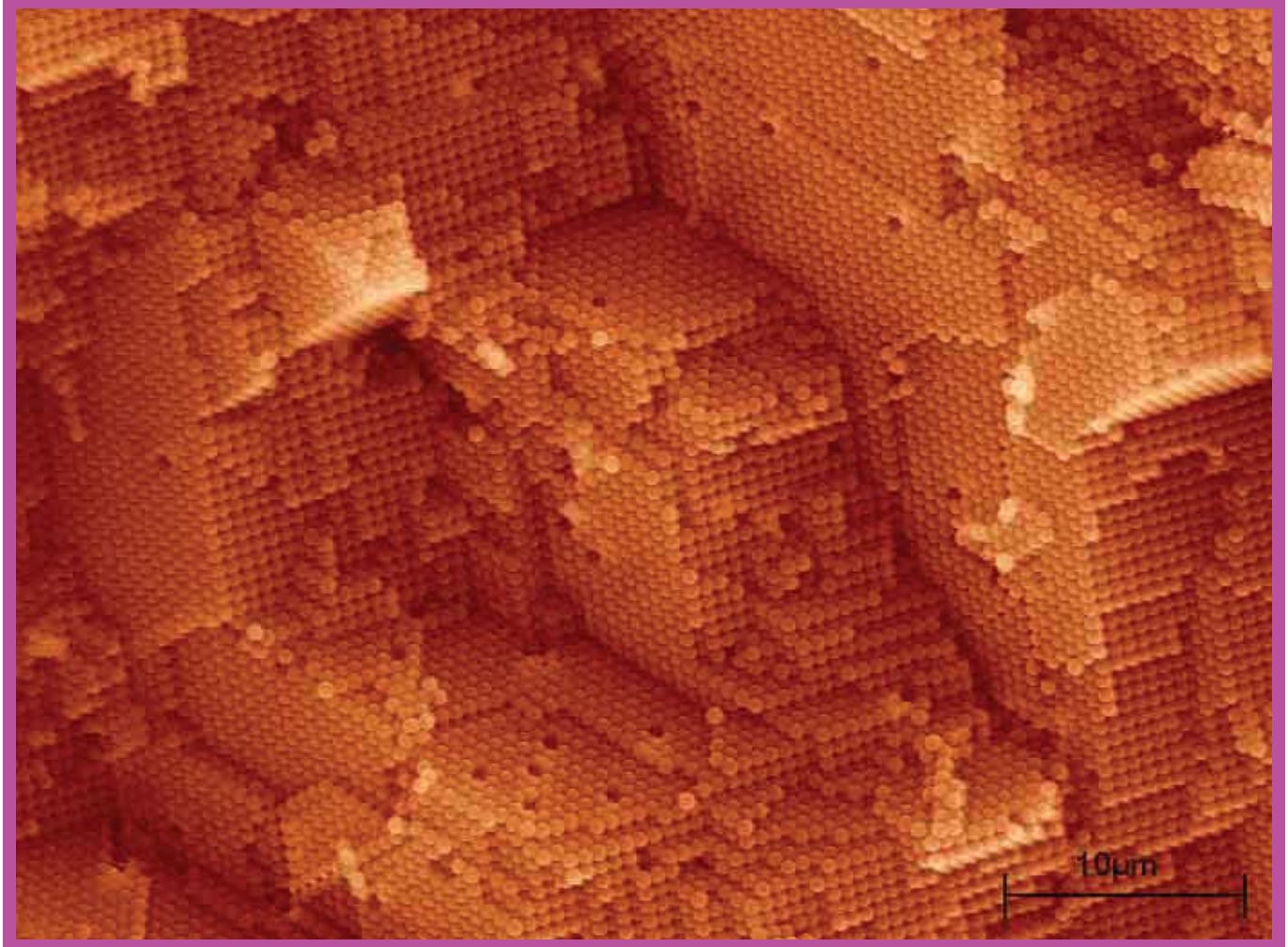
«Опалы из пробирки». Искусственные опалы - аналоги одних из наиболее популярных полудрагоценных камней, основные месторождения которых находятся в Австралии. Характерная для опалов необычная игра света делает этот камень непохожим ни на один другой. На фотографии изображены опалы, синтезированные в лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета МГУ. Хорошо видна характерная для опалов специфическая игра света – под определенным углом съемки образцы интенсивно отражают красный свет.

