Московский Ордена Ленина, Ордена Октябрьской Революции и
Ордена Трудового Красного Знамени
Государственный Университет имени М.В.Ломоносова

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

КЛАСТЕРЫ И НАНОСТРУКТУРЫ

К.С. Напольский
А.В. Лукашин
А.А.Елисеев

Москва 2007

Кластеры

В химии термин “кластер” употребляется для обозначения группы близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, а иногда и ультрадисперсных частиц. Впервые это понятие было введено в 1964 году, когда профессор Ф. Коттон предложил называть кластерами химические соединения, в которых атомы металла образуют между собой химическую связь. Как правило, в таких соединениях металлические кластеры металла связаны с лигандами, оказывающими стабилизирующее действие и окружающие металлическое ядро кластера наподобие оболочки. Кластерные соединения металлов с общей формулой M_mL_n классифицируют на малые ($m/n < 1$), средние ($m/n \sim 1$), большие ($m/n > 1$) и гигантские ($m >> n$) кластеры. Малые кластеры содержат обычно до 12 атомов металла, средние и большие – до 150, а гигантские (их диаметр достигает 2-10 нм) – свыше 150 атомов.

Хотя термин "кластер" широко стал использоваться сравнительно недавно, само понятие небольшой группы атомов, ионов или молекул является естественным для химии, так как связано с образованием зародышей в процессе кристаллизации или ассоциатов в жидкости. К кластерам относят также наночастицы упорядоченного строения, имеющих заданную упаковку атомов и правильную геометрическую форму.

В последнее десятилетие двадцатого века, с развитием нанотехнологии и усовершенствованием методов синтеза учёные стали использовать термин “нанокластер”, которое по сути дела является синонимом кластера и объединяет в одну группу молекулярные кластеры, газовые безлигандные кластеры, коллоидные кластеры, матричные кластеры и твердотельные нанокластеры.

Молекулярные кластеры металлов – это многоядерные комплексные соединения, представляющие собой окруженный лигандами остов из атомов металлов. Примером подобных кластером могут служить кластеры палладия ($Pd_{561}phen_{60}(OAc)_{180}$) или кластерные анионы молибдена ($\{Mo^{VI}_{126}Mo^{V}_{28})O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}\}^{14-}$).

Кластеры, не требующие стабилизации лигандами *(*безлигандные или свободные кластеры*)* бывают как металлические, так и неметаллические. Например, в природе обнаружили метастабильные кластеры золота. В обычных условиях безлигандные металлические кластеры с диаметром менее 300Å неустойчивы. Для повышения стабильности их поверхность покрывают полимерами или вводят в инертную матрицу (так называемая матричная изоляция). К числу представителю безлигандных неметаллических кластеров относят и фуллерены.

Коллоидные кластеры образуются в результате химических реакций в растворах и по отношению к жидкой фазе их можно разделить на лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные). Лиофильные кластеры, в отличие от лиофобных, сорбируют на своей поверхности молекулы растворителя, образуя с ними прочные сольватные комплексы. Типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния, железа и других металлов.

Твердотельные нанокластеры образуются в результате различных превращений в твёрдой фазе. Множество твердофазных взаимодействий сопровождается образованием зародышей продукта реакции, размеры которых увеличиваются при последующей термической обработке.

Матричные нанокластеры представляют собой изолированные друг от друга кластеры, заключенные в твердофазную матрицу, предотвращающую процессы агрегации.

Известна еще одна форма уникальных кластеров, которые носят название сверхкластеров. Это кластеры, которые содержат в узлах решетки отдельные атомы, а более мелкие находятся кластеры или наночастицы. Причем, как и в случае гигантских кластеров наиболее устойчивым конфигурациям будут отвечать сверхкластеры имеющие форму правильного икосаэдра с завершенным числом слоев: то есть агрегатов, в которых число наночастиц соответствует “магическим числам”.

Использование свободных нанокластеров в качестве функциональных материалов практически невозможно в виду их крайне низкой стабильности и склонности к агрегации. В то же время, кластеры, растворенные в жидкой фазе (коллоидные кластеры), и кластеры, заключенные в твердофазную матрицу (твердотельные или матричные нанокластеры), являются типичными примерами функциональных нанокомпозитов, известных человечеству уже тысячи лет (например, окрашенные нанокластерами металлов стекла научились получать еще в древнем Египте). Внедрение нанокластеров в матрицу позволяет стабилизировать нанофазу, избежать агрегации и защитить от внешних воздействий. Свойства и методы получения таких нанокластеров будут подробно рассмотрены в следующих главах.

В настоящей главе основное внимание уделено методам получения и свойствам свободных нанокластеров, которые являются самыми простыми “модельными” представителями наномира, на примере которых проще всего исследовать фундаментальные свойства наночастиц.

Классическая теория зародышеобразования.

Представление о механизмах формирования кластеров можно получить, изучая процессы зародышеобразования. В сороковых годах прошлого века появилась теория, разработанная Фольмером, Беккером и Дерингом, а в последствии переработанная Френкелем и Зельдовичем, которая основана на предположении, что зарождающийся кластеры новой фазы могут быть описаны как сферические жидкие капли, находящиеся в атмосфере пара (капиллярное приближение). Свободная энергия этих кластеров складывается из: положительного вклад свободной поверхностной энергии и отрицательного вклада свободной объемной энергии, определяемой разностью энергии пересыщенного пара и жидкости. Свободная поверхностная энергия является результатом формирования поверхности раздела фаз между каплей жидкости и газом. Для кластера, состоящего из *n* атомов или молекул, поверхностная энергия может быть выражена уравнением:

$$E_\sigma = \sigma A(n) = 4\pi\sigma(3\upsilon/4\pi)^{2/3} n^{2/3},$$

в котором σ – поверхностное натяжение или поверхностное энергия на единицу площади, A (n) – площадь поверхности кластера, и υ – объем одной молекулы или атома. При переходе n молекул из газовой среды в кластер, вклад объемной энергии (E_b) в свободную энергию формирования кластера составляет $n(\mu_l - \mu_v)$, где μ_l и μ_v - химические потенциалы жидкости и газа соответственно. В предположении идеального газа:

$$E_b = (\mu_l - \mu_v)n = -nk_BT\ln S,$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура и S – пресыщение, выраженное соотношением:

$$S = P / P_e,$$

в котором P – давление пара, P_e – давление насыщенного пара при данной температуре. Таким образом, свободная энергия формирования кластера, состоящего из n атомов или молекул:

$$E(n) = E_\sigma + E_b = 4\pi\sigma(3\upsilon/4\pi)^{2/3}n^{2/3} - nk_BT\ln S.$$

Это выражение позволяет определить вклад объемной и поверхностной энергии при формировании кластера и оценить их концентрацию и стабильность в пересыщенном паре. Очевидно, что положительная энергия поверхности раздела фаз препятствует начальному зародышеобразованию, т.е. существует энергетический барьер, который должна преодолеть система для инициирования процесса образования кластеров. Минимальный размер кластера (содержащего n* молекул или атомов) в равновесных условиях можно легко подсчитать из условия dE/dn=0:

$$n^* = 32\pi\sigma^3\upsilon^2 / 3(k_BT\ln S)^3$$

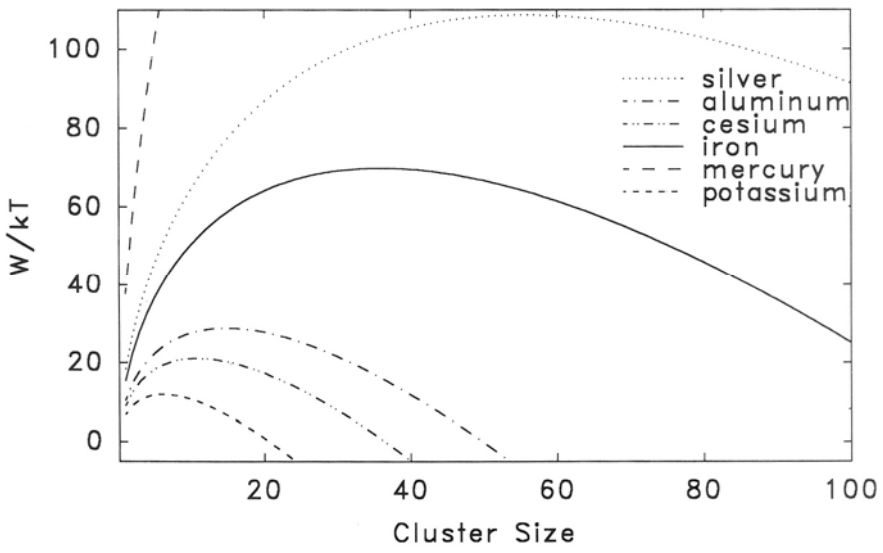
$$r^* = 2\sigma\upsilon/(k_BT\ln S).$$

Этот размер n* носит название критического размера кластера или зародыша, причем кластеры с меньшим размером термодинамически неустойчивы. Подставляя величину n* в уравнение, можно определить высоту энергетического барьера, который следует преодолеть системе для начала процесса зародышеобразования:

$$E(n^*) = 16\pi\sigma^3\upsilon^2 / 3(k_BT\ln S)^2.$$

Увеличение степени пересыщения ведет к уменьшению критического размера кластера и понижению энергетического барьера. Это увеличивает вероятность того, что флуктуации в системе позволят некоторым кластерам вырасти настолько, чтобы преодолеть барьер и перейти в стабильное состояние.

На рис. приведены расчетные кривые зависимости свободной энергии от размера частиц для различных металлических кластеров (P = 0,5 Торр, P_e =0,01 Торр, для металлов Cs, K, Al, Ag, Fe и Hg температура, при которой достигается равновесное давление P_e =0,01 Торр, составляет 424, 464, 1472, 1262, 1678 и 328K соответственно).



Зависимость свободной энергии формирования нанокластеров от размера.

Необходимо отметить, что степень пересыщения S можно повысить, увеличивая давление пара P, или понижая равновесное давление P_e. Первое можно сделать путем повышения числа атомов в паре или понижения числа атомов, покидающих зону зародышеобразования. Равновесное давление можно уменьшить, понижая температуру системы:

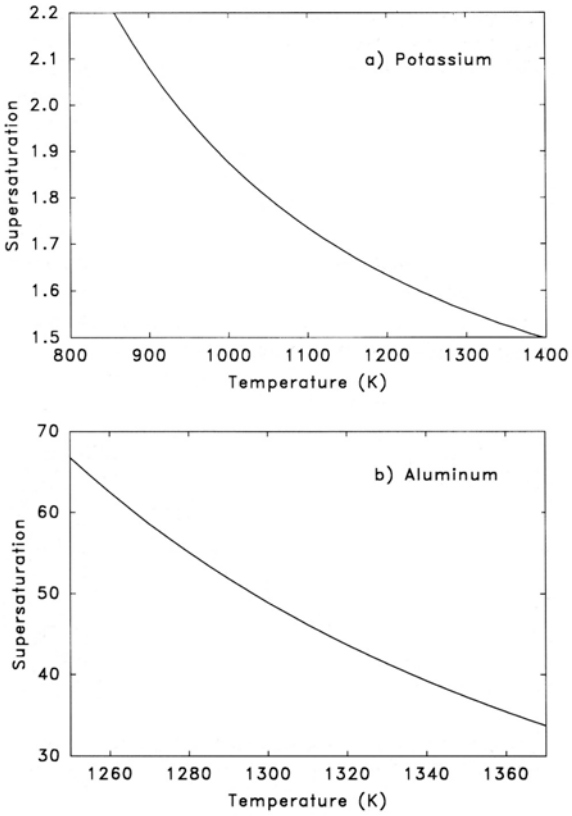
$$P_e = P_0 \, \mathrm{e}^{L(0)/RT}$$

где $L(0)$ – удельная скрытая теплота при 0^0К, P_0 – константа, и R – универсальная газовая постоянная.

Скорость гомогенного зародышеобразования J, определяемая как число образовавшихся кластеров в единице объема в единицу времени может быть выражена уравнением:

$$J = K \, \mathrm{e}^{-E(n^*)/k_B T}$$

Фактор К включает как коэффициент эффективности столкновений молекул пара с кластерами размера n^*, так и величину отклонения распределения кластеров по размерам от равновесного. Критическое пересыщение S_c может быть определено как пересыщение, при котором скорость гомогенного зародышеобразования J равна единице. Используя макроскопические значения поверхностного натяжения, плотности и равновесного давления при J=1, можно оценить величину критического пересыщения S_c. На рис. приведены температурные зависимости критического пересыщения для некоторых металлов. Таким образом, при низких температурах значения критического пересыщения достаточно высоки, а критический размер зародыша, напротив, мал.



Зависимость критического перенасыщения *Sc* от температуры для пара калия и алюминия

Анализируя сделанные допущения, можно заключить, что представленная теория не применима в области высоких пересыщений. В последнем случае изменение состояния газа в точке зародышеобразования происходит намного быстрее, чем необходимо для установления локального метастабильного равновесия. Кроме того, при очень высоком пересыщении кластеры могут включить менее десятка атомов, вследствие чего представляется неразумным использовать макроскопические величины поверхностного натяжения и плотности в отношении таких зародышей. Другая проблема состоит в использовании капиллярного приближения к кристаллическим кластерам, хотя, в принципе, в этом случае величины поверхностного натяжения при соответствующих температурах, как правило, неизвестны.

Несмотря на кажущуюся простоту и описанные выше недостатки, классическая теория зародышеобразования, разработанная уже свыше полувека назад, с успехом используется и сейчас для описания процессов формирования нанокластеров из газовой атмосферы. С некоторыми допущениями она может быть использована и используется для описания процессов кристаллизации из растворов.

Методы синтеза кластеров.

Одним из основных методов синтеза кластеров является конденсация из газовой фазы. Этот подход требует создания пересыщенного пара с последующим осаждением. Пар из атомов или молекул может быть сформирован различными методами, включая термическое испарение, ионное, плазменное или магнетронное распыление, лазерная абляция, испарение взрывом и т.д. Для создания пара с высоким давлением нередко используют обычное термическое испарение вещества.

Этот способ применим не только для получения кластеров металлов, но и различных бинарных или даже тройных систем. В этом случае проводят одновременное испарение металлов и неметаллов, которые затем взаимодействуют в газовом потоке. Так, метод термического испарения был с успехом применен для получения кластеров практически всех металлов и неметаллов с температурой кипения менее 1800K, различных оксидов, галогенидов, халькогенидов (например, PbS, PbSe, PbTe, GaAs, GaP, PbSb и др.). Для получения кластеров веществ с высокой температурой кипения используют метод лазерного или плазменного испарения. В этом случае в качестве источника энергии нагрева выступает сфокусированное лазерное излучение или плазменный пучок, что позволяет поднять температуру до 3000-5000K и перевести практически любое вещество в парообразное состояние.

Для создания повышенного пересыщения пара и последующей конденсации, как правило, используют быстрое охлаждение, которое достигается путем резкого расширения пара. Наиболее простой метод синтеза кластеров состоит в продуве пара какого-либо вещества в смеси с инертным газом (обычно гелий или аргон) через форсунку или сопло, при этом охлаждение газа осуществляется в результате обычного адиабатического процесса. В ряде случаев требуется очень высокая скорость прохождения газа через сопло, которая может значительно превышать скорость звука. При этом обычный поток газа переходит в т.н. непрерывный поток, в котором молекулы или атомы продолжают двигаться параллельно плоскости сопла практически без столкновений.

Уменьшение диаметра сопла ведет к уменьшению времени перехода от обычного потока к непрерывному и формированию кластеров меньшего размера.

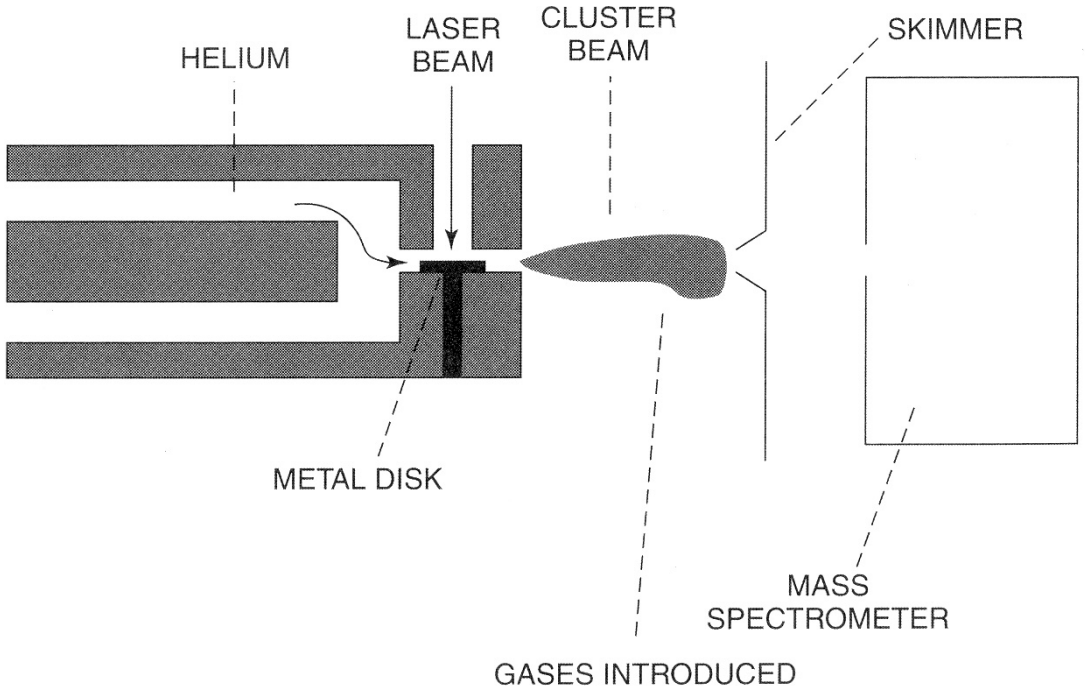


Схема установки для получения нанокластеров.

При этом, уменьшение диаметра сопла оказывает большее влияние на степень пересыщения пара, чем увеличение разницы в давлениях газа до и после сопла. Время прохождения молекул газа

через сопло варьируется от сотен до долей микросекунд, причем в течение этого промежутка времени температура падает на ~100 К, что соответствует скорости охлаждения 10^6–10^9К/с. Варьируя параметры процесса (температуру, давление, диаметр и форму сопла, скорость истечения) можно получать кластеры в очень широком диапазоне размеров: от единиц до миллионов атомов.

К сожалению, все описанные методы синтеза позволяют получать кластеры только с широким распределением по размерам. В лучших случаях ширина распределения составляет сотни процентов. Для получения монодисперсных фракций, необходимо проводить дополнительную сепарацию частиц на масс-спектрометре. Кроме того, необходимо отметить, что масс спектроскопия является, пожалуй, единственным методом, который позволяет с высокой точностью измерить массу кластеров и “подсчитать” в них число атомов или молекул.

Для исследования кластеров другими методами часто требуется осадить их на какую-либо подложку. В этом случае поток кластеров направляется на тщательно отполированную (как правило, с шероховатостью не более 1-2 нм) подложку. В качестве подложек обычно используют монокристаллический кремний или графит, поверхность которых можно довести до атомно-гладкого состояния. При нанесении кластеров на подложку необходимо учитывать их очень высокую диффузную подвижность, которая приводит к агрегации отдельных кластеров в крупные частицы. В виду этого приходится сильно понижать число кластеров на единице поверхности. Как правило, для получения устойчивой системы степень заполнения поверхности подложки кластерами не должна превышать одного процента, что в свою очередь делает невозможным исследование таких систем многими физико-химическими методами из-за низкой концентрации исследуемого вещества. Но даже при такой невысокой степени заполнения поверхности стабильность систем во времени очень низка, и все измерения приходится выполнять практически *in situ*.

Чтобы предотвратить агрегацию кластеров приходится пользоваться дополнительными приемами, которые позволяют значительно понизить диффузию и стабилизировать систему. Один из таких подходов заключается в предварительном разгоне кластеров, которые при столкновении с подложкой “вмуровываются” в ее поверхность, т.е. кластеры находятся в своеобразных лунках, которые препятствуют их диффузии по поверхности подложки. Разгон кластеров проводят в ускорителе под действием электростатического поля, что требует предварительной ионизации кластеров для придания им электростатического заряда. Степень заполнения поверхности при бомбардировке удается увеличить до 3-5%, но во многих случаях этого оказывается недостаточным. Повышению степени заполнения препятствует неравномерный поток кластеров, который приводит к агрегации в процессе самой бомбардировке и получению так называемых островковых структур.