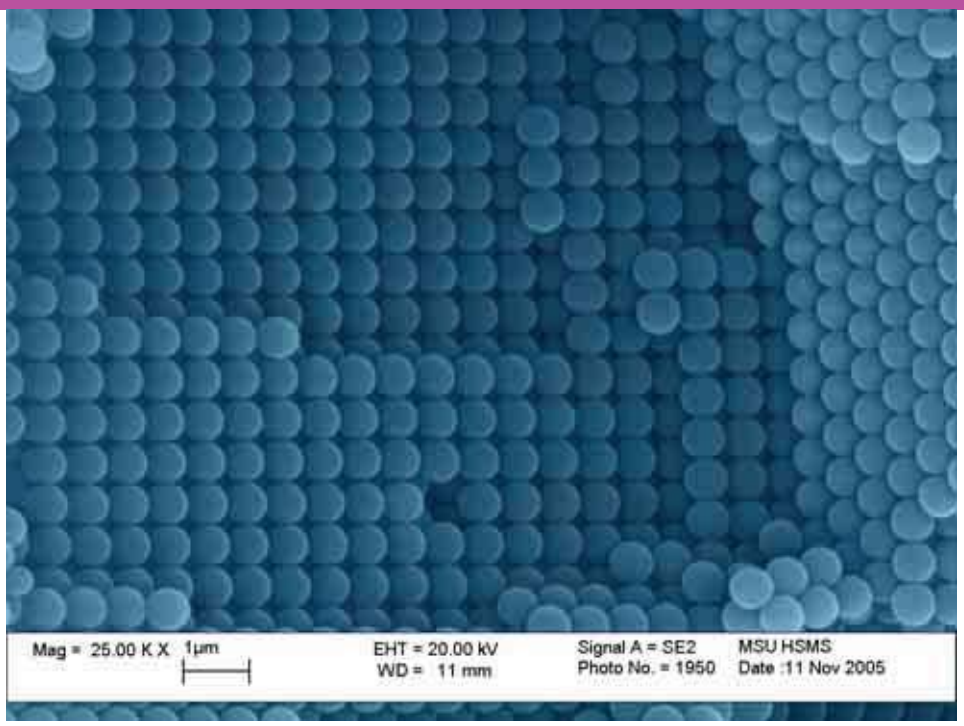




Необычная игра света, характерная для опалов, имеет дифракционную природу. Однако дифракцию света на образцах опалов удается наблюдать лишь в редких случаях на наиболее совершенных образцах. На рисунке справа представлена фотография эксперимента по визуализации дифракционной картины лазерного излучения, проведенного совместно сотрудниками каф. неорг. химии Химфака и каф. физики полимеров Физфака МГУ.

«Нанодом». Внутренняя поверхность фотонного кристалла на основе сферических микрочастиц полистирола *(цифровая сканирующая электронная микроскопия)***.**

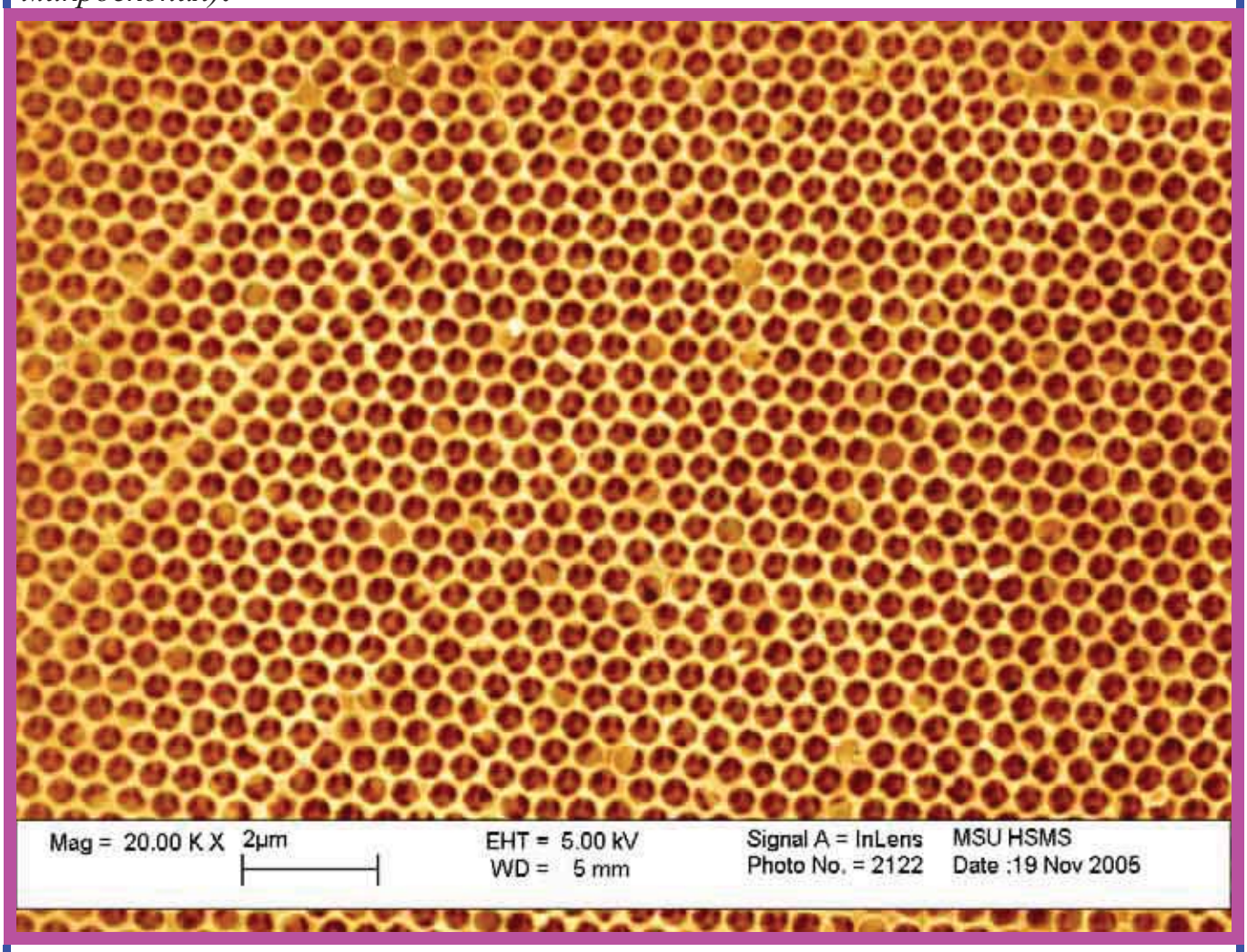




Микрофотография фотонного кристалла на основе сферических микрочастиц полистирола при большом увеличении. Кубическое упорядочение микросфер обуславливает наилучшие оптические свойства материала.

Ключевое требование к фотонным кристаллам – это периодичность структуры на нано(микро)уровне, которая обуславливает уникальные дифракционные свойства этих материалов. Практическое использование фотонных кристаллов должно привести к значительному повышению эффективности светодиодов и лазеров, созданию новых типов световых волноводов, оптических переключателей и фильтров с перспективой создания устройств цифровой вычислительной техники на основе фотонных элементов. На микрофотографии хорошо видны внутренние плоскости фотонного кристалла как с кубическим, так и гексагональным упорядочением. В «нанодоме» хорошо видны «наноокна» – незанятые позиции (вакансии) в упаковке микросфер.

«Наносоты». Инвертированные опаловые матрицы, полученные с использование золь-гель метода и полимерного темплата. Несмотря на внешнее сходство, данные структуры были созданы вовсе не «нанопчелами», а сотрудниками МГУ им. М.В. Ломоносова *(сканирующая электронная микроскопия)***.**