Для решения этой проблемы был предложен метод матричной изоляции, который состоит во “вмораживании” кластеров в инертную матрицу. Кластеры синтезируют из пересыщенного пара в потоке криптона или ксенона с последующим резким охлаждением пара, сопровождающимся его кристаллизацией. Таким образом, кластеры оказываются внутри кристаллической матрицы из

твердого Kr или Xe, что и предотвращает их агрегирование. Степень заполнения пространства кластерами может достигать 50% и в таком состоянии система может существовать сколь угодно долго, если, конечно, поддерживать необходимую температуру для предотвращения испарения матрицы.

Описанные здесь методы синтеза кластеров дают лишь общее представление о способах их получения. Существует и множество других способов синтеза кластеров (в том числе и непосредственно в матрицах), однако, все эти методы направлены на получение кластеров не в чистом виде, а в оболочке или в матрице, либо кластеры не являются основными продуктами синтеза.

Физико-химические свойства кластеров.

Изучение физических и химических свойств кластеров представляет особый интерес в связи с возможностью исследования перехода от свободных атомов и молекул к объемным конденсированным системам. Кластеры, будучи переходным звеном такой эволюции, являются уникальными объектами исследования и могут дать ключ к пониманию природы разнообразных процессов, включая зародышеобразование, растворение, катализ, адсорбцию, фазовые переходы и т.д. Систематические исследования свойств кластеров были начаты в восьмидесятых годах прошлого века. Синтез кластеров проводили методом свободного реактивного расширения, после чего кластеры разделяли на фракции, используя масс-спектрометры. Ученым тогда показался необычным тот факт, что свойства кластеров сильно отличаются от свойств объемных соединений того же состава. Это было неудивительно для самых мелких кластеров, электронная и атомная структура которых кардинально отличалась от структуры вещества в объемном состоянии. Однако, даже достаточно крупные кластеры, имеющие структуру, подобную объемному веществу, могли иметь отличные от него свойства. Другим неожиданным фактом стало обнаружение того, что далеко не все кластеры одинаково устойчивы. Анализ распределения частиц по размерам показал, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим т.н. “магическим” числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами, содержащими другое число атомов.

Как уже отмечалось, самой важной отличительной особенностью наносистем является проявление в них эффектов размерного квантования. С классической точки зрения, по мере уменьшения размеров частиц в системе должно происходить лишь увеличение удельной поверхности, в то время как свойства объемной фазы остаются неизменными. При этом влияние размеров частиц на термодинамику системы учитывается введением в выражение для свободной энергии дополнительного члена $\sigma \mathrm{d}S$, где S - величина поверхности, σ - коэффициент поверхностного натяжения.

Для модели жидкой капли, объем V и поверхность S кластера, содержащего n атомов, может быть выражена соотношениями:

$$V = \frac{4}{3}\pi R_0^3 n\,,\ S = 4\pi R_0^2 n^{2/3}$$

где R_0 - радиус одной молекулы или атома. Согласно уравнению Томпсона, по мере уменьшения размеров частиц происходит увеличение равновесного давления пара и растворимости, изменяются температуры плавления и других фазовых переходов. В то же время, ряд экстенсивных характеристик системы, связанных с протеканием процессов на поверхности (предельная адсорбция, каталитическая активность и т.д.) пропорциональны удельной поверхности.

Магические числа

Как показывают результаты исследований, в подавляющем большинстве случаев формирование ядра кластера происходит в соответствии с концепцией плотнейшей шаровой упаковки атомов (ПШУ), когда каждый атом имеет 12 соседей. Для ГЦК решетки число атомов в плотноупакованном ядре, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника составляет

$$N = \frac{1}{3}(10n^3 + 15n^2 + 11n + 3)$$

где n – число слоев вокруг центрального атома, а число атомов на поверхности

$$N_S = 10n^2 + 20n + 12 .$$

В табл. представлены значения общего числа атомов, число атомов на поверхности и доли поверхностных атомов в зависимости от величины n. В той же таблице приведен диаметр каждой частицы, вычисленный как $(2n–1)d$, где d расстояние между центрами соседних атомов ($d = a/\sqrt{2}$, где a – параметр решетки).

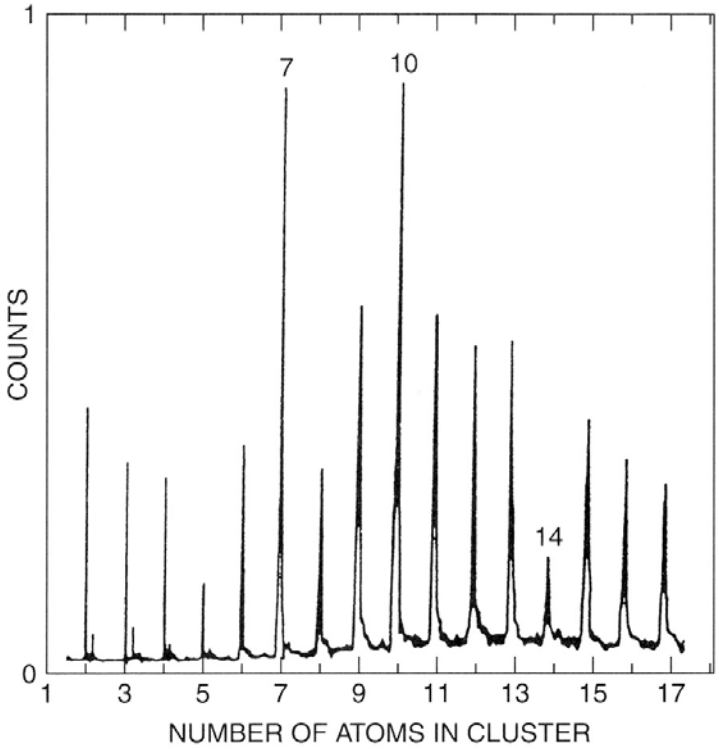
Таким образом, минимальное плотноупакованное ядро содержит 13 атомов, включая 1 центральный атом и 12 атомов первого внешнего слоя. Следующее ядро содержит 55 атомов. В результате получается набор чисел с N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869 и т.д., которые получили название структурных “магических” чисел. Именно такое число атомов содержат стабильные ядра кластеров, являющиеся энергетически более выгодными по сравнению с кластерами, содержащими иное число числом атомов. Это подтверждается как результатами моделирования, так и экспериментальными данными. Проведя подобные расчеты для ГПУ решетки, можно получить аналогичный набор структурных “магических” чисел: 1, 13, 57, 153, 321, 581 и т.д.

Тем не менее, даже кластеры с магическим числом атомов, например такие как Au_{55} и Pt_{55}, очень активно подвергаются агрегации. Они могут быть стабилизированы путем защиты поверхности с помощью дополнительных атомных групп или лигандов. В этом случае также наиболее устойчивы кластеры, имеющие определенное “магическое” число атомов. Тенденция формирования “магических” кластеров хорошо прослеживается на примере металлических кластеров: синтезированы соединения с Au, Rh, Pt и Pd., содержащие весь ряд магических чисел от 13 атомов металла (например, $[Au_{13}(diphos)_6](NO_3)_4$) до 2057 атомов (например, $Pd_{2057}(phen)_{84}O_{\sim 1600}$).

Table 2.1. Number of atoms (structural magic numbers) in rare gas or metallic nanoparticles with face-centered cubic close-packed structure[a]

Shell Number	Diameter	Number of FCC Nanoparticle Atoms		
		Total	On Surface	% Surface
1	1*d*	1	1	100
2	3*d*	13	12	92.3
3	5*d*	55	42	76.4
4	7*d*	147	92	62.6
5	9*d*	309	162	52.4
6	11*d*	561	252	44.9
7	13*d*	923	362	39.2
8	15*d*	1415	492	34.8
9	17*d*	2057	642	31.2
10	19*d*	2869	812	28.3
11	21*d*	3871	1002	25.9
12	23*d*	5083	1212	23.8
25	49*d*	4.90×10^4	5.76×10^3	11.7
50	99*d*	4.04×10^5	2.40×10^4	5.9
75	149*d*	1.38×10^6	5.48×10^4	4.0
100	199*d*	3.28×10^6	9.80×10^4	3.0

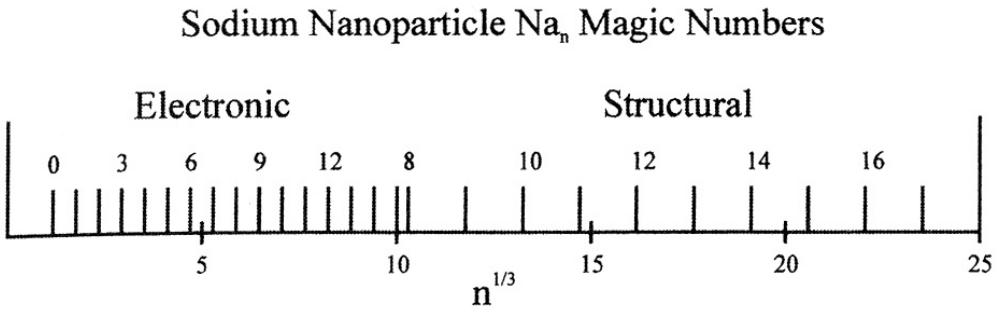
[a]The diameters *d* in nanometers for some representative FCC atoms are Al 0.286, Ar 0.376, Au 0.288, Cu 0.256, Fe 0.248, Kr 0.400, Pb 0.350, and Pd 0.275.



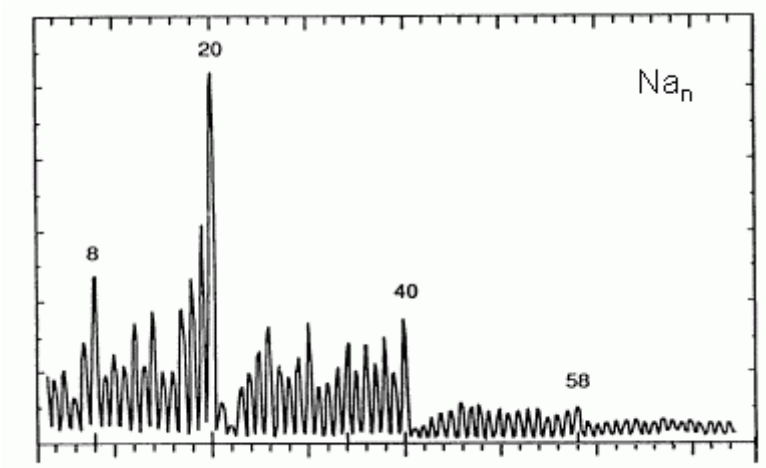
Масс-спектр нанокластеров свинца.

Однако, как показали исследования, в ходе синтеза нередко формируются стабильные кластеры с числом металлических атомов, отличным от структурных “магических” чисел (рис. 4).

Моделирование показало, что эти числа соответствуют кластерам с наиболее устойчивой электронной конфигурацией, в связи с чем, такие числа получили название электронных “магических” чисел. Примечательно, что для малых частиц кластеров наиболее устойчива энергетическая конфигурация с электронными “магическими ” числами, а при увеличении размера более стабильными оказываются кластеры со структурными “магическими” числами. Так, например, для кластеров натрия Na_N пятнадцать первых магических чисел с N = 3, 9, 20, 36, 61, …, 1220 (n = 15) являются электронными, а следующие числа, начиная с N = 1415 (n = 8), структурными. На рис. 5 показаны наиболее устойчивые кластеры натрия в зависимости от кубического корня из числа атомов в кластере по результатам масс-спектрометрических исследований. Видно, что в обоих наборах магических чисел интервал между линиями одинаков, причем интервал между структурными числами примерно в 2,6 раза больше по сравнению с электронными.



Магические числа наночастиц натрия Na_n



Размер кластера, атомов

Электронные магические числа на примере нанокластеров натрия.

Теоретическая модель кластера

Необходимость описания свойств кластеров и объяснения существования электронных “магических” чисел потребовало создания теоретической модели структуры кластеров. Для этого

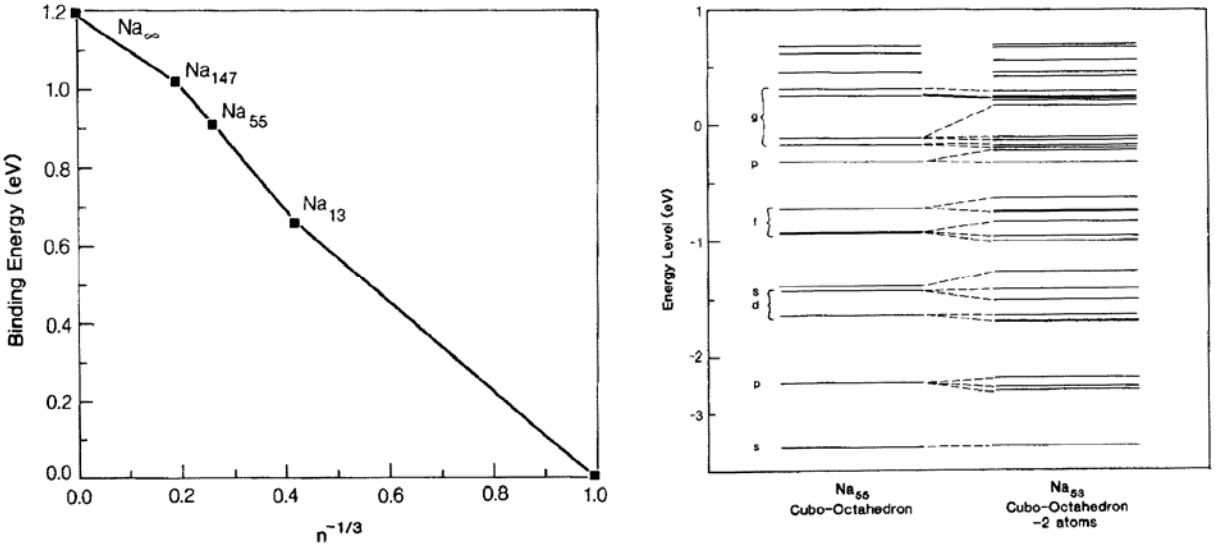
была предложена т.н. модель желе (jellium model), которая рассматривает кластер как один большой атом. При этом кластер разделяется на две квазинезависимые подсистемы: систему валентных электронов и систему положительных ионов. Считается, что положительный заряд равномерно распределен по сфере диаметром, равным размеру кластера. Обобществленные валентные электроны движутся в поле, создаваемом всеми ионами кластера. Для описания взаимодействия электронов с положительным однородно распределенным сферическим зарядом предполагается, что они находятся в обычной сферически-симметричной потенциальной яме. Как следствие, для определения энергетических уровней электронов можно использовать уравнение Шредингера точно так, как это делается для атома водорода.

В рамках такой модели обобществленные электроны находятся в центральносимметричном поле, в котором, следуя квантовой механике, энергетическое состояние частицы, так же как и в индивидуальном атоме, характеризуется тремя квантовыми числами: nr , l, m. Только здесь главное квантовое число атома n обычно заменяется радиальным квантовыме числом nr , которое связано с первым соотношением n = nr + l. Электроны с одинаковыми значениями nr и l имеют одинаковые энергии и образуют оболочку (или подоболочку). В случае, когда число атомов в кластере N соответствует заполнению очередной электронной оболочки, энергия связи системы увеличивается, подобно потенциалу ионизации в атомах с замкнутыми оболочками. Однако порядок следования уровней в металлических кластерах существенно иной, чем в атомах. Основное отличие потенциала, в котором движутся электроны в кластере, состоит в том, что диаметр "ядра" R (положительного кора) металлического кластера сравним с общим размером кластера. Кроме того, отсутствует сингулярность потенциала 1/r в начале координат, то есть обращение его в бесконечность при r 0. В силу этого более выгодными становятся уровни энергии электронов с большими орбитальными моментами l и порядок следования оболочек ближе к заполнению энергетических уровней в ядрах. При этом размеры электронного облака могут существенно превышать размеры ионного кора, что особенно заметно для металлических кластеров с небольшими значениями N. Таким образом, металлические кластеры обладают электронной шубой, которая экранирует кластер от внешних воздействий. Именно поэтому делокализованные электроны, образующие оболочки, и определяют свойства металлических кластеров как квантовой системы.

Вообще говоря, электроны, помещенные в подобную потенциальную яму, не свободны, а взаимодействуют друг с другом. Поэтому средний потенциал, действующий на отдельный электрон, отличается от потенциала, создаваемого только положительным ядром. Учет межэлектронного взаимодействия приводит к изменению электронного спектра, однако, как и в случае атомов, энергии одночастичных состояний приближенно можно характеризовать теми же квантовыми числами, если сферичность кластера остается достаточно высокой.

В рамках модели «желе» были проведены многочисленные расчеты электронной структуры металлических кластеров, в том числе и с учетом взаимодействия между валентными электронами.

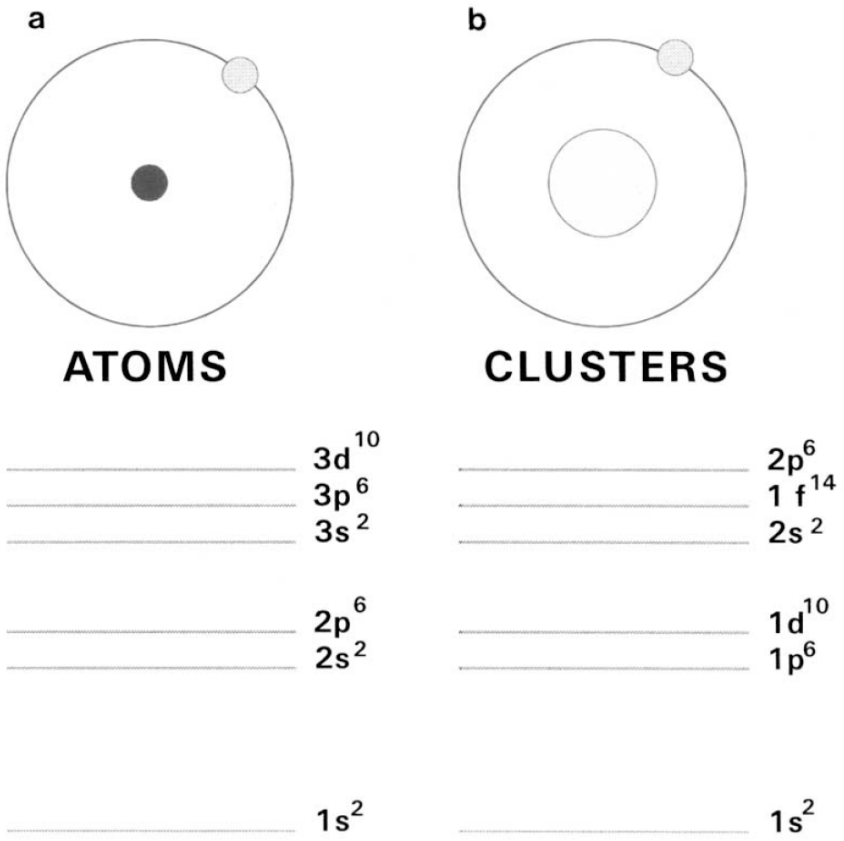
Они впервые позволили объяснить факт наибольшей устойчивости кластеров щелочных металлов с магическими числами атомов, при которых энергия связи кластера возрастает. Эти магические числа, равные N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, _ , соответствуют заполнению ядерных электронных оболочек : 1s 2, 1p6, 1d 10, 2s 2, 1f 14, 2p6, 1g18, 2d 10, 1h22, _, где числа 1, 2, _ обозначают радиальное квантовое число nr , буквы s, p, d, f, g, h, _ соответствуют орбитальным числам l = 0, 1, 2, 3, 4, 5_, а числа над буквами показывают возможное число электронов в оболочке. При этом оказалось, что основные свойства металлических кластеров удовлетворительно описываются сферической моделью ионного остова, хотя форма многих из них и отличается от формы заряженного шара.



а) зависимость энергии связи кластеров натрия от числа составляющих ихатомов в кластере; б) структура уровне в высокосимметричном кластере, состоящем из 55 атомов, в сравнении с низкосимметричным кластером из 53 атомов.

Конечно, подобный подход не лишен недостатков с точки зрения чисто микроскопической теории, так как помимо сделанных ранее оправданных приближений многие вычисления содержат эмпирические параметры, такие как, например, среднее расстояние между атомами в металлическом кластере. Важным этапом в теоретическом исследовании является также исходный выбор конфигурации равновесного основного состояния системы частиц. Характер взаимного расположения атомов должен существенно изменять энергию электронной системы, и при этом решетка кластера конечного размера может иметь структуру, отличную от структуры объемного материала, поскольку роль приповерхностного слоя значительно выше. К тому же возникновение электронных оболочек и распределение электронной плотности могут влиять на ионную плотность и перераспределять ее.

В рамках модели «желе» вводят более сложное сглаженное распределение плотности положительного заряда и затем варьируют параметры этой функции, чтобы найти такую, при которой достигается минимум полной энергии кластера.



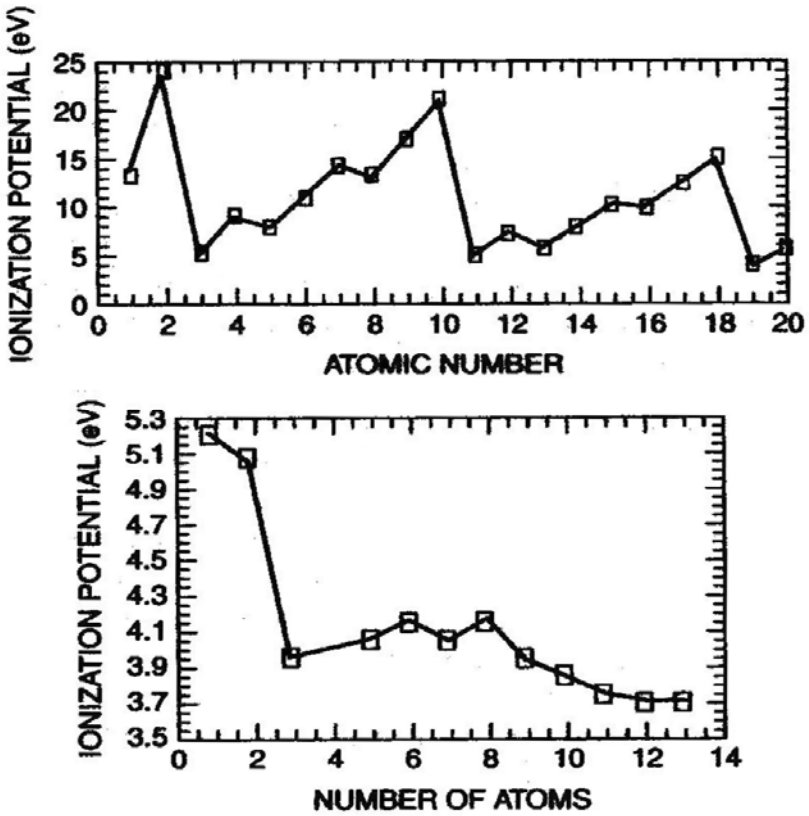
Электронные уровни водородоподобного атома и кластера в рамках модели желе.

В предельном случае рассматривается так называемая оптимизированная модель «желе», в которой эта функция вообще не задается, а подбирается в соответствии с плотностью электронов при условии абсолютного минимума полной энергии. Для достижения этого условия оказалось необходимым, чтобы в каждой точке кластера электронная и ионная плотности были в точности одинаковы. Интересно отметить, что при этом прямое электростатическое взаимодействие между электронами полностью компенсируется электростатическим взаимодействием с положительным зарядом. Единственной силой, которая удерживает подобный кластер, является обменное взаимодействие между электронами. Такая модель, описывающая как бы идеальное желе положительно заряженного кора, дает нижние границы в определении энергетической структуры металлических кластеров. Она определила исключительно важную роль обменного взаимодействия между обобществленными электронами в стабильности кластеров, хотя не может претендовать на полное описание реальной кластерной системы.

На рис. ниже приведены результаты некоторых вычислений в рамках модели «желе» и экспериментальные данные для полной энергии и одноэлектронных потенциалов ионизации кластеров Na .

Необходимо отметить, что помимо стабильных кластеров с “магическим” числом атомов неизбежно формируются и промежуточные кластеры с другим числом атомов. Но существование энергетически более выгодных “магических” кластеров объясняет немонотонную зависимость

свойств нанокластеров от их размера. При переходе от кластеров к наночастицам такая немонотонность становится уже не столь заметной.



а) зависимость энергии ионизации отдельных атомов от атомного номера,

б) зависимость энергии ионизации кластеров натрия от числа атомов в кластере.

С другой стороны, многие свойства материалов (магнитные, оптические, электрические и т.д.) являются следствием коллективных взаимодействий в твердом теле и не могут сохраняться при переходе от объемного материала к наночастице. В этом случае свойства вещества нельзя объяснить только увеличением удельной поверхности и ростом числа поверхностных атомов без учета квантоворазмерных эффектов. Примерами могут служить:

- образование квантовых точек, когда размеры частиц полупроводника становятся соизмеримы с Де-Бройлевской длиной волны электрона;

- изменение ширины запрещенной зоны за счет локализации экситонов;

- переход ферромагнитных материалов в суперпарамагнитное состояние. Однако размерный эффект проявляется даже в таких свойствах вещества, как его каталитическая активность или реакционная способность, где активность обычно считается пропорциональной удельной поверхности: с уменьшением размера частиц может наблюдаться как резкое увеличение, так и уменьшение удельной активности, т.е. активности, отнесенной к одному атому металла. Этот эффект, как правило, особенно сильн7о проявляется у нанокластеров, т.е. частиц с размерами менее 5 нм. Многие другие свойства вещества так же претерпевают наибольшие изменения при уменьшении

размеров частиц ниже 5-10 нм. Кроме того, для нанокластеров наблюдается немонотонная зависимость их свойств от величины кластера, т.е. числа содержащихся в нем атомов.

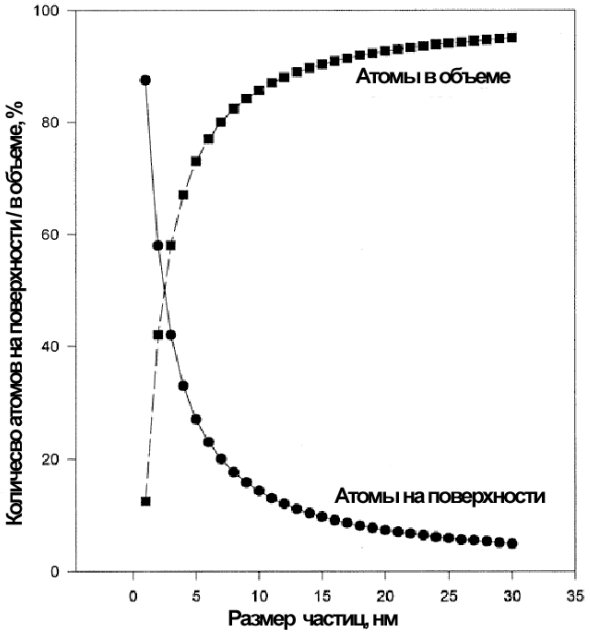
Наличие у нанокластеров таких уникальных свойств, по-видимому, связано с ограниченным числом составляющих их атомов. Детальные исследования электропроводности, теплоемкости и магнитной восприимчивости для кластеров Au и Pd показали существенное отличие их характеристик от характеристик массивного металла. Исследование электропроводности с помощью туннельной микроскопии позволило установить, что атомные орбитали металла, составляющие ядро кластера, не делокализованы в отличие от орбиталей тех же металлов в массивном образце, а формируют дискретные энергетические уровни, отличные от молекулярных орбиталей. При переходе от объемного металла к нанокластерам, а затем к молекулам и одиночным атомам наблюдается переход от делокализованных s- и d-электронов, формирующих зону проводимости, к локализованным электронам, формирующим дискретные уровни в кластере, и затем к молекулярным и атомным орбиталям. Появление дискретных электронных полос в кластерах металлов приводит к появлению одноэлектронных переходов, характерных для одиночных атомов.

Очень интересные квантоворазмерные эффекты наблюдались и при изучении магнитной восприимчивости и теплоемкости нанокластеров. Так, исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что восприимчивость кластера Pd_{2057} не зависит от температуры так же, как и для объемного образца палладия (абсолютные значения восприимчивости для кластера значительно ниже, чем для массивного Pd), т.е. с точки зрения магнитных эффектов такой кластер является парамагнетиком Паули и подобен объемному металлу. Уменьшение размера кластера до Pd_{1415} и Pd_{561} приводит к росту магнитной восприимчивости в области низких температур, что хорошо согласуется с результатами квантовомеханических расчетов и связано с уменьшением плотности состояний вблизи уровня Ферми. В то же время увеличение размера кластера приводит к росту значения удельной магнитной восприимчивости, которое становится равным значению для объемного металла при размере частиц около 30 нм. При исследовании теплопроводности нанокластеров было показано, что она имеет квадратичную или более сложную зависимость от температуры, в то время как для объемного материала и более крупных наночастиц эта зависимость линейна. Квадратичная зависимость характерна для аморфных тел, в случае же наносистем ее связывают с туннельными эффектами.

Это лишь несколько примеров специфических свойств наночастиц, образованных малым числом атомов. Как правило, все эти явления удовлетворительно описываются с использованием подходов квантовой механики, что возможно сделать только благодаря малому числу атомов, формирующих нанокластер. Однако многие фундаментальные свойства вещества в нанокристаллическом состоянии отличны от свойств массивных материалов в достаточно широком диапазоне размеров, вплоть до сотен нанометров. В этом случае возможно использование как статистических, так и термодинамических подходов, учитывающих избыточную поверхностную энергию.

Благодаря наличию у наночастиц и наноструктур многих уникальных физико-химических свойств, большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. В последнее время особое внимание уделяется магнитным и полупроводниковым наноматериалам, причем интерес к ним постоянно возрастает. Это связано с огромной практической значимостью этих классов материалов для развития информационных технологий. Так, суперпарамагнитные материалы на основе нанокристаллических переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) находят применение в устройствах памяти со сверхвысокой плотностью записи информации, наноматериалы на основе полупроводников (например, $A^{II}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$) обладают уникальными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для активных элементов лазеров с перестраиваемой длиной волны, элементов нелинейной оптики и устройств наноэлектроники.

Значение величины удельной поверхности частиц резко возрастает по мере приближения их размера к атомарному, что связано со значительным увеличением числа атомов, составляющих поверхность частиц.



Отношение числа атомов, составляющих объем и поверхность сферических частиц, в зависимости от размера последних

Наноструктуры

Классификация наноструктур

Обычно различают два типа наночастиц: частицы упорядоченного строения размером 1-5 нм, содержащие до 1000 атомов и называемые кластерами или нанокристаллами, и собственно наночастицы с диаметром 5-100 нм, состоящие из 10^3-10^6 атомов. Однако последнее определение справедливо лишь для изотропных (сферических) наночастиц. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо большее число атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговое значение, однако их свойства остаются характерными для нанокристаллического состояния. Различия в линейных размерах наночастиц делают целесообразным подразделять их на одно-, дву- и трехмерные (соответственно 1D, 2D и 3D наночастицы). В последнее время считают более корректным различать геометрическую и физическую размерность наночастиц. Необходимо отметить, что если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического выступает не ее линейный размер, а размер структурного элемента. В таком случае частицы называют наноструктурами, а их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. В зависимости от того, какую преимущественную анизотропию имеют структурные элементы наноструктур, их так же подразделяют на одно-, дву- и трех- (нуль)мерные.

Нульмерные наноструктуры.

К нульмерным наноструктурам относят квантовые точки и нанокластеры, методы получения и свойства которых рассмотрены в предыдущей главе. Однако, так как квантовая точка является лишь модельным объектом, а непосредственное исследование одиночной изолированной структуры весьма сложно даже на современном этапе развития методов сканирующей зондовой микроскопии, наибольшее количество работ относится к массивам квантовых точек или нанокомпозитам на их основе, то есть не является нульмерным объектом. В связи с этим рассмотрение свойств квантовых точек возможно лишь в теоретических работах, или в комбинации с окружающей средой. Поэтому в книге мы сознательно опускаем эту главу, оставляя без внимания нанокластеры в газовой фазе, а изложение моделей выносим в отдельную часть посвященную свойствам наноструктур или методам их получения .

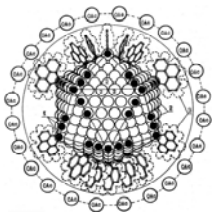
Одномерные наноструктуры.

Одномерными принято называть наноструктуры, размер которых в одном направлении значительно превосходит размеры в двух других, причем последние находятся в “нано” диапазоне (то есть менее 100 нм). В зависимости от соотношения геометрических размеров в различных направлениях можно выделить следующие типы одномерных наночастиц:

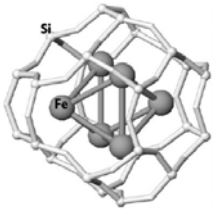
Наноструктуры

Нульмерные

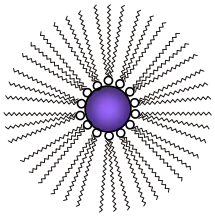
- Свободные кластеры
- Стабилизированные кластеры, квантовые точки



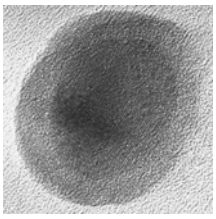
- Кластеры в матрице



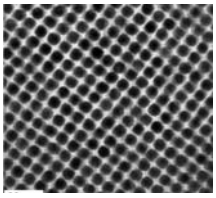
- Наночастицы в нанореакторах



- Наночастицы в оболочке

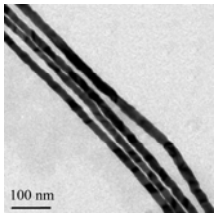


- Самоорганизованные наноструктуры

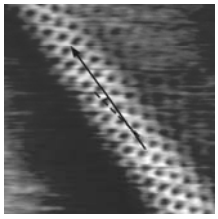


Одномерные

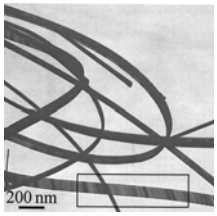
- Нанонити



- Нанотрубки



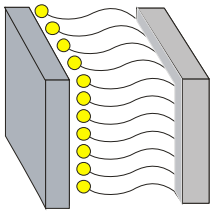
- Наноленты



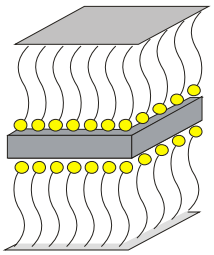
- Наностержни

Двумерные

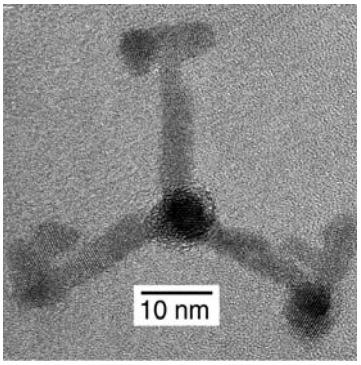
- Тонкие пленки
- Гетероструктуры
- Пленки Ленгмюра-Блоджетт



- Самособирающиеся слои



Сложные



$L_c >> L_a \approx L_b$: размер в одном из направлений значительно (более чем на порядок) превосходит размер в двух других, частицу можно условно считать цилиндрической с высотой, значительно превосходящей диаметр. Такого рода частицы называют “нитевидными” наночастицами или нанонитями (nanowires). К нитевидным наноструктурам нередко относят и вискеры – нитевидные кристаллы с толщиной от 30 нм до 10 микрон и соотношением длины к толщине > 1000.

$L_c > L_a \approx L_b$: длина наночастицы превышает диаметр не более чем на один порядок, частицы схожи с цилиндрами, незначительно вытянутыми вдоль оси. В литературе такие объекты называют “наностержнями” (nanorods).

$L_c >> L_a > L_b$: в случае, когда различием в длинах вдоль осей, перпендикулярных оси *c* пренебречь нельзя, вводят термин “наноленты” (nanobelts).

Помимо вышеперечисленных типов одномерных наноструктур, существует целый класс тубулярных наносистем (или нанотрубок), которые представляют собой полые, цилиндрические образования с крайне малой (до одного атомного слоя) толщиной стенок. Ввиду существенного отличия структуры, свойств и способов получения нанотрубок от объемных одномерных наноструктур.

Материалы одномерных наноструктур.

Круг веществ, способных образовывать одномерные наноструктуры, очень широк. Нанонити способны формировать простые вещества (C, Si, Ge, Sb, Se, Au, Ag, Fe, Ni, Cu и другие), бинарные соединения, например, оксиды (MgO, Al_2O_3, Ga_2O_3, SnO_2, SiO_2, TiO_2, ZnO и др.), нитриды (BN, AlN, InN, GaN, Si_3N_4), карбиды (SiC, TiC, карбиды Al и B), халькогениды (ZnS, ZnSe, PbS, CdTe), и более сложные соединения, такие как манганиты ($Ba_6Mn_{24}O_{48}$) сверхпроводящие купраты ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$) белковые молекулы (Bacillus sphaericus CCM2177), РНК и т.д. В соответствии с этим, можно сделать вывод, что, в зависимости от природы материала, можно синтезировать широкий круг одномерных наноструктур с различными свойствами (оптическими, магнитными, механическими или биологическими).

Формирование одномерных наноструктур

Поскольку форма нанонити не является термодинамически стабильной у большинства химических соединений, для роста наночастиц только в одном (или преимущественно одном) направлении требуется соблюдение ряда условий, позволяющих либо подобрать условия эксперимента, при которых формирование 1D-наночастиц становится термодинамически выгодным, либо пространственно ограничить рост частицы, либо обеспечить высокую локальность подачи прекурсора. При этом во избежание неконтролируемого фазообразования, любой из этих подходов должен включать жесткий контроль условий кристаллизации в процессе формирования структуры. Например, при очень быстрой подаче прекурсора в процессе синтеза по механизму «пар-жидкость-кристалл» происходит нуклеация малых кластеров, с последующим ростом и формированием крупных частиц, преимущественно сферической формы. Существует несколько методов синтеза одномерных наноструктур, различающихся принципами контроля роста частиц. Во-первых, в

качестве материала одномерной наночастицы можно подобрать фазу с сильно выраженной кристаллографической анизотропией. В таком случае направленный рост обуславливается самой структурой материала.

В случае отсутствия у материала кристаллографической анизотропии направленность роста можно обеспечить путем введения в реакционную среду вещества, блокирующего (точнее, тормозящего) рост определенных граней кристалла, что также приводит к формированию одномерных наночастиц. При этом подбор задающего структуру агента осуществляется исходя из простейших соображений геометрии: эффективная площадь, занимаемая молекулой ПАВ должна соответствовать расстояниям между координируемыми атомами грани кристалла. В обоих рассмотренных методах рост нанонитей ***термодинамически обусловлен*** самой структурой материала или искусственным формированием условий роста одномерных наночастиц.

Во-вторых, одномерный рост частиц может быть обеспечен благодаря выбору механизма формирования твердой фазы. Так, одним из наиболее известных и получивших широкое практическое распространение методов получения одномерных кристаллов (вискеров), является рост по механизму «пар-жидкость-кристалл». Формирование вискера происходит с участием жидкой фазы (расплава), находящегося в виде капли на одном из концов растущего кристалла. Прекурсор переходит из газовой фазы в жидкость и кристаллизуется на конце формируемой нити. При этом жидкая фаза должна растворять вещество, находящееся в газовой фазе и не захватываться в процессе формирования твердой фазы. Само вещество носит роль катализатора процесса роста, так как при формировании нанонити оно не расходуется. Помимо роста кристаллов по механизму ПЖК существует множество аналогичных методов формирования одномерных наночастиц, так или иначе связанных с локальной подачей прекурсора.

В-третьих, рост одномерной наночастицы может быть задан путем подбора шаблона или темплата, который будет не только ограничивать, но и вообще исключать рост в направлениях, перпендикулярных длинной оси. В качестве таких темплатов могут выступать как самоорганизующиеся в растворах мицеллообразующие системы (синтез во многом схож с ростом кристаллов в присутствии структурно-определяющих агентов), так и твердотельные матрицы с системой одномерных полостей (твердофазные нанореакторы). Таким образом формирование одномерных наноструктур в этом случае обуславливается пространственными ограничениями роста.

И наконец, образование одномерных наночастиц может само по себе являться процессом самоорганизации нуль- или трехмерных наночастиц (кластеров) в цепочечные структуры.