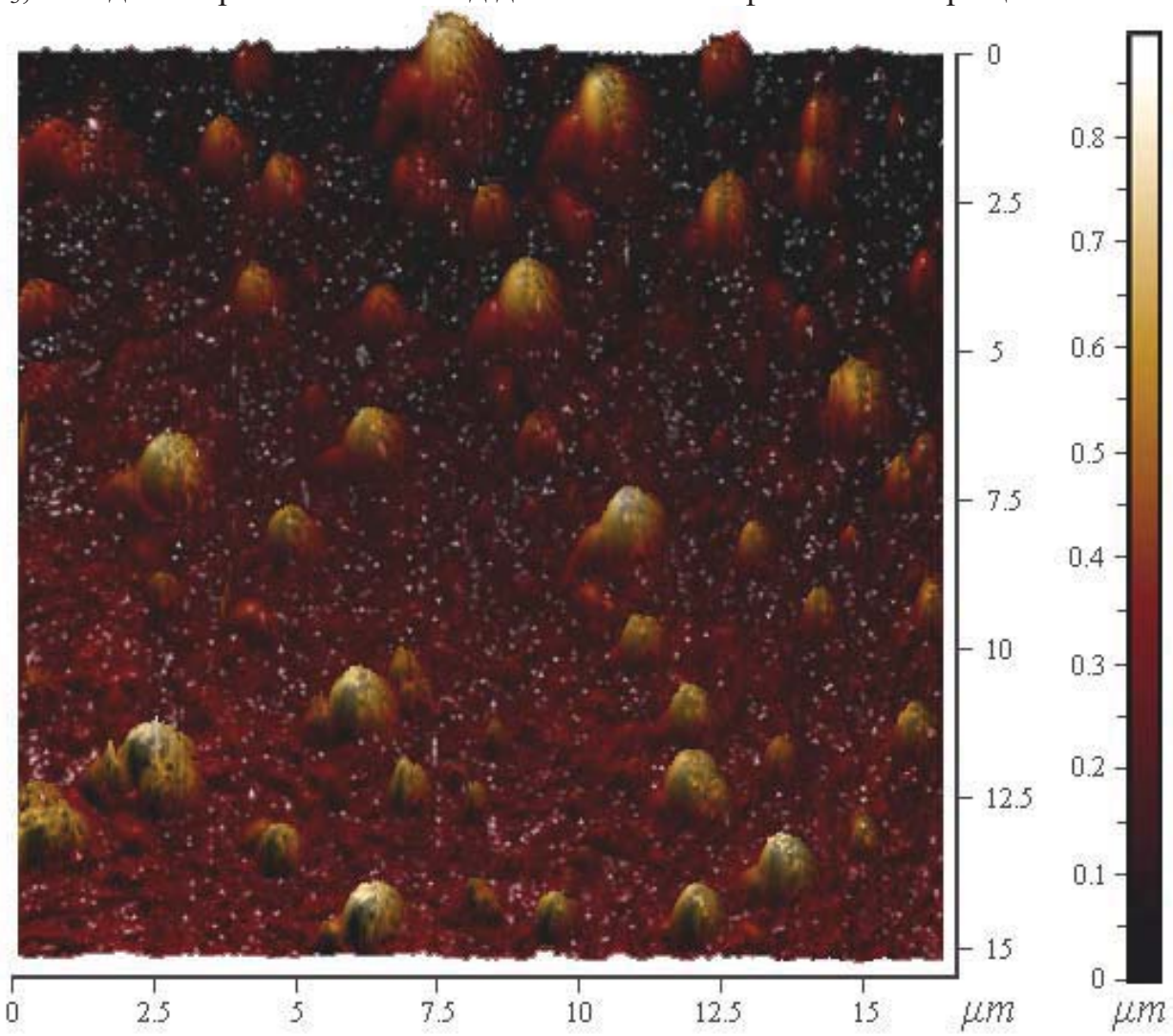


(Материал стенок «наносот» – SiO_2)

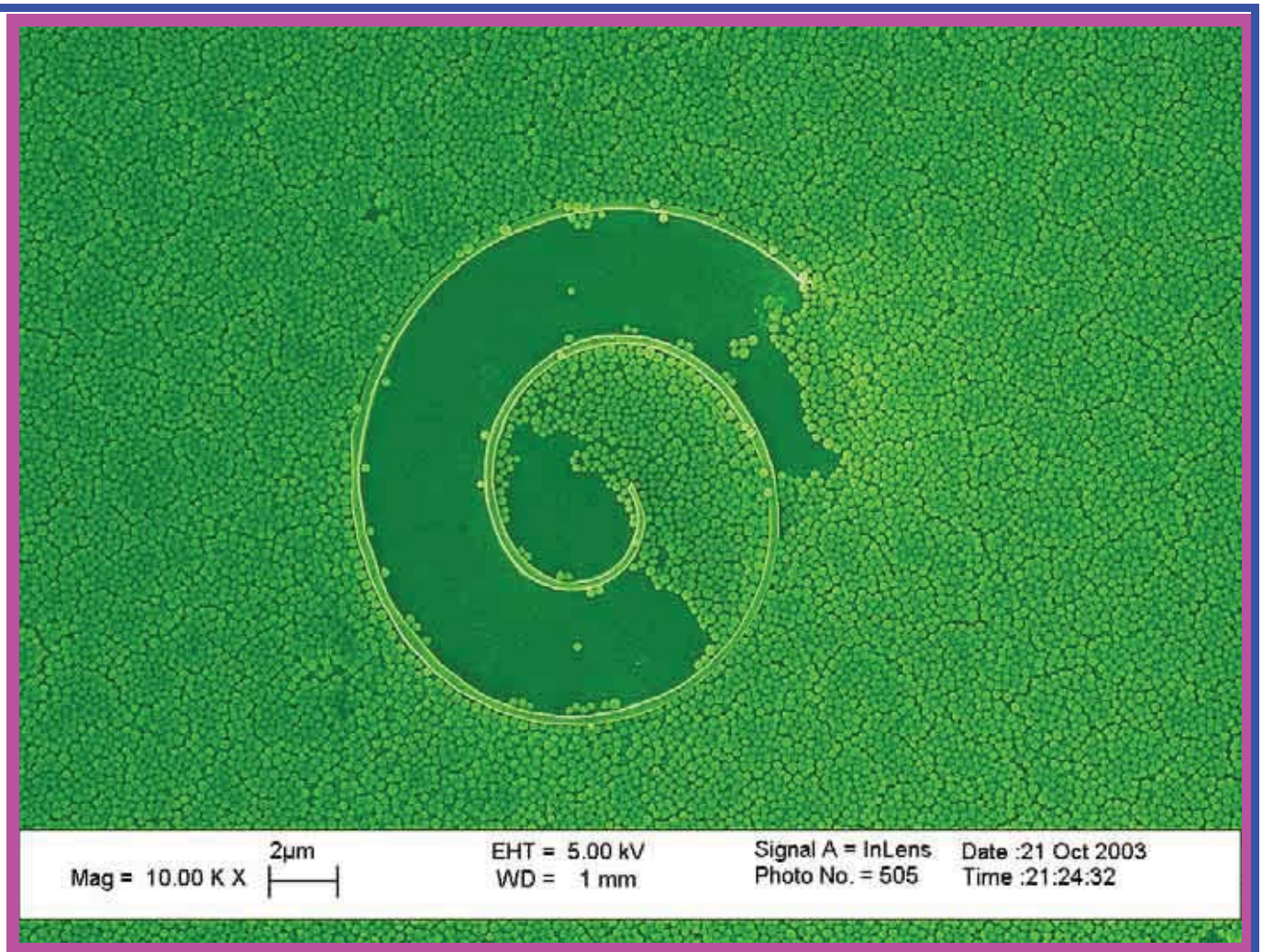
Материалы с системой упорядоченных нанопор были открыты только в середине 90х годов прошлого века и в настоящее время являются объектами интенсивного изучения исследователей из ведущих лабораторий мира. Структуры, изображенные на микрофотографиях, были синтезированы в результате многостадийного химического процесса: наносборки полимерных сферических