Все многообразие предложенных в настоящее время способов получения одномерных наночастиц отнюдь не исчерпывается вышеперечисленными методами, однако в большинстве своем они основываются на одном из рассмотренных нами подходов. Следует отметить еще одну особенность, общую для подавляющего большинства методик: вследствие необходимости жесткого контроля за подачей прекурсора к растущей наночастице, почти все они основаны на общем принципе

формирования наноструктур “снизу-вверх” (bottom-up), т.е. образование частиц происходит путем сборки из более мелких элементов. Фактически единственным исключением из этого правила является “вытягивание” волокон (например, через фильеры), однако этот метод пока далек от реализации на наноуровне.

Тубулярные наноструктуры

Углеродные нанотрубки

С момента открытия углеродные нанотрубки (НТ) привлекают огромный интерес исследователей всего мира. Этот интерес связан не только с особым строением НТ, но и специфической электронной структурой и механическими свойствами, что наряду с нанометровыми размерами делает перспективным их возможное применение в качестве элементов НЭМС и наноэлектроники (логических элементов, устройств памяти, передачи данных, эмиттеров), армирующего наполнителя нанокомпозитов (упрочнение хрупких материалов и повышение твердости полимеров), зондов сканирующей зондовой микроскопии и др.

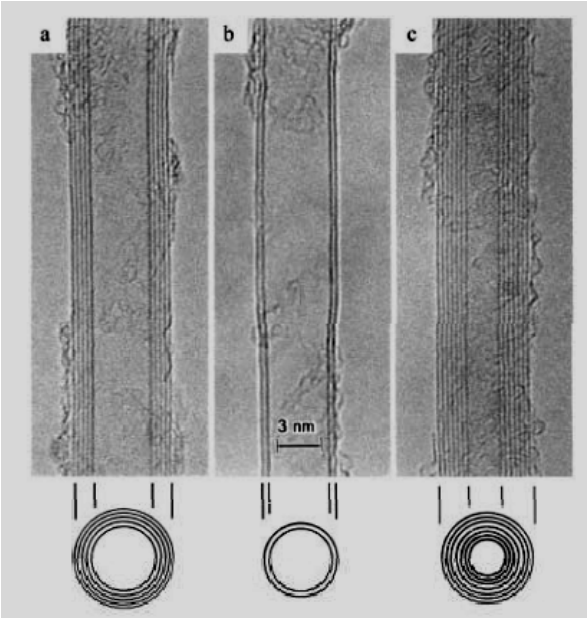
Особые свойства нанотрубок обусловлены как сходством нанотрубок с графитовым слоем, так и их тубулярной структурой. Кроме того, разнообразие свойств обеспечивается большим набором возможных сверток графитового слоя, возможностью варьирования диаметра, а так же создания как однослойных, так и многослойных нанотрубок и структур типа “свиток”. Интересным оказывается изменение типа проводимости в области “сшивки” нанотрубок с различной структурой. Кроме того, достаточно большой внутренний диаметр ($\geq$ 0,5 нм) позволяет направленно менять электронные свойства фуллеренов путем внедрения в них отдельных атомов или кластеров других элементов.

История углеродных нанотрубок

Технология получения углеродных волокон малого диаметра была разработана в 70-х годах прошлого столетия. Волокна диаметром менее 10 нм получали из газовой фазы, используя разложение углеводородов при высоких температурах. Однако полной систематизации методов получения и исследования углеродных волокон не проводилось вплоть до 1991 г., когда впервые были обнаружены многостенные углеродные нанотрубки.

Открытию нанотрубок предшествовало обнаружение фуллеренов. В августе 1985 г. группа исследователей в составе Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керл (Harold W. Kroto, Richard E. Smalley. Robert F. Curl) в процессе исследования кластеров, образующихся при испарении углерода методом масс-спектрометрии, обнаружила устойчивые 60-атомные образования, которые были приписаны новой высокосимметричной аллотропной модификации углерода названной фуллеренам. Зарегистрированный ими фуллерен C^{60} представлял собой почти сферический полый кластер, элементарными фрагментами которого являются 5- и 6-членные кольца атомов углерода, образующих усеченный икосаэдр (20-шестиугольников и 12 пятиугольников, “футбольный мяч”). Помимо 60-атомных фуллеренов было обнаружено большое количество фуллереноподобных структур, в

частности фуллерены C^{70} и другие. В 1996 г. Г. Крото, Р. Смолли и Р. Керл были удостоены Нобелевской премии по химии за открытие и синтез фуллеренов.



Микрофотографии МСНТ с различными диаметрами, хиральностью и числом оболочек (a) N = 5, d_0 = 67 Å; (b) N = 2, d_0 = 55 Å; (c) N = 7, di = 65 Å

В апреле 1991 года в процессе исследования продуктов, образованных дуговым испарением графита на катоде, методом электронной микроскопии высокого разрешения Сумио Ииджима (Sumio Iijima, NEC, Япония) помимо аморфной сажи обнаружил новые углеродные наноструктуры, представлявшие собой полые нанонити. Эти волокна получили название углеродных нанотрубок (а точнее – многостенных углеродных нанотрубок, МСНТ, поскольку именно они были обнаружены в 1991 г.). Интересно отметить, что практически в то же время (1992 г.) в свет вышла работа, опубликованная группой российских ученых, в которой также сообщалось об открытии многостенных углеродных нанотрубок.

Существенного успеха в поиске специфических аллотропных модификаций углерода удалось добиться в 1993 г., когда двумя независимыми исследовательскими группами – С. Ииджимой и Т. Ичихаши (S. Iijima, T. Ichihashi, NEC, Япония) и Д. Бетюном с сотрудниками (Donald S. Bethune, IBM, США), было объявлено об открытии одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ). Особая важность этого открытия заключалась в специфических свойствах трубок содержащих толькоодин графитовый слой. Схожесть углеродных нанотрубок с фуллеренами была доказана обнаружением фуллереноподобных полусфер на концах нанотрубок. Это позволило определить минимальный диаметр ОСНТ, равный диаметру фуллерена C^{60}.

Обнаружение одностенных углеродных нанотрубок породило целый ряд работ, направленный на моделирование и предсказание их электронных и механических свойств. Наиболее неожиданным из подобных предсказаний стало утверждение, о том, что углеродные нанотрубки могут выступать как в качестве полупроводника, так и проявлять металлическую проводимость в зависимости от вектора свертки графитового слоя (диаметра и хиральности ОСНТ). Предсказанное в 1992 г. изменение типа проводимости одностенных углеродных нанотрубок было экспериментально подтверждено лишь в 1998 г.

Помимо открытия одностенных нанотрубок в 1993 г. С. Ииджимой была опубликована еще одна основополагающая работа, посвященная внедрению различных соединений во внутренний канал нанотрубок. В этой работе МСНТ выступали в качестве “молекулярных контейнеров” для свинца.

Позднее эта идея была развита другими исследователями, разработавшими методы контролируемого заполнения нанотрубок самыми разнообразными кластерами и молекулярными соединениями.

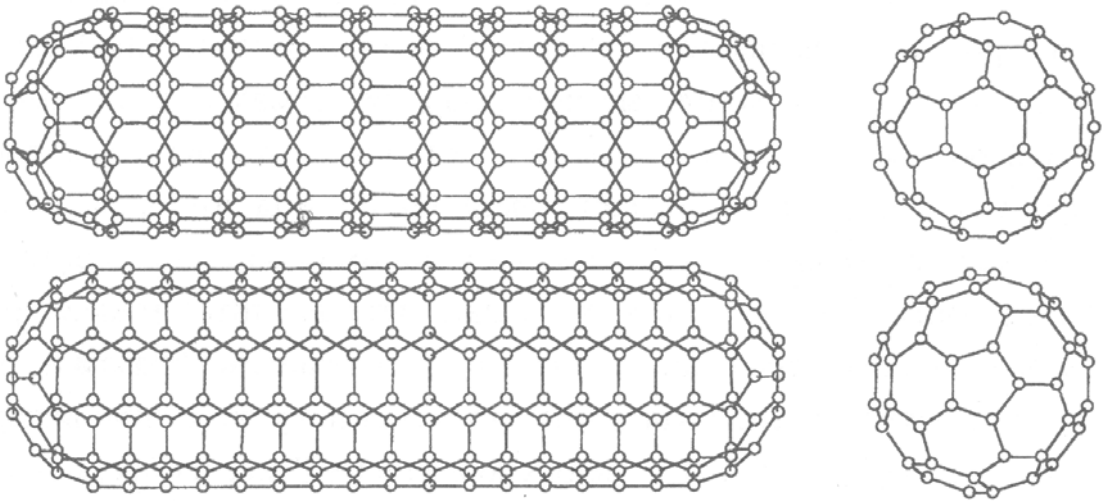
Несмотря на успехи в исследовании одно- и многостенных нанотрубок, одной из основных нерешенных проблем оставалось создание методов синтеза НТ с малым распределением по диаметру и заранее заданным типом свертки графитового слоя. В 1996 г. Р. Смолли с сотрудниками зафиксировали образование пучков однородных “креслообразных” ОСНТ при лазерном испарении графита. Это, в свою очередь позволило осуществить серию экспериментов по исследованию структурно-чувствительных электронных и механических свойств нанотрубок, что было невозможно ранее из-за неоднородности получаемого вещества.

Более поздние публикации рассматривают различные способы оптимизации синтеза нанотрубок, исследование их свойств и попытки создания наноустройств на их основе.

Структура углеродных нанотрубок.

Идеальную нанотрубку можно представить как свернутый в полый цилиндр графитовый лист. Подобная свертка графитовой плоскости не имеет ничего общего с механизмами роста нанотрубок и приводится лишь для пояснения их структуры. Как и в случае графита, каждый атом углерода связывается с тремя соседними атомами ковалентными связями в результате sp^2-гибридизации, углы между связями равны 120°, а перпендикулярно графитовой плоскости располагаются p_z-орбитали, участвующие в слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях. Кроме того, вследствие достаточно высокой кривизны графенового слоя связывание углеродных атомов необходимо рассматривать с учетом вклада sp^3-гибридизации орбиталей.

Длина одностенной углеродной нанотрубки может составлять до нескольких десятков микрометров при диаметре 1-4 нм. Каждый конец такого цилиндра обычно замкнут половиной фуллереноподобной сферы, содержащий пентагональные фрагменты. В силу этого минимальный диаметр ОСНТ, формируемых без внешнего пространственного ограничения, соответствует диаметру фуллерена C^{60},



Конфигурации ОСНТ с различным вектором свертки графитового слоя замкнутых полусферами C^{60} (a) зигзагообразная (9, 0), (b) креслообразная (5, 5).

замыкающего концы нанотрубки. Для таких нанотрубок возможно две конфигурации – зигзагообразная и креслообразная. При этом, каждой конфигурации соответствует определенный вектор свертки графитового слоя, диаметр трубки и структура замыкающей полусферы. Для зигзагообразной конфигурации замыкающую полусферу можно получить “разрезанием” фуллерена C^{60} перпендикулярно оси 3-го порядка, а для креслообразной – перпендикулярно оси 5-го порядка. Одна из первых предложенных классификаций нанотрубок основывалась именно на структуре замыкающей полусферы, однако впоследствии она была признана нецелесообразной в связи с неудобностью отображения несимметричных нанотрубок и структуры цилиндра в целом. На сегодняшний день наибольшее распространение получила классификация нанотрубок по вектору хиральности ОСНТ.

Вектор хиральности.

Вектор хиральности можно наиболее просто определить, используя модель “свертки” графитового листа. В этом случае вектор хиральности нанотрубки тождественен вектору трансляции, соединяющему два атома углерода, попадающие в одну и ту же позицию при сворачивании графитового слоя. Таким образом, модуль этого вектора точно соответствует длине окружности ОСНТ. Определив базис графитового слоя по векторам a_1 и a_2 вектор хиральности можно представить суммой:

$$C = na_1 + ma_2$$

где n и m – целые числа, называемые индексами хиральности.

Поскольку гексагональная решетка обладает осью симметрии 6-ого порядка, то большинство сверток эквивалентны, а набор векторов хиральности, не приводимых по отношению друг к другу, лежит в 60° секторе графитового листа. Кроме того, ввиду хиральности несимметричных относительно длинной оси нанотрубок (симметричности векторов хиральности для прямой m=n), возникает пространственная изомерия ОСНТ – каждому вектору свертки соответствует два зеркальных изомера (аналогов энантиомеров в органической химии).

Хиральный угол θ определяется как угол между вектором хиральности C и направлением свертки зигзагообразной трубки (θ = 0). Область возможных значений хирального угла соответствует 1/12 плоскости графитового листа, то есть 30° сектору. Связь между индексами хиральности и углом θ определяется соотношением:

$$\theta = \arctan\left[-\sqrt{3}\,\frac{m}{2n+m}\right].$$

В зависимости от хирального угла различают следующие типы углеродных нанотрубок:

$\theta = 0°$, C = (n, 0) (зигзагообразные);

$\theta = 30°$, C = (n, n) (креслообразные);

$0 < \theta < 30°$ C = (n,m) (хиральные нанотрубки).

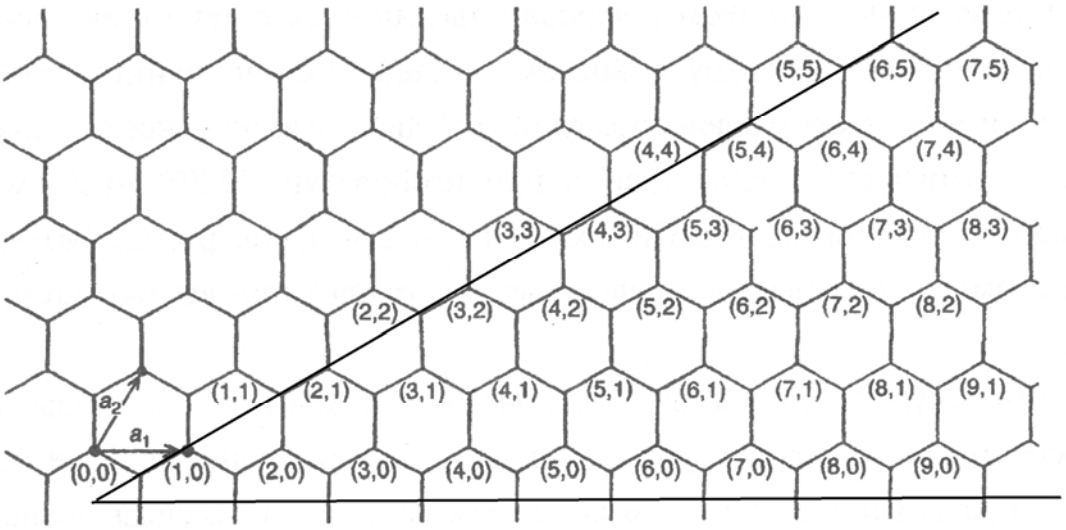


Иллюстрация возможных векторов и индексов хиральности ОСНТ.

Хиральный вектор полностью описывает бездефектную незамкнутую ОСНТ. Так, исходя из простейших геометрических соображений диаметр нанотрубки рассчитывают по формуле:

$$D = C_h / \pi = \frac{\sqrt{3} a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi},$$

где C_h – модуль вектора хиральности, а длина элементарной ячейки в направлении оси нанотрубки, T, выражается уравнением:

$$T = \frac{\sqrt{3} C_h}{d_H} \text{ (если } n - m \neq 3kd_H\text{), или } T = \frac{\sqrt{3} C_h}{3 d_H} \text{ (если } n - m = 3kd_H\text{)}$$

где d_H – наибольший общий делитель n и m, k –целое число. Соответственно, количество атомов углерода в элементарной ячейке:

$$N = \frac{2(m^2 + mn + n^2)}{d_H} \text{ (если } n - m \neq 3kd_H\text{), или } N = \frac{2(m^2 + mn + n^2)}{3 d_H} \text{ (если } n - m = 3kd_H\text{).}$$

Одностенные углеродые нанотрубки могут выступать в качестве элементарной единицы для построения многослойных углеродных нанотрубок. Таким образом, любая МСНТ представляет собой

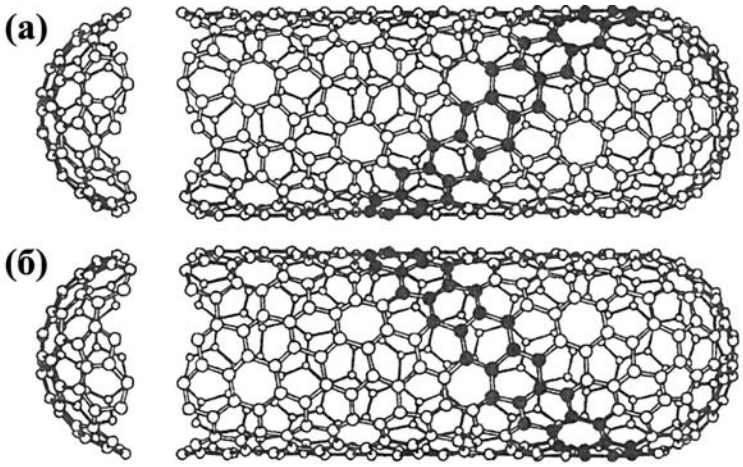
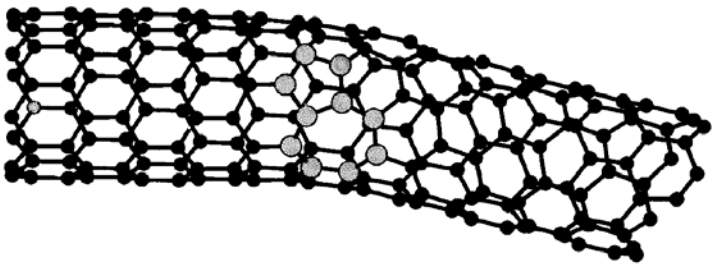


Схема хиральных изомеров ОСНТ.

набор вложенных друг в друга коаксиальных цилиндров различного диаметра, в качестве которых выступают одностенные углеродные нанотрубки.

Дефекты в нанотрубках

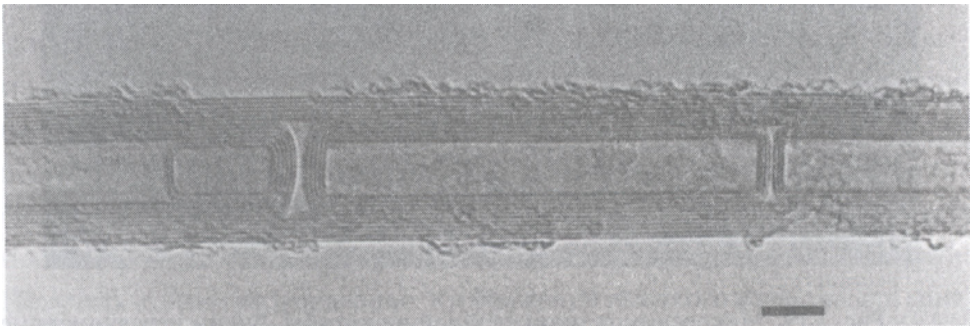


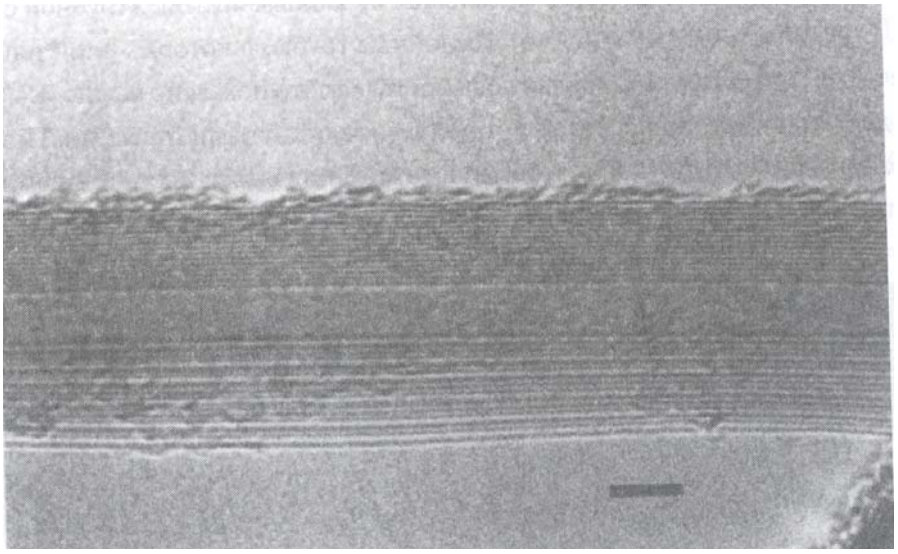
Как и в случае объемных кристаллических твердых тел, в углеродных нанотрубках возможно образование дефектов. Обычно оно выражается в виде нарушений гексагональности слоя: наиболее распространенными дефектами являются 5- и 7-членные углеродные циклы. Появление дефектов ОСНТ приводит к изменению вектора хиральности, изгибу трубки и даже изменению ее диаметра. Например, простейший дефект связывания углеродных атомов (пара «пентагональный-гептагональный» фрагмент) приводит к минимальному изгибу нанотрубки (от 0° до 15°), одновременно изменяя при этом тип структуры ОСНТ. Рис. демонстрирует изменение вектора хиральности углеродной нанотрубки с (8,0) на (7,1), то есть переход от зигзагообразной конфигурации к хиральной, в области дефекта связывания. Наличие таких дефектов позволяет объяснить появление изогнутых и спиралевидных нанотрубок, получаемых при синтезе с применением некоторых катализаторов.

Многослойные нанотрубки.

Согласно наиболее распространенной модели, многослойные углеродные нанотрубки представляют собой набор вложенных друг в друга коаксиальных цилиндров однослойных нанотрубок. Альтернативная модель построения МСНТ основывается на структуре типа “свиток”. Кроме того, возможны смешанные конфигурации, когда оба построения реализуются в одной нанотрубке

В поддержку модели вложенных цилиндров свидетельствует равное количество эквидистантно расположенных графитовых слоев, лежащих по разные стороны от центральной оси МСНТ, что установлено с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Были зафиксированы также многослойные нанотрубки с различной длиной внутренних и внешних цилиндров, что невозможно связать со “свиткообразной” моделью. Помимо этого существует и чисто химическое доказательство в пользу модели вложенных цилиндров: окисление нанотрубок происходит с концов (фуллереноподобных сфер), а не по всей длине МСНТ.





Тем не менее, по данным микроскопии высокого разрешения у многослойных нанотрубок наблюдаются серии разрывов, схожих с образованием краевых дислокаций, что указывает на смешанную структуру некоторых из них.

Механизмы роста нанотрубок

Поскольку свойства нанотрубок сильно зависят от структуры, которая в свою очередь определяется методикой синтеза, необходимо четко представлять механизм роста нанотрубок и особенности их образования в тех или иных внешних условиях. К сожалению, до сих пор не существует единой теории роста нанотрубок. Вместе с тем понимание процессов, происходящих при формировании тубулярной структуры, и возможность их контроля, может явиться ключевым моментом для развития методов направленного получения наноструктур и их практического применения в различных областях нанотехнологии.

Прежде, чем перейти к рассмотрению механизмов роста нанотрубок, необходимо обратится к предпосылкам образования замкнутых углеродных сфер. Считается, что формирование фуллеренов может происходить по двум механизмам. Первый предполагает образование малых замкнутых кластеров (~ 30 атомов), с последующим присоединением углеродных атомов вплоть до образования стабильных наноструктур. При этом наибольшей активностью обладают сочленяющиеся тетра- и пентагональные фрагменты. В поддержку данной гипотезы свидетельствует структура фуллерена C^{60}, содержащего минимальное количество атомов углерода в замкнутом каркасе с “изолированными” пятичленными циклами (то есть с отсутствием пентагональных фрагментов, имеющих общие

вершины или грани). Второй механизм формирования фуллеренов связан со стремлением минимизировать количество незамкнутых поверхностных связей на границе графитового слоя. Это ведет к искажению последнего, и образованию фуллереноподобных структур посредством перераспределения 5-членных циклов. Этот механизм позволяет объяснить замыкание углеродных нанотрубок. В действительности по-видимому реализуются оба приведенных механизма.

Большой интерес представляет структура концов нанотрубок в процессе их формирования. Были предложены модели, описывающие рост как открытых, так и замкнутых НТ.

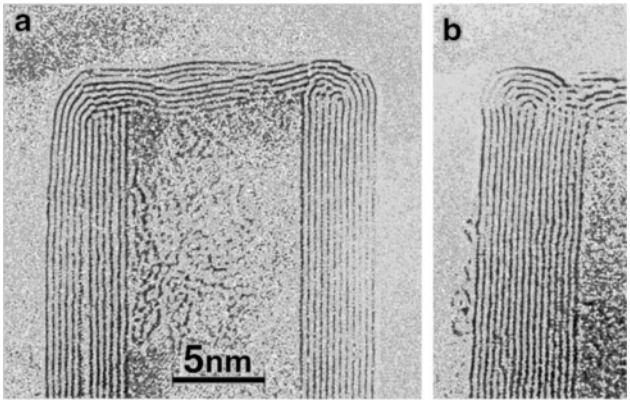
Модель роста углеродных нанотрубок с замкнутыми концами предполагает присоединение газообразного углерода (в частности, димеров) к нанотрубке в области фуллереноподобных сфер. Избирательное присоединение атомов к концам нанотрубок оказывается возможно благодаря большей реакционной способности пентагональных фрагментов слоя. Таким образом, вытягивание нанотрубки происходит путем последовательного встраивания атомов углерода. В пользу этого свидетельствуют наблюдения роста фуллеренов с образованием более сложных наноструктур. Однако эта модель не объясняет существования многослойных углеродных нанотрубок ввиду невозможности одновременного роста внешних и внутренних оболочек. Кроме того, в данном случае, формирование трубки кинетически лимитируется перераспределением пентагональных фрагментов (которое происходит весьма медленно).

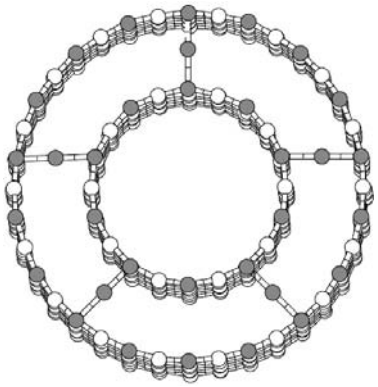
Другая модель предполагает, что рост нанотрубок происходит посредством присоединения углерода непосредственно к краю растущей незамкнутой нанотрубки на частице катализатора. При присоединении атомов или малых кластеров углерода происходит формирование нового ряда гексагональных колец, причем структура в целом остается нестабильной, что способствует дальнейшему протеканию реакции присоединения. Рост в неравновесных условиях допускает возможность образования энергетически невыгодных дефектов, таких как 5- и 7-членные циклы, причем образование нескомпенсированных пентагональных фрагментов приводит в дальнейшем к образованию замыкающей сферы, а гептагональных – к изменению ориентации нанотрубки (изгиб), ее диаметра и вектора хиральности. В отличие от предыдущей модели, образование фуллереноподобной сферы на конце трубки означает полное прекращение роста. Подобное поведение во многом подтверждается данными электронной микроскопии.

Тем не менее, и у последней модели также наблюдаются некоторые несоответствия с экспериментом. Так скорость роста хиральных ОСНТ должна значительно превышать скорости образования зигзаго- или креслообразных трубок, Это связано с геликоидальной структурой хиральных нанотрубок, имеющих “ступеньки” на растущем конце, в то время как для роста более симметричных нанотрубок требуется зарождение нового слоя гексагонов. Несмотря на схожесть ситуации с ростом кристалла на винтовой дислокации, экспериментального подтверждения преимущественного роста хиральных углеродных нанотрубок пока не получено.

Механизмы роста многослойных нанотрубок

Рост многослойных углеродных нанотрубок может осуществляться только по второй из рассмотренных выше моделей. При этом формирование фуллереноподобной сферы на конце одной из нанотрубок, входящих в состав МСНТ, останавливает рост всех вложенных нанотрубок меньшего диаметра. В то же время, если рост многостенной нанотрубки происходит неравномерно и внешние слои опережают внутренние, то из-за недостатка атомов углерода вблизи края внутренних слоев также может происходить остановка роста вложенных нанотрубок и появление фуллереноподобных “шапок”. Таким образом, для формирования однородных по всей длине МСНТ необходимо четко соблюдать кинетический режим роста всех стенок трубки. Как показывает моделирование, близкое расположение открытых краев вызывает их взаимодействие вследствие наличия нескомпенсированных связей. Понижение энергии системы возможно благодаря появлению “мостиковых” углеродных атомов, связывающих два последовательно расположенных слоя. Таким образом, на краю растущей трубки повышается координация атомов с 2 до 3 за счет связывания двух слоев, а не за счет образования пентагонов, что в свою очередь приводит к дефектам трубки и даже прекращению роста. Подтверждением подобного механизма роста является обнаружение полутороидальных окончаний углеродных нанотрубок.





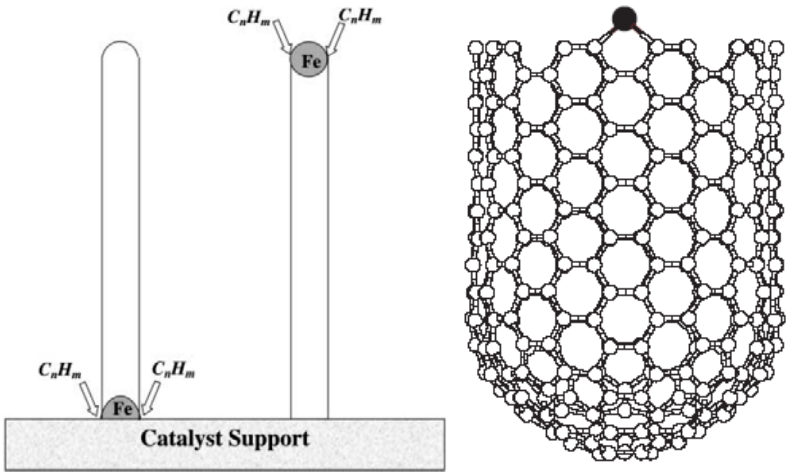
Для пояснения механизмов образования одностенных и многостенных углеродных нанотрубок в дальнейшем мы рассмотрим различные методы, используемые для их получения в настоящее время.

Синтез углеродных нанотрубок

Каталитический рост нанотрубок.

Для направленного синтеза одностенных углеродных нанотрубок используются катализаторы на основе металлов (Co, Ni, Y и т.д.) или сплавов. Исследования показывают, что хиральность нанотрубок и распределение ОСНТ по диаметру зависит от состава и концентрации катализатора, температуры синтеза, скорости подачи источника углерода и многих других параметров, которые необходимо строго соблюдать в процессе синтеза, поскольку формирование тубулярной структуры во многом определяется адсорбцией атомов углерода на поверхности частицы катализатора. Каталитический рост прекращается при отравлении металла примесями или в результате формирования устойчивых карбидов.

Поскольку на настоящий момент не известны способы синтеза ОСНТ без использования катализатора, можно сделать вывод, что частицы металлов оказывают решающую роль на формирование и рост нанотрубкок. Следует отметить, что в отличие от многостенных нанотрубок, ОСНТ менее стабильны термодинамически, а их рост определяется кинетикой происходящих процессов, а не термодинамикой. К сожалению прямых экспериментальных данных, позволяющих в точности определить роль атомов катализатора в процессе образования ОСНТ, не существует, поэтому все модели каталитического роста являются теоретическими и, соответственно, имеют свои недостатки.



Предполагается, что карбиды переходных металлов выступают в роли центров кристаллизации. Так при синтезе нанотрубок методом каталитического разложения углеводородов (CVD) происходит растворение полученного при крекинге углерода, а при насыщении им металла, углерод осаждается из насыщенного раствора на поверхности частицы. При этом образование тубулярной структуры более выгодно, чем плоского графитового слоя из-за меньшего количества нескомпенсированных поверхностных связей. В ходе дальнейшего протекания реакции (в зависимости от размера частиц и угла смачивания поверхности носителя катализатором) может наблюдаться два типа структур соответствующих двум режимам роста нанотрубки. Первый (base growth mode) – предполагает закрепление частицы на поверхности носителя, в то время как разложение углеводородов происходит вблизи основания нанотрубки. Второй режим включает разложении прекурсоров на подвижной частице (tip growth mode).

Другая модель предполагает определяющую роль отдельных атомов металла в процессе роста нанотрубки (scooting growth). Согласно термодинамическим расчетам атомы кобальта или никеля, координированный атомами углеродного слоя, имеют высокую подвижность вдоль края растущей нанотрубки. Иначе говоря атомы катализатора могут перемещаться по краю ОСНТ, “помогая” адсорбированному углероду встраиваться в структуру каркаса. Однако настоящая модель применима лишь к высокосимметричным креслообразным нанотрубкам (n,n) и не объясняет появления хиральных ОСНТ.

Методы синтеза углеродных нанотрубок

Методы синтеза углеродных нанотрубок принято разделять на группы в зависимости от способа испарения углерода. В соответствии с такой классификацией выделяют методы термического распыления в дуговом разряде (с катализатором или без него), лазерное распыление, каталитический крекинг углеводородов и электролитический синтез. В пределах каждой группы возможно значительное изменение условий синтеза, в частности температуры и давления, типа катализатора и др., что позволяет оптимизировать выход нанотрубок, и в широких пределах изменять структуру конечного продукта.

Термическое распыление

К этой группе относят дуговое испарение графита в инертной атмосфере, впервые использованное С. Ииджимой. В настоящее время дуговая технология получила наибольшее распространение для синтеза ОСНТ. В отличие от аналогичного метода синтеза фуллеренов основанного на испарении углерода с контактирующих графитовых электродов (метод Кретчмера-Хафманна) метод получения нанотрубок использует небольшой (несколько миллиметров) зазор между электродами. Формирование трубок происходит лишь в небольшой (центральной) части катода, тогда как богатая фуллеренами сажа на внутренних стенках камеры нанотрубок не содержит. При подаче напряжения углерод испаряется с анода и частично конденсируется на более холодном катоде, образуя как аморфную сажу, так и углеродные нанотрубки. Одним из основных параметров определяющих выход нанотрубок, является диаметр катодного стержня: при его увеличении выход продукта увеличивается. Обычно для синтеза НТ используют графитовые электроды при напряжении 15-25 В и токе несколько десятков ампер. Необходимо отметить важность соблюдения токового режима горения дуги, поскольку повышение тока выше некоторого критического значения приводит к деструкции нанотрубок и к их переходу в сажу. В зависимости от давления газа в камере и тока дугового разряда этот метод позволяет получать как одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки. В отсутствие катализатора дуговой разряд ведет к преимущественному образованию многостенных трубок длиной порядка 10 мкм и достаточно широким распределением по диаметру от 5 до 30 нм. Оптимальное давление буферного инертного газа (гелия) при синтезе МСНТ составляет ~ 500 Торр.

Установка для синтеза углеродных нанотрубок методом термического распыления в электрической дуге изображена на рис ниже. Основной проблемой электродугового синтеза является стабильность дуги, которую можно обеспечить, решив чисто инженерные задачи, такие как эффективный отвод тепла от электродов и сохранение постоянного зазора между ними. Кроме того, известно, что наибольший выход углеродных нанотрубок наблюдается при минимально возможном токе дугового разряда, что также предъявляет дополнительные требования к установке.

Обычно нанотрубки образуются в виде пучков диаметром до 50 мкм, связанных силами Ван-дер-Ваальса, между которыми располагается сажа, содержащая отдельные нанотрубки. Очистку углеродных нанотрубок производят как ультразвуковым диспергированием осадка (отделение

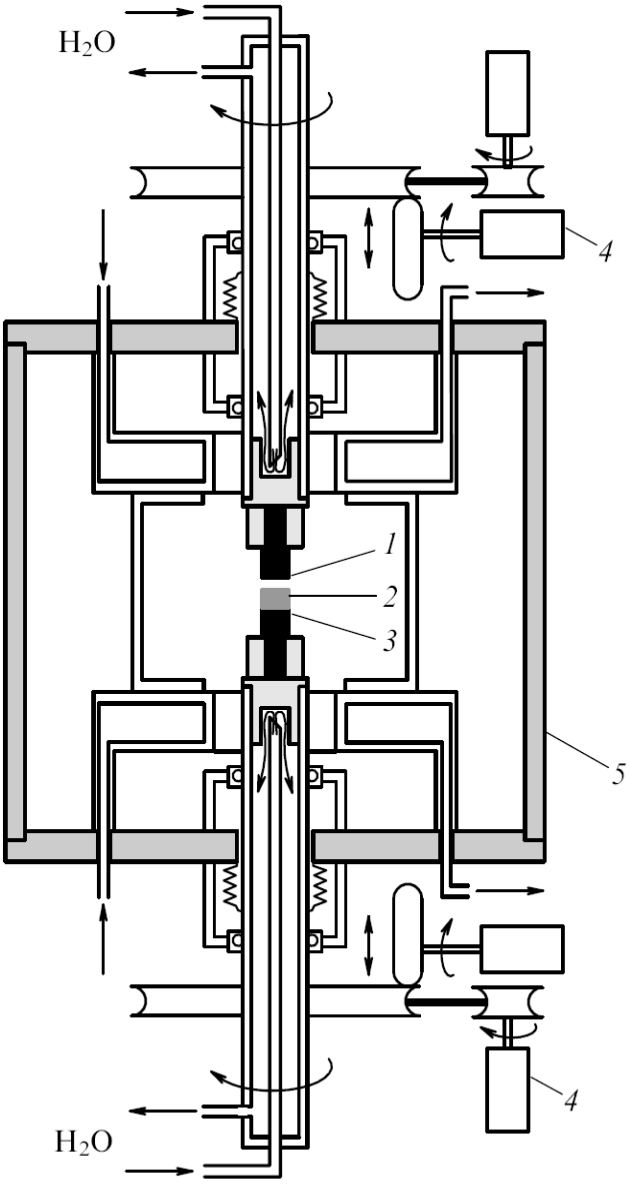


Рис. 1. Схема электродуговой установки для получения нанотрубок в граммовых количествах [34]: *1* — графитовый анод; *2* — осадок, содержащий нанотрубки; *3* — графитовый катод; *4* — устройства для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; *5* — стенка камеры. Стрелками показаны направления прокачивания воды, используемой для охлаждения.

нанотрубок друг от друга и частиц сажи), так и окислением (графитовые частицы обладают большей реакционной способностью, чем НТ, и быстрее окисляются). Максимальный выход нанотрубок из прикатодной сажи составляет 60 %.

Метод термического распыления в дуговом разряде позволяет синтезировать и одностенные углеродные нанотрубки, однако для этого необходимо использовать в качестве катализатора наночастицы металла (Co, Ni, Y и т.д.). Впервые ОСНТ были синтезированы Д. Бетюном с использованием графитового анода с небольшим количеством кобальта в 1993 г. дуговым испарением.

Следует отметить, что получаемые дуговым распылением углеродные нанотрубки крайне неоднородны по вектору хиральности, а, потому результаты физических исследований нередко не воспроизводятся ввиду сильной зависимости конечного продукта от условий горения дуги. Таким образом, получаемый материал не характеризует однозначно свойства отдельных нанотрубок с определенным строением, что ограничивает его применение в исследовательских целях. К основным преимуществам метода электродугового синтеза следует отнести высокую кристалличность нанотрубок (и следовательно их высокая прочность, и возможность одновременного получения НТ в заметных количествах (несколько граммов).

Лазерное распыление

Для испарения графита можно использовать импульсное излучение лазера. Как и в случае газоразрядного испарения, лазер позволяет сконцентрировать энергию, достаточную для перевода графита в парообразное состояние. Обычно получаемые образцы представляют собой многостенные

(4-24 слоя) нанотрубки длиной до 0.3мкм, причем в отсутствии катализатора, как и в случае дугового испарения, однослойных нанотрубок не обнаруживают.