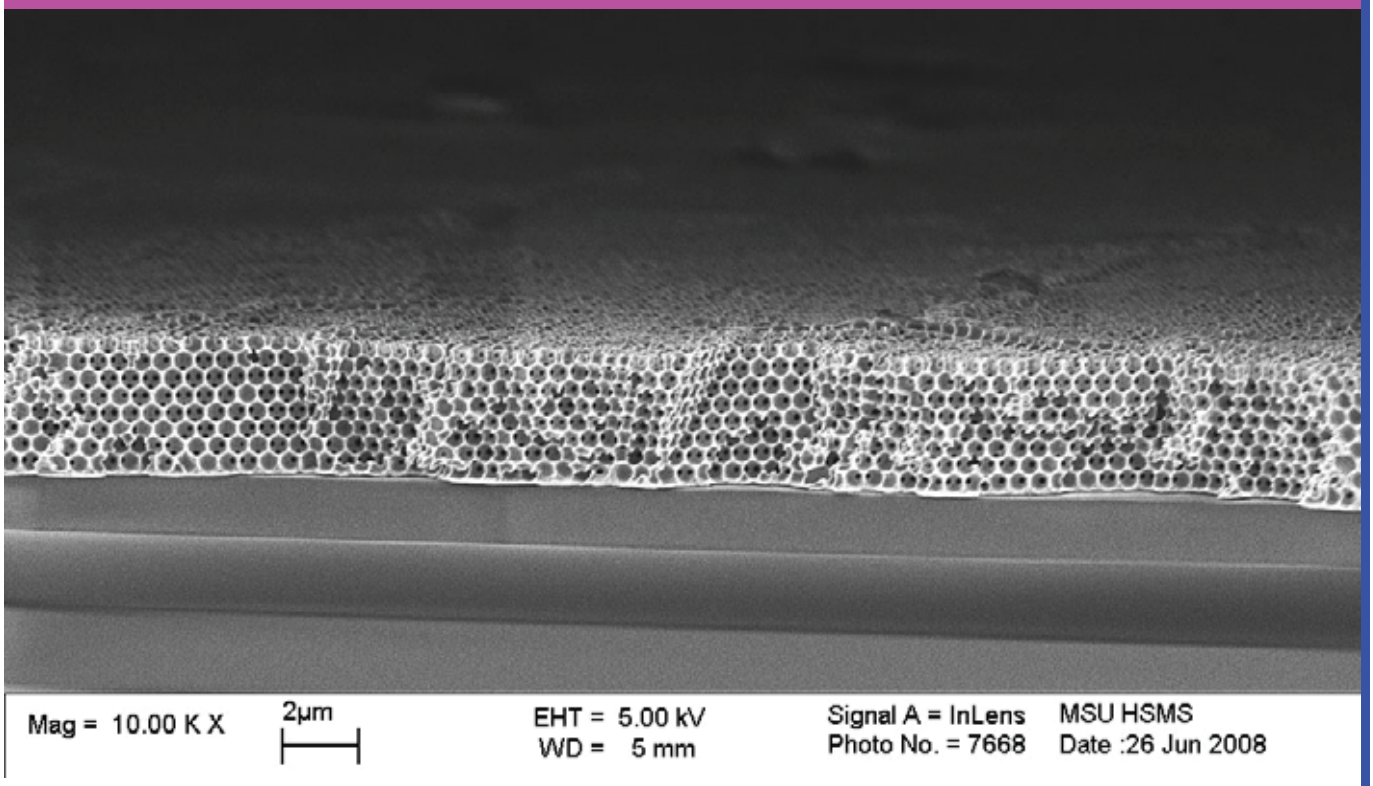
частиц, пропитки пустот полученного материала веществом и удалением полимерной матрицы путем термической обработки.