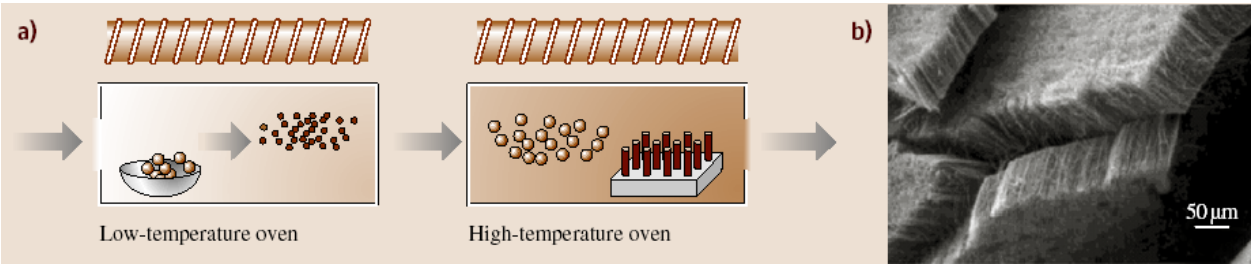
Катализатор вводят в качестве примеси в графит. Наибольшей каталитической активностью среди чистых металлов обладает никель, за которым следуют кобальт и платина. В случае биметаллических катализаторов выход углеродных нанотрубок значительно увеличивается (в 10-100 раз) и в некоторых случаях достигает до 50 % от общего количества испаренного углерода (катализаторы Co/Ni и Co/Pt). В отличие от дугового испарения лазерное распыление позволяет получать более качественные нанотрубки без наростов на внешней поверхности трубок.

Установка для получения углеродных нанотрубок (в количествах до 10 г) методом лазерного распыления содержит графитовую мишень с ~0,5 ат. % смеси никеля и кобальта, которая нагревается до 1200°C и подвергается воздействию импульсного лазерного излучения. Поток инертного газа, пропускаемый через трубчатую печь, в которой происходит рост нанотрубок, попадает затем на холодную поверхность, где и происходит их осаждение. Продукт представляет собой пучки плотноупакованных одностенных нанотрубок, связанных Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Помимо нанотрубок из газовой фазы осаждаются фуллерены, углеродные кластеры с заключенными в них частицами металла и аморфный углерод.

Крекинг углеводородов

В качестве источника углерода используют не только графит, но и легколетучие углеродсодержащие прекурсоры. Метод получения углеродных материалов (углеродных волокон и покрытий) путем разложения углеводородов был известен еще за 10 лет до открытия нанотрубок. Он основан на крекинге углеводородов в присутствии катализатора, причем конечным продуктом распада является атомарный углерод или малые углеродные кластеры, способные, как и в случае испаренного графита, организовываться в высокоупорядоченные наноструктуры. Схематически эксперимент по получению нанотрубок этим методом показан на рис. В трубчатой печи, разогретой до 600-1000 °C размещают катализатор; а в реактор подается газообразный углеводород, разлагающийся при этих температурах. Осаждение углерода и рост нанотрубок происходит на поверхности катализатора. Основными параметрами, влияющими на структуру и выход нанотрубок, являются состав углеводородного газа, катализатор и температурный режим. В качестве источника углерода обычно используют этилен или ацетилен, а катализатором служат переходные металлы (железо, кобальт, никель), нанесенные на стандартные носители (например оксид алюминия). Температура роста нанотрубок обычно находится в пределах 550-750 °C.

Поскольку рост нанотрубок связан с образованием твердого раствора углерода в металле или сплаве, подбор оптимального температурного режима производят, базируясь на двух- или трехкомпонентных фазовых диаграммах.



Существенным недостатком метода каталитического крекинга углеводородов является высокая плотность дефектов в получаемых нанотрубках. В первую очередь это связано с низкими температурами роста, и, соответственно, недостатком энергии для полной рекристаллизации структуры.

В 2005 г. в литературе появилась работа, в которой с помощью водно-ускоряемого метода CVD удалось достичь получения одностенных углеродных нанотрубок с 99,98 % чистоты. В данном случае пары воды выступали в качестве окислителя слабосвязанных атомов углерода (то есть примесей аморфной сажи). Кроме того, участие окислителя позволило уменьшить количество дефектов в нанотрубках.

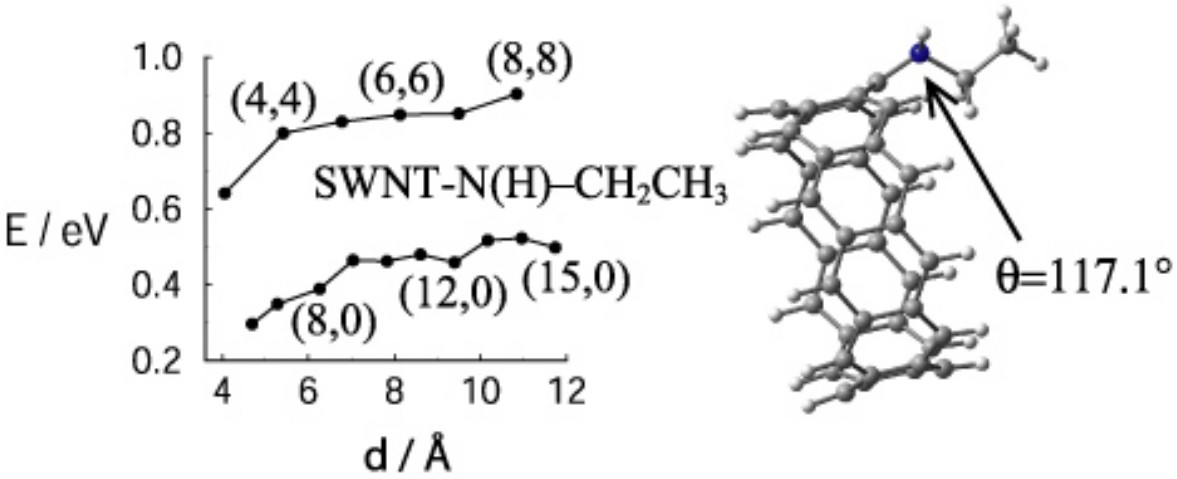
Электрохимический метод

Образование нанотрубок может происходить и без участия приповерхностной низкотемпературной плазмы или разложения газообразного прекурсора на поверхности катализатора. Например, многостенные углеродные нанотрубки удалось синтезировать электрохимическим методом. Для этого в полый графитовый электрод, заполненный электролитом (LiCl), помещали графитовый стержень (катод), а полученную систему нагревали до 600 °C для увеличения электропроводности и пропускали ток 3-5 А в течение нескольких минут. Увеличение или уменьшение плотности тока вело к образованию аморфного углерода, а малая продолжительность пропускания тока - к получению эндоэдральных фуллеридов. Выход углеродных нанотрубок, получаемых этим методом составляет 20-30 %. Одностенные нанотрубки пока не удалось синтезировать электрохимическим методом.

Разделение ОСНТ

Методы разделения ОСНТ базируются на различиях их электронной структуры. Предложены и разработаны методы, использующие процессы электрофореза, пространственного разделения в электрическом поле, избирательного сжигания, химического разделения и т.д. Один из наиболее перспективных химических методов основан на различиях энергии связывания ОСНТ различной хиральности с поверхностно-активными веществами. Теоретические расчеты показывают, что энергия связи зигзагообразных нанотрубок с аминогруппой ПАВ на 0,4 эВ ниже энергии связи креслообразных ОСНТ того же диаметра. Этого достаточно для их разделения. Так, связь функциональной группы ПАВ с зигзагообразной нанотрубкой разрывается при более низких температурах, чем аналогичная связь с креслообразной ОСНТ. Поэтому при нагревании коллоидного

раствора нанотрубок в оболочке аминсодержащих ПАВ зигзагообразные ОСНТ выпадают в осадок, тогда как креслообразные оставаются в растворе.



Физические свойства углеродных нанотрубок

Универсальные физические свойства углеродных нанотрубок определяются не только их необычной структурой, но и практически полным отсутствием структурных дефектов. Значения наиболее интересных физических параметров нанотрубок приведены в табл. Среди них выделяется высокая механическая прочность. Так, модуль упругости и предел прочности на разрыв у отдельной нанотрубки более чем на порядок превосходит аналогичные значения для высокопрочной стали. С появлением нанотрубок, NASA разработал проект по созданию космического лифта (лифта, соединяющего точку на земле со спутником, находящимся на геостационарной орбите) на основе жгута из нанотрубок. Согласно расчетам, такой жгут сможет выдержать свой вес при диаметре всего в несколько сантиметров. При этом огромное значение играет и достаточно низкая плотность нанотрубок (в 6 раз ниже плотности стали). Уже сегодня изготовление таких жгутов не является невыполнимой задачей и может производиться в достаточных для постройки такого лифта масштабах.

С другой стороны, волокна нанотрубок являются рекордсменом электропроводности при комнатной температуре, и недалеки от сверхпроводников по максимальным плотностям тока. На этом

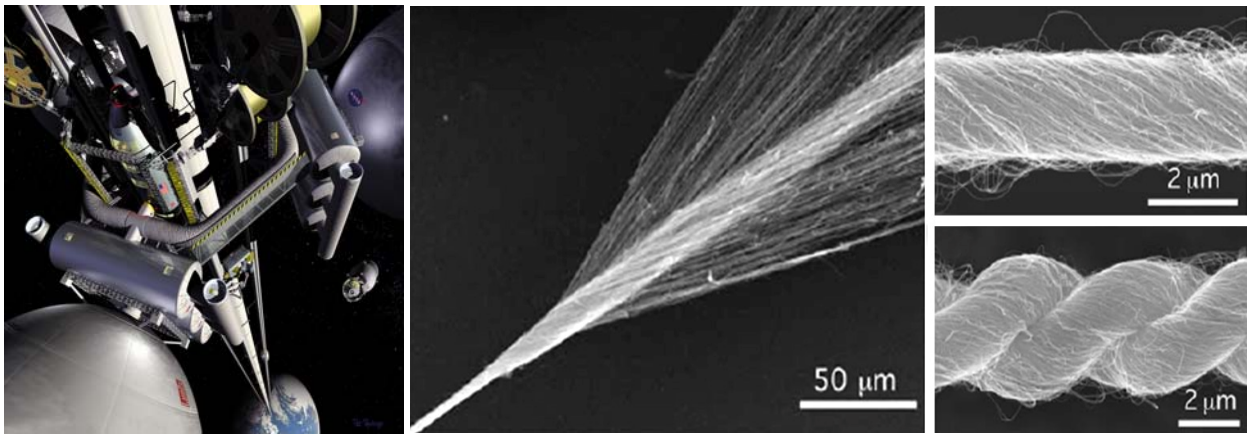


Иллюстрация космического лифта и электронные микрофотографии жгутов углеродных нанотрубок.

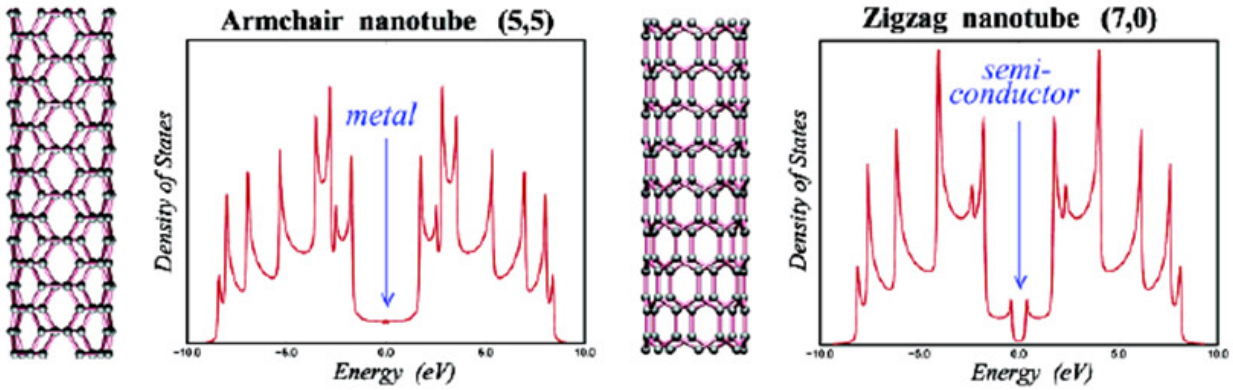
основывается одно из наиболее перспективных применений ОСНТ в качестве проводящих волокон, элементов микросхем и наноэлектромеханических устройств. Кроме того, одномерная структура трубки в сочетании с высокой электронной проводимостью обуславловила их возможность применения в качестве электронных эмиттеров.

Некоторые физические характеристики углеродных нантрубок.

Модуль упругости Юнга		1.0-1.4 ТПа
Предел прочности на разрыв		30- 100 ГПа
Теплопроводность вдоль нанотрубы		~6600 Вт/(м·К)
Электическая проводимость	Отдельные ОСНТ металлического типа	$3*10^{-5}$ Ом·см при 300 К
	Волокна из нанотрубок	10^{-4} Ом·см при 300 К
Максимальная плотность тока		10^{7}-10^{9} А/см^2
Удельная поверхность открытых ОСНТ		> 1000 м^2/г

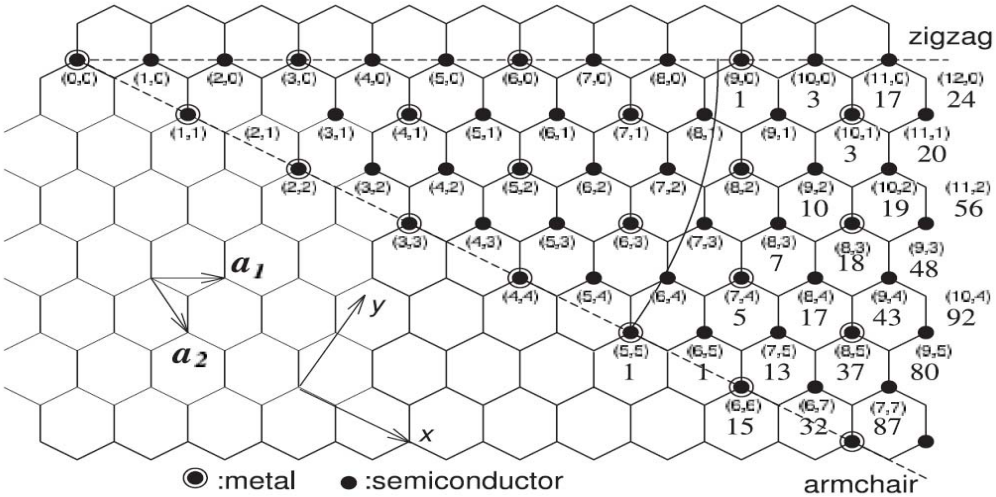
Электронные свойства углеродных нанотрубок

Как уже отмечалось ранее, электронные свойства бездефектных ОСНТ очень чувствительны к их геометрической структуре и полностью определяются вектором хиральности нанотрубки. Несмотря на то, что графит представляет собой полупроводник с нулевой шириной запрещенной зоны, нанотрубки могут проявлять как металлические, так и полупроводниковые свойства. В соответствии с теоретическими расчетами наблюдается закономерное изменение электронной структуры от диаметра нанотрубки и направления вектора хиральност. Так например, все “креслообразные” нанотрубки обладают металлическим типом проводимости, а зигзагообразные трубки с вектором хиральности (n,0) – металлическим при n = 3k (где k – целое число), и полупроводниковым при n ≠ 3k. В целом, для ассиметричных нанотрубок с любым вектором хиральности металлический тип проводимости проявляется при n=m. При n-m=3k – нанотрубки являются полупроводником с малой шириной запрещенной зоны (узкощелевые полупроводники), при всех остальных наборах m и n – широкозонными полупроводниками. На рис. приведена обобщенная диаграмма, иллюстрирующая



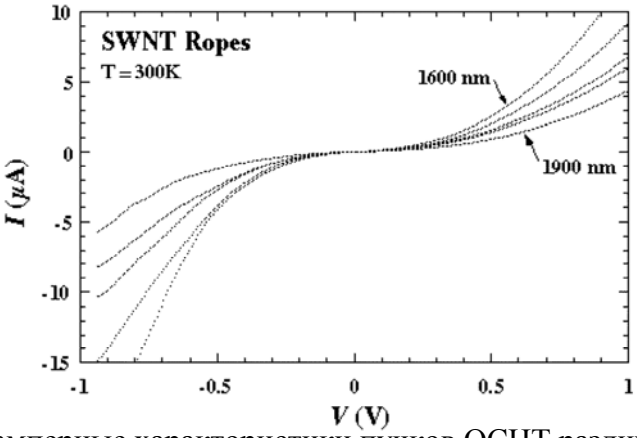
Электронная структура металлической (5,5) и полупроводниковой (7,0) нанотрубки.

рассчитанный тип проводимости ОСНТ в зависимости от вектора свертки.



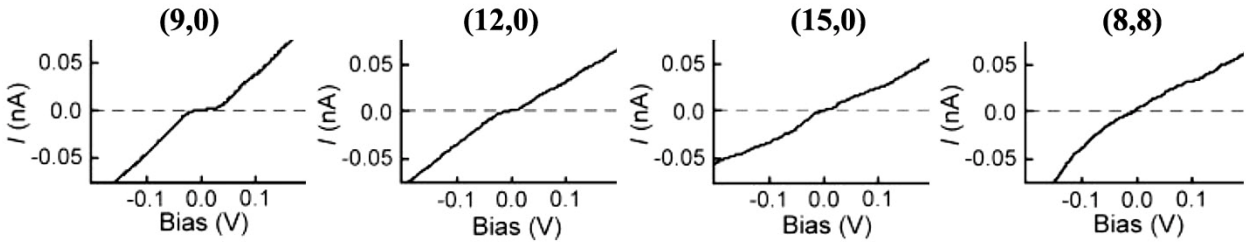
Теоретический расчет электронной структуры нанотрубок в зависимости от вектора хиральности ОСНТ

Сегодня целый ряд исследований посвящен измерению проводимости пучков углеродных нанотрубок или отдельных ОСНТ. Впервые исследование проводимости пучка, состоящего из 100 одностенных углеродных нанотрубок было проведено А. Тессом и соавторами в 1996 г.(данные). Сопротивление пучка, измеренное четырехконтактным методом с помощью манипулятора на основе проводящих МСНТ, составило $0{,}34 \div 1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см при 300 К. Таким образом, ОСНТ оказались самыми высокопроводящими углеродными волокнами, известными на сегодняшний день в мире. Годом



Вольтамперные характористики пучков ОСНТ различной длины.

позднее П.Г. Коллинз измерил вольтамперные характеристики пучка ОСНТ диаметром 20 нм, используя зонд СТМ в качестве электрода. ВАХ пучков ОСНТ различной длины позволили рассчитать удельное сопротивление единичной нанотрубки, которое составило величину порядка 10^{-2} Ом·см (рис. XXX). СТМ была также использована для определения максимальной плотности тока, пропускаемой единичной нанотрубкой без разрушения. По данным большинства авторов эти величины составили 10^{7}-10^{10} А/см^2.



Вольтамперные характористики единичных ОСНТ различной хиральности (9,0), (12,0), (15,0), (8,8).

В последние годы появился ряд работ, посвященных измерению проводимости единичных одностенных углеродных нанотрубок. Согласно большинству измерений удельное сопротивление отдельных металлических ОСНТ варьируется в пределах $1\cdot10^{-4}$ - $1\cdot10^{-5}$ Ом·см. К сожалению, лишь в немногих случаях оказывается возможным определить хиральность нанотрубок. Так, были получены вольтамперометрные характеристики единичных ОСНТ различной хиральности (9,0), (12,0), (15,0), (8,8) (рис. XXX). Согласно результатам измерений “металлические” зигзагообразные нанотрубки также характеризуются наличием энергетического зазора (<0,1 эВ) между зонами, а следовательно являются узкощелевыми полупроводниками. При этом ширина зазора заметно уменьшается с увеличением диаметра трубки.

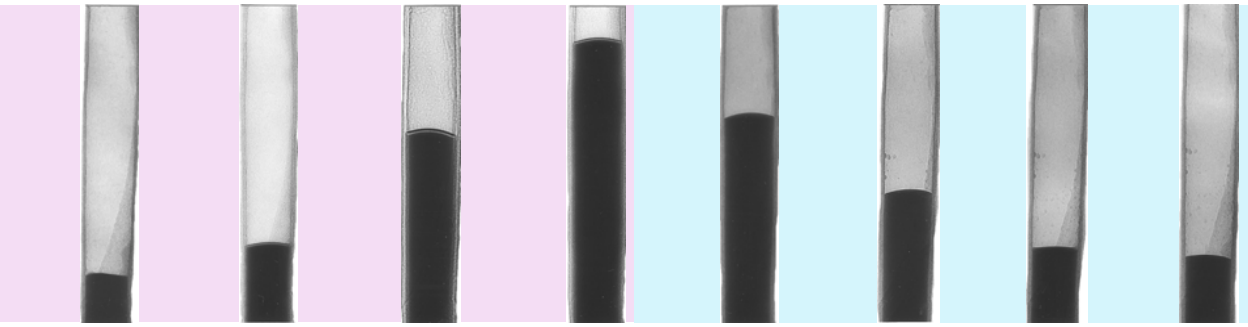
Интересно отметить, что контролируемое изменение вектора хиральности в пределах одной нанотрубки позволяет создать контакт «металл-полу»проводник или «полупроводник-полупроводник», то есть непосредственно сформировать диод на основе единичной нанотрубки.