«Синяя бронза». Поверхность электрохромного покрытия на основе гидратированного оксида вольфрама (VI) WO_3*xH_2O (*атомно-силовая микроскопия*)**.** Как известно, бронза – древнейший из известных людям сплавов меди и олова, обладающий … бронзовым цветом. «Вольфрамовые бронзы» $H_xWO_3*xH_2O$ – соединения переменного состава, цвет которых можно легко варьировать в пределах от белого к темно-синему под действием электрического тока (электрохромизм). Фотонный кристалл, полученный из нанодисперсного WO_3, обладает переключаемой под действием тока фотонной запрещенной зоной.

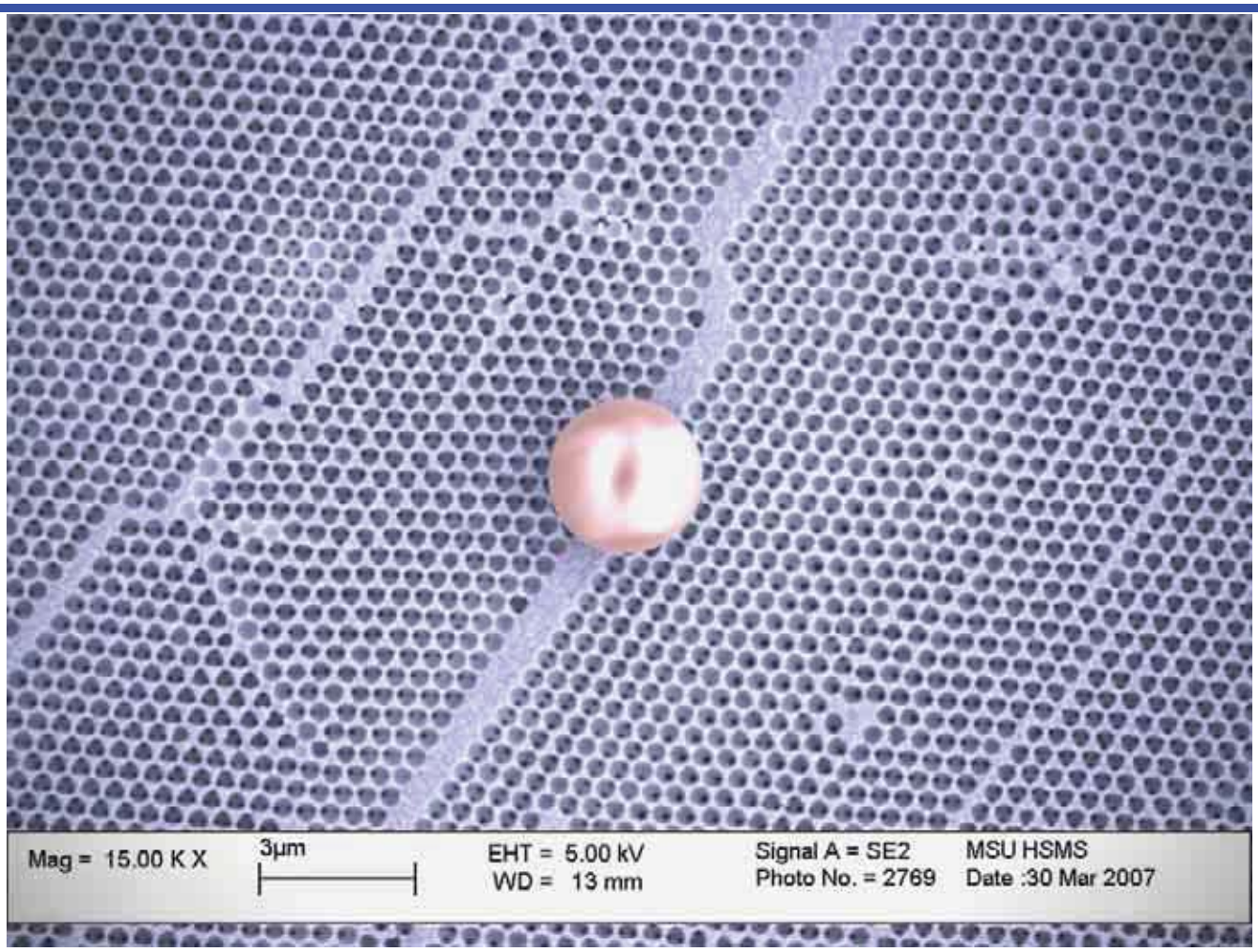


«Улитка на газоне микрошариков». Микросферы и спираль на атомно-гладкой поверхности кремния, полученная методом фотолитографии (диаметр спиральки – 5 микрон, толщина стенок – около 100 нанометров) *(сканирующая электронная микроскопия)***.** Поверхность кремния покрыта монодисперсными сферическими частицами диоксида кремния. Данная структура получена в результате модельного эксперимента по распределению микрочастиц на поверхности с хиральным рельефом.

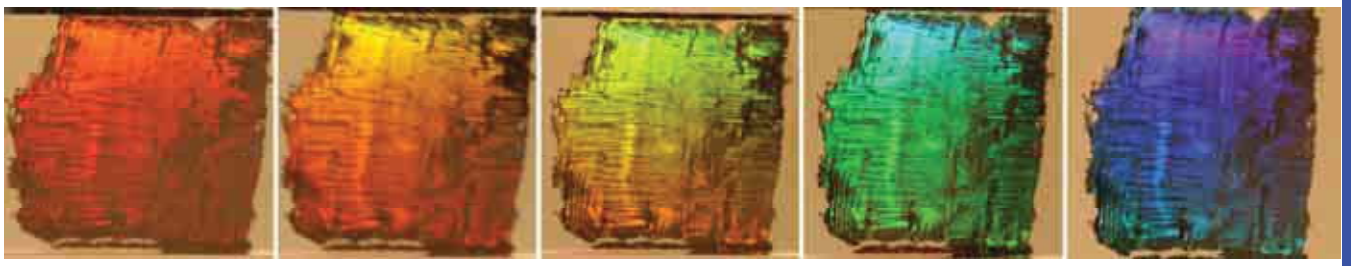


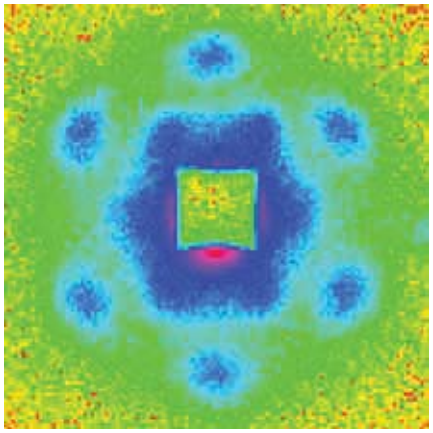


Поперечное сечение металлического фотонного кристалла на поверхности электропроводящего стекла (ITO).