Интеркалированные нанотрубки

Несмотря на разнообразие свойств, проявляемых ОСНТ и МСНТ с различной хиральностью или дефектной структурой, особый интерес представляет направленное изменение свойств путем внедрения различных веществ во внутренние каналы нанотрубок. Вопрос заполнения нанотрубок непосредственно связан с капиллярными эффектами. Как было показано теоретически, а впоследствии доказано и экспериментально на примере интеркаляции свинца из расплава, капиллярные эффекты проявляют себя и в нанометровом диапазоне. Однако, далеко не все вещества можно внедрить внутрь НТ путем капиллярной адсорбции. Кроме того, как правило, наблюдается лишь частичное заполнение нанотрубок (в опыте со свинцом заполняемость составила не более 1%). Экспериментально было показано, что только вещества с поверхностным натяжением менее 200 $мН\cdot м^{-1}$ способны из расплава внедрятся в нанотрубки. Внедрение вещества в нанотрубки можно улучшить путем увеличения давления или использования растворителя с меньшим поверхностным натяжением. При всех осбстоятельствах пропитке образца предшествует дополнительная обработка, направленная на раскрытие нанотрубок.

Хорошей иллюстрацией капиллярных эффектов в нанотрубках может служить внедрение галлия во внутренний канал МСНТ. Частично заполненную трубку подвергали обратимому циклу «охлаждение-нагревание» в вакууме. Повышение уровня галлия в нанотрубке (по аналогии с обычным

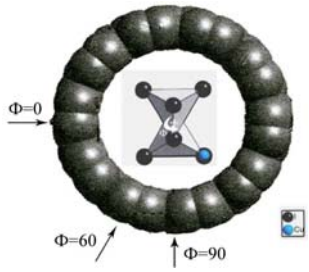
термометром) иллюстрирует не только высокий угол смачивания нанотрубки галлием и отсутствие выхода галлия на поверхность, но и малый коэффициент термического расширения трубки.



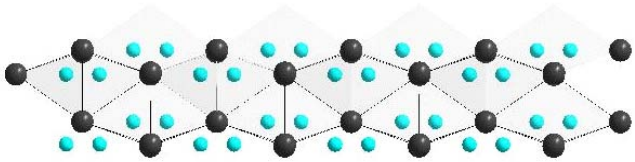
Высокотемпературный термометр на основе нанотрубки заполненной галлием.

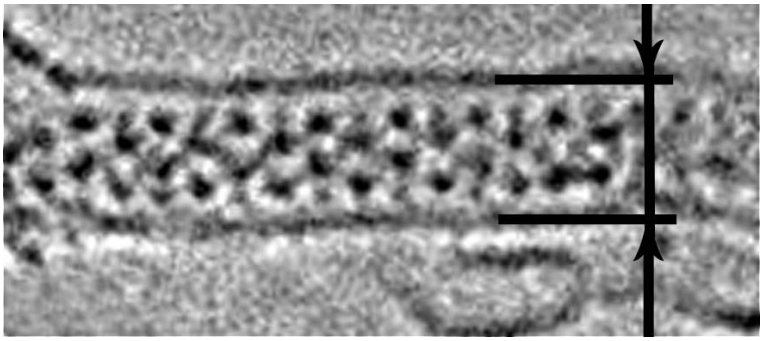
Некоторые металлы могут быть внедрены в нанотрубки еще на стадии образования структуры в процессе каталитического роста. Однако этот метод имеет существенный недостаток, выражающейся в неравномерном заполнении трубки, а также в образовании широкого спектра соединений внутри трубки, в том числе карбидов различного состава.

Синтез нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок путем их заполнения проводящими, оптически активными или магнитными веществами позволяет создавать новый класс наноразмерных материалов и наноструктур, которые могут служить активными элементами электронных устройств и цепей.



Внедрение вещества, у которого энергия Ферми лежит заметно выше или ниже уровня Ферми π-сопряженной системы орбиталей углеродной нанотрубки, приводит к изменению ее электронных свойств. Так, интеркаляция во внутренний канал ОСНТ металла с высокой плотностью свободных электронов приведет к повышению уровня Ферми, а интеркаляция полупроводникового материала, наоборот, к его снижению. Следует отметить, что внедрение функциональных материалов (магнитных металлов, полупроводников) позволяет не только контролируемо изменять электронные свойства углеродных нанотрубок, но и управлять проводимостью таких наноструктур с помощью





Микрофотография ПЭМ высокого разрешения одностенной углеродной нанотрубки, заполненной нанокристаллом CuI, и гипотетическая модель структуры одномерного нанокристалла CuI при Φ=0º.

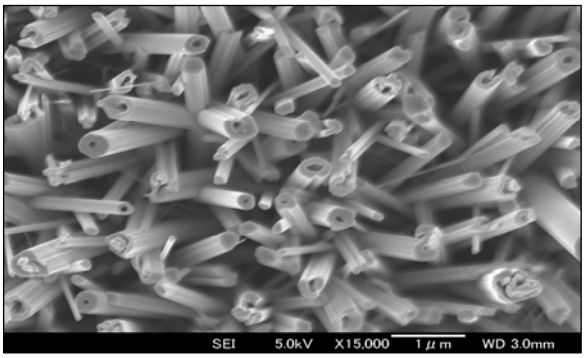
внешнего воздействия (магнитного поля, освещения). Кроме того, при кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок, реакционная зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе. Следовательно, размеры нанокристаллов в поперечном направлении определяются уникально малым диаметром канала ОСНТ (1,0 - 1,4 нм). При этом возникает возможность непосредственно влиять на структуру кристаллизующихся наночастиц и управлять их анизотропией. В настоящее время удалось произвести заполнение ОСНТ диаметром 1-1,4 нм одномерными полупроводниковыми (CuI, CuCl, AgCI, AgCl, CdS, Se, Te) и магнитными (Fe, Co, Ni, BiMn) нанокристаллами. Оказалось, что электронные свойства нанокомпозитов определяются проводимостью обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле.

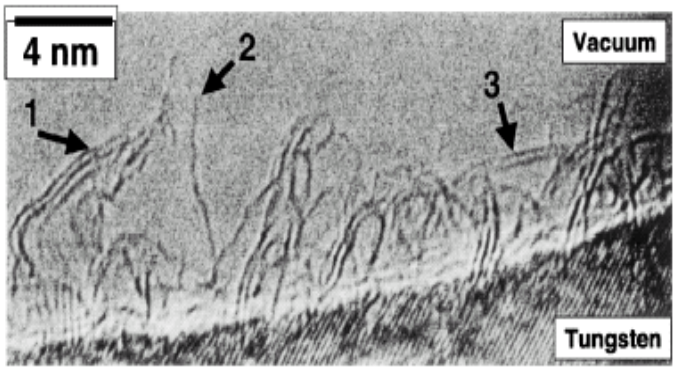
Полученные нанокомпозиты могут быть использованы как основные элементы наноэлектроники, в качестве полевых эмиттеров, служить повышению прочности и износостойкости конструкционных материалов, а также для армирования полимеров.

Микрофотография ПЭМ высокого разрешения одностенных углеродных нанотрубок, заполненных нанокристаллами AgI.

Неорганические тубулярные структуры

Открытие углеродных нанотрубок породило закономерный вопрос – возможно ли образование аналогичных тубулярных наноструктур с использованием других химических элементов или их соединений? Помимо экспериментального поиска подобных веществ проводились и теоретические работы, оценивающие стабильность тех или иных соединений в форме нанотрубок. При расчетах





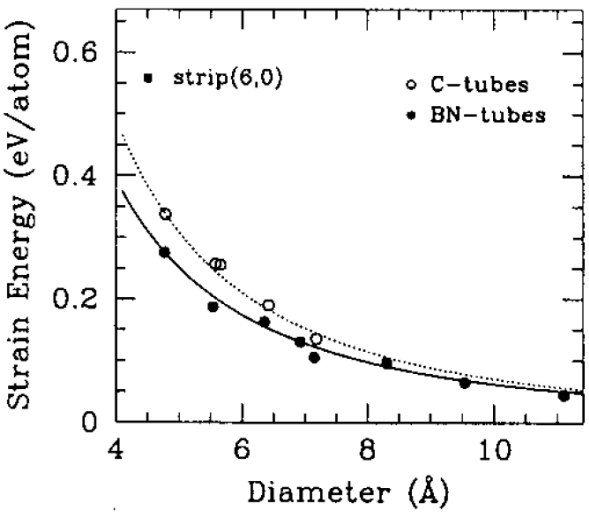
Нанотрубки WOx и BN.

преимущественно рассматривались графитоподобные фазы, т.е. фазы, способные образовывать квази-двумерные структуры – слоистые соединения, у которых связи в пределах одного слоя являются ковалентными (сильное взаимодействие), а связи между слоями – Ван-дер-Ваальсовыми или электростатическими (слабое взаимодействие). Предполагалось, что соединения с подобной структурой при определенных условиях могут образовывать трубки нанометрового размера. Первыми после углеродных нанотрубок были обнаружены многостенные нанотрубки дисульфида молибдена MoS_2, образующиеся при росте пленок этого соединения на кварцевой подложке. Как и графит, дисульфид молибдена обладает вышеперечисленными качествами: MoS_2 имеет слоистую кристаллическую структуру с ковалентными связями - в пределах слоя и Ван-дер-Ваальсовыми межслоевыми взаимодействиями. Аналогичную структуру имеют многие дихалькогениды переходных элементов, и для них действительно были обнаружены устойчивые тубулярные наноструктуры состава MX_2, где M – Mo, W, Ta, Ti и др., а X – O, S или Se. Помимо оксидов и халькогенидов сходное с графитовыми плоскостями строение имеют гексагональные фазы BN, BC_x и $B_xC_yN_z$, для которых также были синтезированы тубулярные наноструктуры. За последние несколько лет круг веществ, образующих полые одномерные наноструктуры, существенно расширился. Были синтезированы нанотрубки на основе оксидов неметаллов и переходных металлов, в том числе не имеющих слоистой структуры в объемном состоянии (например, SiO_2, TiO_2). Это в свою очередь существенно расширило направления поиска материалов при создании тубулярных структур

Подходы к синтезу неорганических нанотрубок

Несмотря на огромное разнообразие веществ, способных к образованию нанотрубок на данный момент выявлены некоторые общие закономерности их роста.

Для соединений, способных образовывать слоистые структуры, направленный рост нанотрубки обусловлен малой активностью внешней поверхности, из-за формирования по ней исключительно Ван-дер-Ваальсовых связей. Напротив, край растущей нанотрубки обладает высокой реакционной способностью, обусловленной наличием нескомпенсированных связей. В то же время подобные рассуждения не объясняют преимущественное формирование тубулярных структур в процессе синтеза по сравнению с объемными слоистыми модификациями. По-видимому, большую роль в формировании полых неорганических структур играет температура, позволяющая преодолеть некоторый энергетический барьер, связанный с изгибом слоя и возникающих вследствие этого напряжений. Дальнейшее замыкание изогнутого слоя в нанотрубку и формирование полой протяженной



структуры идет самопроизвольно.

Наиболее сходные с углеродом условия формирования имеют неорганические нанотрубки на основе графитоподобных структур. Среди них выделяется нитрид бора - изоструктурный аналог графита. Как и сам графит, он образует слои с гексагональным упорядочением атомов. Было показано, что, подобно углеродным BN-нанотрубки имеют узкое распределение по диаметру, и могут быть получены в виде многослойных трубок с контролируемым количеством слоев. Кроме того, расчеты энергии, требуемой для “сворачивания” нанотрубок различного диаметра, показывают, что формирование тубулярных структур для BN несколько более выгодно, чем для графита.

Несколько другой механизм роста тубуленов был предложен для веществ с несимметричными структурными ячейками. Так, при формирование полых вискеров каолинита, содержащего в качестве структурных единиц как тетраэдры SiO_2, так и октаэдры Al_2O_3, тетраэдры могут располагаться по внутреннему периметру, а октаэдры – формировать внешнюю поверхность, в связи с чем, подобная структура будет иметь минимальную напряженность.

Синтез неорганических нанотрубок

В связи с огромным разнообразием материалов, формирующих тубулярные наноструктуры, существует множество методов их получения, достаточно сильно различающихся даже для схожих по структуре и химическому составу веществ.

В первых синтезах неорганических нанотрубок (дихалькогениды металлов) был использован химический транспорт через газовую фазу, являющийся стандартным методом получения слоистых халькогенидов с высокой степенью кристалличности. Было показано, что в результате переноса вещества в холодной части ампулы помимо других фаз образуется нанотрубки различного диаметра (до 1 мкм).

Как и в случае роста нанонитей, формирование тубулярной структуры может быть задано введением темплата. Так большинство поверхностно-активных веществ при определенных условиях способны образовывать цилиндрические мицеллы одинакового радиуса, которые могут быть использованы как шаблон при синтезе нанотрубок. Присоединение к внешней поверхности подобной мицеллы атомов или молекул формирует фазу, повторяющую форму мицеллы. Обычно в качестве прекурсора используют металлоорганические соединения и подвергают их гидролизу в смеси с ПАВ. После удаления темплата, например в результате отжига, получают полые цилиндры. Этот метод используют для получения нанотрубок из оксидов металла, в том числе и не имеющих слоистых структур. Помимо мицелл ПАВ в качестве темплата могут выступать пористые материалы, например пористый оксид алюминия, биологические молекулы (вирусы и ДНК), а также углеродные нанотрубки, что значительно расширяет круг используемых для синтеза нанотрубок веществ.

Кроме того, возможны и чисто химические методы. Так термическое разложение тиомолибдата аммония приводит к формированию трубок за счет роста слоев вокруг ядра a-MoS_3, образующегося на первой стадии синтеза. Многие слоистые вещества достаточно легко образуют “свиткообразные”

неорганические наноструктуры. Так, непосредственный гидролиз $GaCl_3$, $InCl_3$, $AlCl_3$ и некоторых других соединений с применением ультразвука (для предотвращения слипания слоев) приводит к формированию свитков МООН, характеризующихся типичной тубулярной структурой.

Двумерные наноструктуры.

В этом разделе мы рассмотрим двумерные наноструктуры, к которыми исторически относят тонкие пленки толщиной до сотен нанометров, а также двумерные массивы объектов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. В отличие от большинства наноматериалов двумерные наноструктуры такого рода уже давно находят фактическое применение в самых различных направлениях. Они широко используются в качестве оптических и антиадгезионных покрытий, в технологии получения кабелей на основе сверхпроводников, при создании химических или оптических сенсоров, а также в микро- и наноэлектронике. Ввиду столь широкого распространения в совершенно различных областях технологии создание единого подхода к получению двумерных наноструктур оказывается попросту невозможным. В каждом конкретном случае необходимо подбирать оптимальную технологию, в зависимости от природы получаемого материала (металл, полупроводник, диэлектрик, магнетик), требований, предъявляемых к покрытию (кристалличность, гладкость поверхности пленки, размер частиц), а также от возможностей и степени развития данного метода (скорость процесса, стоимость прекурсоров, чистота материала, однородность и возможность получения покрытий большой площади или, наоборот, точность воспроизведения мелких деталей структуры).

Методы получения тонких пленок можно условно разделить на две больших группы: осаждение из газовой фазы и из раствора. Методы осаждения из газовой фазы часто подразделяют на физические и химические. Для физических методов характерно использование источника частиц (атомов, ионов или кластеров), при воздействии на который происходит их испарение с последующей диффузией (и, возможно, частичной конденсацией) в вакууме и осаждением на подложку. Химические методы используют испарение молекул прекурсоров, при разложении которых происходит рост искомого материала на подложке. В таблице приведены основные характеристики методов, используемых для получения пленок толщиной менее 100 нм. Кроме того, некоторые из них оказываются применимы для получения двумерных массивов наночастиц.

Осаждение пленок из газовой фазы.

Возможность получения пленок из газовой фазы определяется фазовым равновесием в системе и кинетикой гетерофазных процессов. Изучение кинетики и термодинамики процессов, происходящих на границе раздела «твердое тело-газ» является ключевым моментом на пути к формированию тонких пленок заданной структуры и состава.

Метод	Молекулярно-лучевая эпитаксия	Распыление	Импульсное лазерное осаждение	CVD
Тип воздействия,	термическое	изменение импульса при столкновениях	термическое	химическое разложение
Скорость осаждения	0,1 – 750000 Å/мин	низкая, (исключая чистые металлы)	средняя	средняя, до 2500 Å/мин
Осаждающиеся частицы и их энергия	атомы и ионы, 0,1 – 0,5 эВ	атомы и ионы или кластеры, 1 - 100 эВ	атомы и ионы или кластеры, 0,1 – 100 эВ	молекулы. низкая (~ 0,1 эВ), возможно увеличение при возбуждении плазмой
Осаждение а) на объект сложной формы б) в закрытую с одной стороны пору	плохое плохое	неоднородность толщины плохое	плохое плохое	хорошее ограниченное
Возможная площадь покрытия	большая	большая	ограниченная	большая

Кинетика и термодинамика процессов роста пленок

Важнейшим управляющим параметром системы при осаждении пленок из газовой фазы является давление компонентов. Точность контроля давления и минимальное остаточное давление посторонних газов определяют распределение осаждаемых частиц по энергиям и, следовательно, однородность формируемой пленки. С другой стороны, значительное остаточное давление в системе негативно сказываться на гомогенности пленки, вследствие изменения длины свободного пробега распыленных с мишени атомов при столкновениях с посторонними частицами. Кроме того, посторонние атомы могут взаимодействовать с поверхностью подложки или пленки и встраиваться в их структуру.

Рассмотрим кинетику процессов в системе частиц, скорости которых подчиняются распределению Максвелла. Исключив силы взаимодействия между атомами, получим выражение для длины свободного пробега, λ:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N d^2},$$

где d – диаметр молекулы, N – концентрация газа. Для идеального газа с $N = p/k_B$, где k_B – константа Больцмана, получим:

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi p d^2}.$$

Оценка длины свободного пробега молекул азота при давлении $0{,}5*10^{-3}$ мбар дает значение около 20 см, что соответствует расстоянию от источника до подложки в большинстве лабораторных установок. Таким образом, условие глубокого вакуума не является критичным для однородного осаждения тонких пленок. С другой стороны, число столкновений молекул посторонних газов с подложкой определяет чистоту формируемой пленки, а, следовательно, налагает более строгие ограничения на максимальное остаточное давление. Число загрязняющих атомов или молекул однозначно связано с парциальным давлением компонента соотношением:

$$N_i = p_i \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B m_i T}},$$

где m_i – атомная или молекулярная масса. Расчетные значения λ и N_i для различных остаточных давлений азота приведены в таблице. При условии полного осаждения загрязняющих частиц на подложку скорость внедрения может быть выражена в монослоях в минуту, и, согласно расчету, в условиях достаточно плохого вакуума может достигать значений, сравнимых со скоростью роста эпитаксиальных пленок (~1 монослой/с). Следовательно, для получения чистых пленок может оказаться необходим сверхвысокий вакуум (~10^{-9} мбар).

Расчет параметров осаждения для различных давлений азота при 25 °С.

P, мбар	Длина свободного пробега, см	Число столкновений между молекулами в секунду	Молекулы, закрепляющиеся на поверхности, см^2*с	Расчетная скорость осаждения
10^0	$6{,}8*10^{-3}$	$6{,}7*10^6$	$2{,}8*10^{20}$	$3{,}3*10^5$
10^{-3}	$6{,}8*10^0$	$6{,}7*10^3$	$2{,}8*10^{17}$	$3{,}3*10^2$
10^{-6}	$6{,}8*10^3$	$6{,}7*10^0$	$2{,}8*10^{14}$	$3{,}3*10^{-1}$
10^{-9}	$6{,}8*10^6$	$6{,}7*10^{-3}$	$2{,}8*10^{11}$	$3{,}3*10^{-4}$

Длина свободного пробега атомов или молекул становится особенно важной при формировании из газовой фазы сложных иерархических структур в микрометровом и нанометровом диапазоне (например, на искусственном рельефе подложки). Такие структуры находят все большее применение в связи с развитием литографических методов и дальнейшей миниатюризацией электронных устройств. В этом случае длина свободного пробега осаждаемых частиц оказывается намного больше характерных размеров рельефа, то-есть внутри канавок практически отсутствуют межмолекулярные столкновения, а траектория частиц описывается отражением потока от внутренних поверхностей. В этом случае большую роль начинают играть затенение рельефа и шероховатость подложки, а получение однородных пленок становится практически невозможным без предварительного моделирования газовой динамики по методу Монте-Карло.