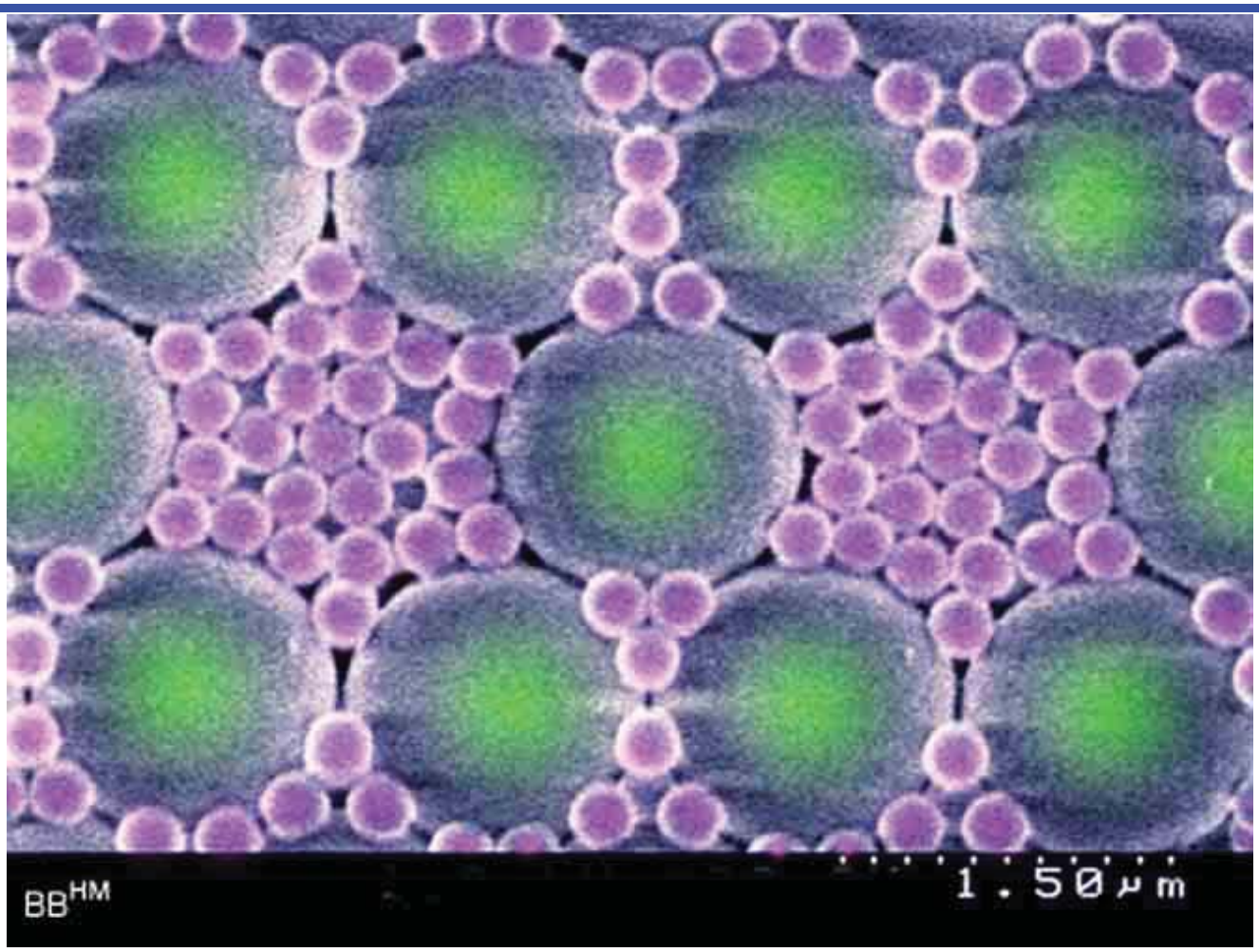


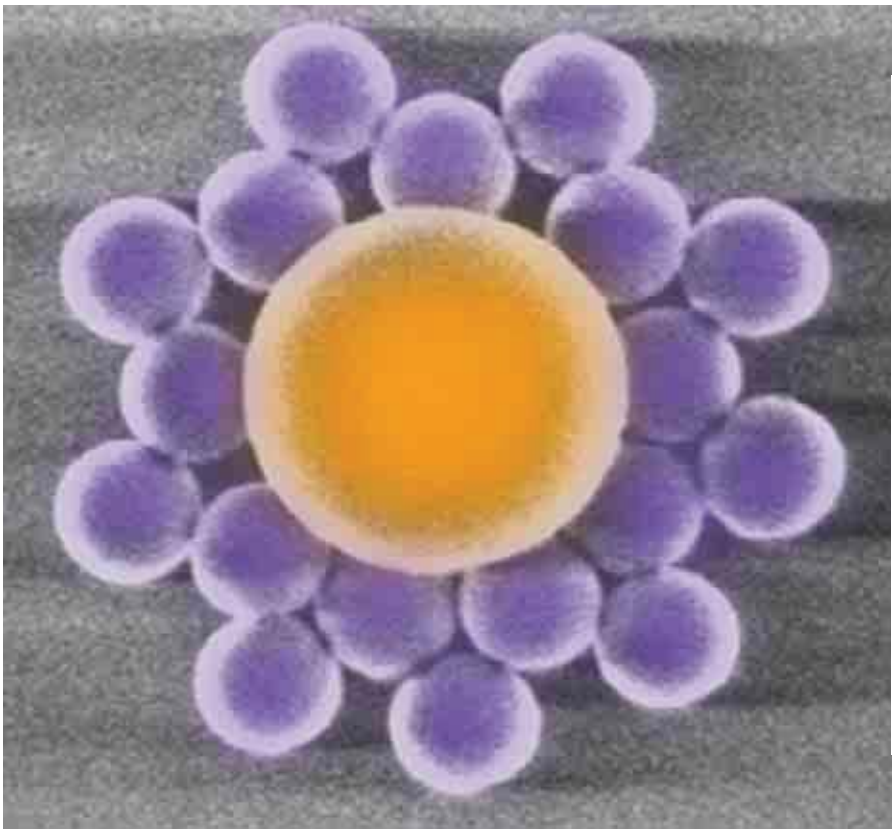
Микрофотография металлического (Ni) инвертированного фотонного кристалла. Образование частицы правильной формы ("жемчужины") на поверхности фотонного кристалла связано со сферической диффузией электроактивных частиц к растущему зародышу в процессе электрокристаллизации металла.





Ирризация магнитного фотонного кристалла при различных углах падения белого света (вверху) и дифракционная картина (слева) с упорядоченных участков.





«Фотонные цветы». Бинарная коллоидная система, полученная при самоорганизации монодисперсных бинарных дисперсий, подвергнутых усушке на плоской поверхности. Все частицы - диоксид кремния: большая - 750 нм, маленькие - ~ 280 нм. Изображение РЭМ окрашено для лучшего восприятия.