Другим важным фактором, определяющим возможность формирования пленок заданного состава, являются фазовые соотношения в системе. Как правило, в справочной литературе приводены фазовые диаграммы при атмосферном давлении, однако в условиях высокого или сверхвысокого вакуума, в которых зачастую проводят осаждение пленок, может наблюдаться совершенно другая картина. Так как равновесное парциальное давление газов над многими твердыми веществами часто достаточно велико (> 10^{-9} мбар), и значительно возрастает с повышением температуры, то в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-9} мбар) жидкая фаза может полностью отсутствовать на фазовой диаграмме, а переход вещества в газообразное состояние осуществляется непосредственно сублимацией твердой фазы.

Таким образом, равновесное давление насыщенных паров и связанная с ним скорость испарения компонента является важной термодинамической характеристикой систем. Однако осаждение пленок заданного состава часто осложняются химическими взаимодействиями (также зависимыми от парциальных давлений компонентов), равновесие которых опять же определяется внешним давлением. Большую роль может играть остаточный кислород воздуха, поскольку летучесть оксидов обычно существенно ниже летучести чистых металлов, а поверхность подложки может быть подвержена окислению, нарушающему условия эпитаксиального роста. Следовательно, оптимизация параметров осаждения однородных пленок требует тщательного исследования химических и фазовых равновесий в каждом конкретном случае.

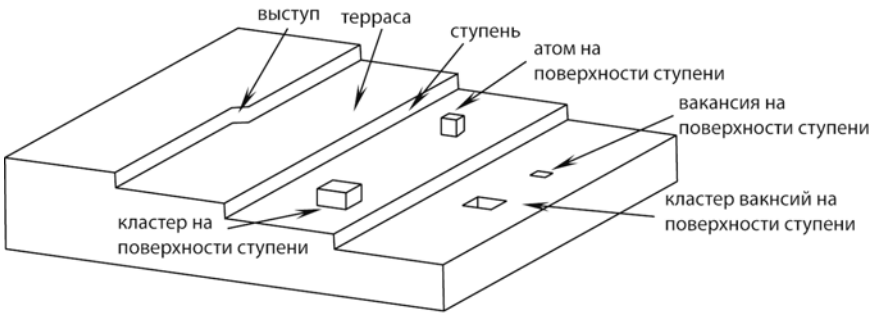
Механизмы роста пленок.

Механизм роста пленки зависит от условий роста, природы наносимого вещества, материала и структуры подложки (монокристаллическая, поликристаллическая, текстурированная, аморфная), а также метода получения. Тонкие пленки, в целом, разделяют на эпитаксиальные и неэпитаксиальные. В случае эпитаксиального роста кристаллическая решетка пленки является как бы продолжением кристаллической решетки подложки. При небольшом несоответствии параметров ячеек может наблюдаться формирование дислокаций несоответствия на границе «пленка-подложка», а также образование островковых структур (так называемых квантовых точек), которые будут рассмотрены несколько позже. Эпитаксиальный рост может наблюдаться и тогда,когда параметры ячейки сильно отличаются или пространственная группа материала пленки отлична от пространственной группы подложки. В этом случае элементарные ячейки пленки и подложки должны иметь такую взаимную ориентацию, чтобы было возможно «срастание» кристаллических решеток. Мы остановимся только на простейших моделях эпитаксиального роста на поверхности монокристаллов.

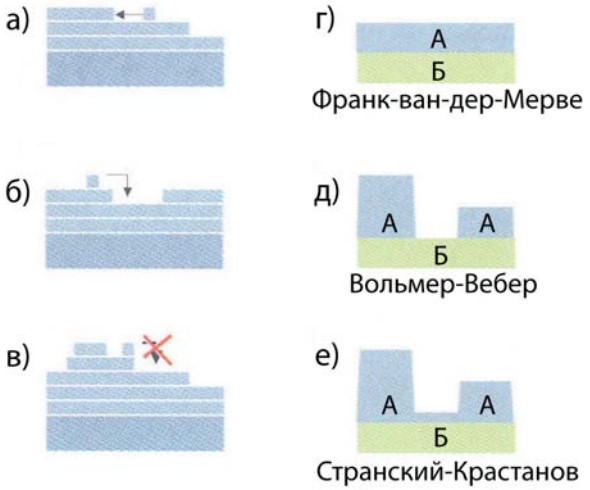
Рост пленки из газовой фазы начинается в областях поверхности подложки, которые наиболее выгодны с энергетической точки зрения. Даже чистые и хорошо отполированные поверхности монокристаллов содержат дефекты. Как правило, в структуре поверхности можно выделить террасы, ступени и выступы, расположение которых соответствует определенному кристаллографическому направлению. На поверхности террас могут осаждаться отдельные атомы, которые путем

поверхностной диффузии стремятся занять место в выступе или на ступени, так как эти позиции более выгодны энергетически. Если поверхностная диффузия затруднена, например, из-за низкой температуры, то осаждающиеся атомы могут образовывать на террасах агломераты – кластеры. При практически полном осаждении монослоя на поверхность могут оставаться такие дефекты как вакансии одного или нескольких атомов.

Наиболее простым механизмом роста пленок является гомоэпитаксия, при которой химический состав подложки и растущего слоя совпадают. В этом случае, при высоких температурах и/или скоростях поверхностной диффузии происходит ступенчатый рост, а при низких температурах двумерный островковый рост с образованием малоподвижных кластеров. Однако нередко имеет место и другая ситуация – если спуск атома со ступени кинетически затруднен, будет наблюдаться многослойный рост.



Строение поверхности монокристалла



Механизмы роста при гомоэпитаксии (а – ступенчатый, б – двумерный островковый, в – многослойный) и гетероэпитаксии (г, д, е).

Если состав пленки отличается от состава подложки, эпитаксиальный рост называют гетероэпитаксией. В этом случае необходимо принимать во внимание дополнительные условия: поверхностную энергию и несоответствие параметров ячеек (параметр рассогласования). В случае

достаточно близких параметров ячеек, различие в поверхностной энергии γ дает два возможных механизма роста пленки, изображенных на рис. Если

$$\gamma_{пленка} + \gamma_{пленка/подложка} \leq \gamma_{подложка},$$

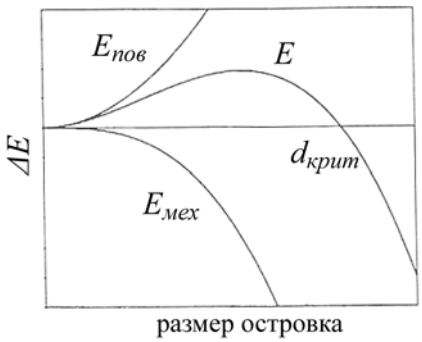
то происходит полное смачивание и рост по механизму Франка – ван-дер-Мерве. В противоположном случае наблюдается рост по механизму Вольмера–Вебера с образованием островковых структур. При рассмотрении этих механизмов существенными являются поверхностные энергии для разных кристаллографических плоскостей кристалла, которые не всегда можно найти в справочной литературе.

Если различие в параметрах кристаллических решеток пленки и подложки существенно, то наблюдается рост по механизму Странского–Крастанова. В этом случае параметр ячейки первого атомного слоя пленки равен постоянной решетки подложки, а структура находится в сильно напряженном состоянии. При дальнейшем послойном росте происходит релаксация напряжений, что может привести к островковому росту, несмотря на увеличение удельной поверхностной энергии.

Вклады поверхностной энергии и энергии сжатия/растяжения в механизм роста пленки могут быть выражены соотношением:

$$\Delta E = E_{пов} + E_{мех} = const_1 \gamma d^2 - const_2 k \xi^2 d^3,$$

где k – модуль упругости объемного материала и ξ - деформация. Таким образом избыток поверхностной энергии, связанный с островковым ростом, пропорционален площади поверхности (d^2), в то время как механическая энергия системы пропорциональна d^3. Следовательно, формирование островков оказывается выгодным только до достижения некоторого критического



Вклады поверхностной и механической энергии в размер

размера изолированных кластеров, тогда как при дальнейшем росте островки будут срастаться с образованием сплошной пленки. В этом случае элементарная ячейка пленки подвергается искажению: в плоскости, параллельной подложке кристаллическая ячейка сжимается/растягивается согласно условию эпитаксии, а в направлении перпендикулярном плоскости подложки наблюдается увеличение/уменьшение ее параметра в соответствии с коэффициентом Пуассона. Релаксация механических напряжений в пленке происходит за счет образования дислокаций несоответствия на границе раздела пленка/подложка.

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ)

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии появился в результате усовершенствования метода термического испарения с применением технологий сверхвысокого вакуума. Принципиальная схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии (MLB) изображена на рис, и включает в себя несколько источников, необходимых для контролируемого нанесения сложных по составу соединений. Как правило установка МЛЭ состоит из источников, шторок, закрывающих выходы, камеры и средств контроля и анализа *in-situ*.

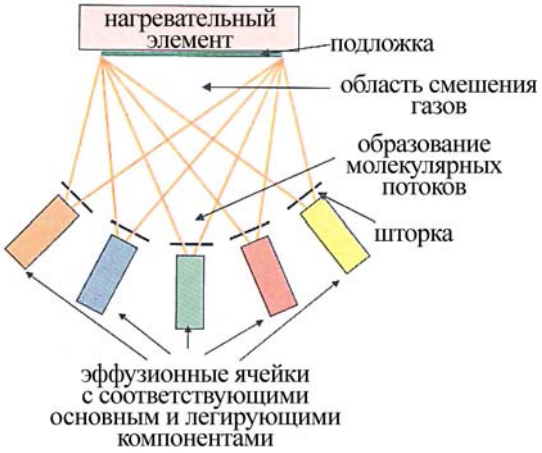


Схема установки молекулярно-лучевой эпитаксии.

Для введения в систему осаждаемого вещества можно применять ячейки Кнудсена, электронные испарители, газовые или паровые ячейки. Наибольшее распространение получили источники на основе ячеек Кнудсена, состоящих из тигля с веществом-прекурсором, испаряемым при повышенной температуре, и шторок, которые можно открывать и закрывать по мере необходимости. Скорость испарения N_e можно выразить уравнением:

$$N_e = \frac{p_e A_e}{\sqrt{2\pi k_B T}},$$

где p_e – равновесное давление паров, A_e – площадь щели шторки. Таким образом, количество осаждаемого компонента можно точно контролировать путем изменения только одного параметра – температуры.

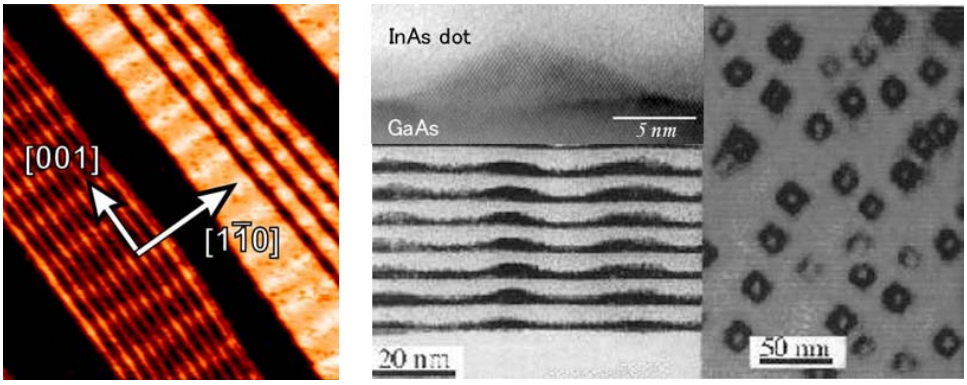
Молекулярно-лучевая эпитаксия является, пожалуй, самым совершенным методом получения тонких пленок, так как позволяет контролировать состав осаждаемой пленки и скорость осаждения даже в пределах одного монослоя. Кроме того, контроль процесса осаждения может осуществляться любыми методами, совместимыми с условиями сверхвысокого вакуума (РФС, LEED, HRLEED RHEED и т.д.), позволяющими детектировать отдельные монослои.

Путем поочередного напыления полупроводниковых слоев толщиной в несколько нанометров можно создавать так называемые полупроводниковые сверхрешетки, обладающие уникальной электронной структурой в результате эффектов размерного квантования. В настоящее время полупроводниковые сверхрешетки находят все более широкое применение в электронике. Одним из примеров является создание высокочастотных устройств на основе полупроводников класса $A^{III}B^{V}$. Так на основе соединений GaAs, GaP, $Al_{1-x}Ga_xAs$, $GaAs_xSb_{1-x}$ были созданы высокочастотные транзисторы и оптические устройства, позволяющие работать на терагерцовых частотах при размерах всего в несколько нанометров.

Метод МЛЭ широко используется для формирования массивов квантовых нитей и квантовых точек на основе полупроводниковых материалов. Использование подходов самоорганизации ростовых

поверхностей позволяет преодолеть фундаментальные ограничения литографии по уменьшению размеров элементов ниже ~50 нм. В частности массивы квантовых нитей можно получить нанесением долей атомного слоя полупроводника на профилированную поверхность монокристалла. Так как профилированная поверхность (с малым отклонением от кристаллографической плоскости с низкими индексами) обладает высокой энергией, она может самопроизвольно перестраиваться в систему пространственно-упорядоченных ступеней с параметром периодичности от единиц до десятков нанометров. Например, поверхность кристалла арсенида галлия с отклонением на 2° от плоскости (100) к плоскости (110) состоит из ступеней, ориентированных вдоль направления [110] с средним расстоянием между ними ~8 нм. Осаждение атомов полупроводника на такую поверхность методом МЛЭ позволяет сформировать изолированные квантовые нити на краях ступеней.

Упорядоченные массивы квантовых точек могут образовываться в результате релаксации упругих напряжений, возникающих при больших рассогласованиях параметров элементарных ячеек пленки и



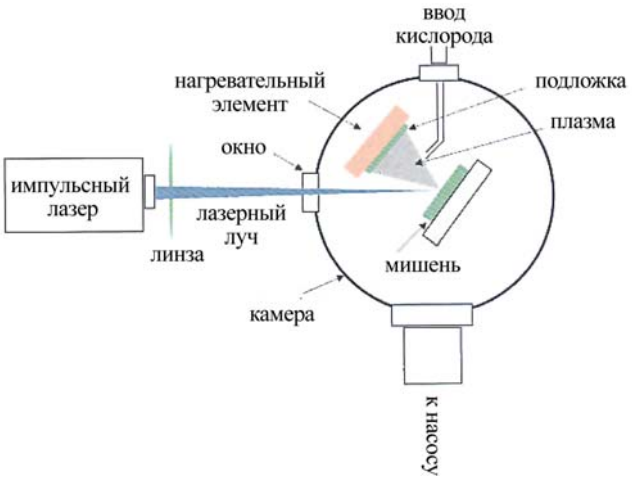
Квантовые нити Fe/Ir(111) (а) и квантовые точки InAs на GaAs (б).

подложки. Например, при нанесении слоя InAs на поверхность GaAs наблюдается образование упорядоченных пирамид InAs, что отвечает минимуму свободной энергии системы.

Кроме того, в ряде случаев при релаксации упругих напряжений в подобных структурах могут возникать системы впадин –так называемых антиточек.

Импульсное лазерное осаждение (ИЛО)

Схема установки, используемой для импульсного лазерного осаждения (PLD sputtering) пленок приведена на рис. Эксимерный лазер с короткими импульсами с энергией порядка 1 Дж/см^2 фокусируют на поверхности мишени, что приводит к образованию высокоэнергетической плазмы с плотностью энергии 3-5 Дж/см^2.



Установка для получения пленок импульсным лазерным осаждением.

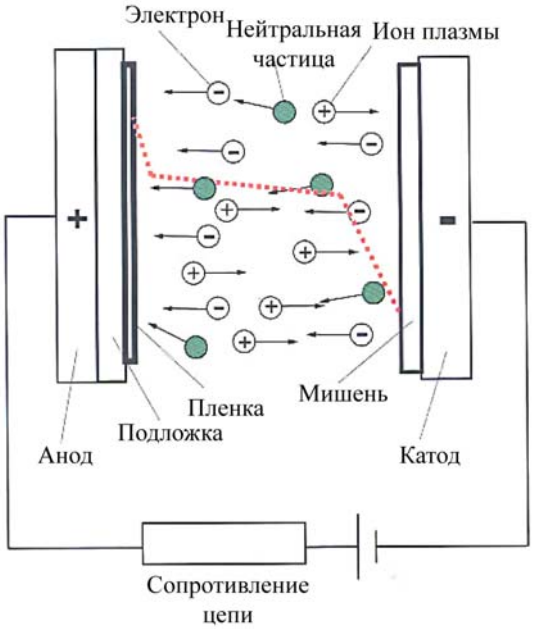
Образующаяся плазма состоит из нейтральных атомов, молекул и ионов, которые, достигая поверхности подложки имеют широкое распределение по энергиям (от 0,1 до 10 эВ). Основной проблемой данного метода является образование достаточно крупных кластеров в газовой фазе, что отрицательно сказывается на качестве пленки. Чтобы свести это явление к минимуму, используют установки с времяпролетным разделением частиц.

Импульсное лазерное осаждение представляет собой универсальный метод, позволяющий осаждать многокомпонентные соединения, в том числе сложные оксиды. Наиболее важным фактором при этом является возможность точно контролировать химический состав пленки, подбирая необходимый состав мишени. Кроме того, данный метод не требует сверхвысокого вакуума, что не только делает технологию ИЛО доступной, но и позволяет проводить процесс при высоких парциальных давлениях кислорода, достаточных для образования оксидов.

Чтобы увеличить покрываемую поверхность, в некоторых случаях подложку располагают параллельно направлению распространения плазмы, что позволяет получать пленки большой площади, но требует непрерывного вращения образца для однородности формируемого покрытия.

Распылительное осаждение

Одним из простейших методов распылительного осаждения является (катодное) распыление на постоянном токе (DC spattering). Общая схема установки приведена на рис. XXX. Обычно напыление ведут в вакууме 10^{-1}-10^{-3} мбар. Мишень и подложка выступают в качестве электродов с разностью потенциалов в несколько сотен вольт, между которыми возбуждают плазменный разряд. Мишень выступает в качестве катода, и ее материал подвергается разрушению положительно заряженными ионами плазмы. Распыленные таким образом атомы мишени осаждаются на подложку. При этом разряд в плазме поддерживается за счет ионизации атомов распыляемого газа быстрыми электронами.



Установка для распыления на постоянном токе

Степень ионизации плазмы в этом методе составляет около 1%, что существенно ограничивает скорость роста пленки. Чтобы увеличить степень ионизации плазмы используют принцип магнетронного распыления. Во внешнем магнитном поле движение электрона происходит по спирали, что значительно повышает вероятность ионизации атомов вблизи катода. Это позволяет снизить давление рабочего газа, однако применимость метода магнетронного распыления ограничивается невысокой однородностью травления материала мишени.

Другое ограничение метода распылительного осаждения состоит в требовании хорошей электропроводности подложки. Для осаждения на непроводящие подложки необходимо использовать высокочастотный плазменный разряд, чтобы избежать накопления избыточного заряда на поверхности. Однако применение переменного тока ограничивает скорость роста пленок в связи с испарением атомов с поверхности при приложении обратного потенциала. В этом случае контроль скорости роста осуществляют варьируя площадь рабочих электродов.

Распылительное осаждение широко используют для получения комплиментарных металл-оксидных полупроводников (CMOS) напылением слоев металла. Распространенность этой технологии в первую очередь связана с простотой реализации, не требующей условий сверхвысокого вакуума.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

Благодаря широкому применению химического осаждения из газовой фазы в технологии тонкопленочных материалов, общие принципы этого метода в настоящее время достаточно хорошо разработаны. В ходе химического осаждения из газовой фазы рост пленок происходит в результате химической реакции прекурсоров в газовой фазе вблизи поверхности подложки. Подвод энергии, необходимой для протекания реакции, осуществляют нагреванием подложки. Некоторые разновидности метода CVD включают в себя микроволновое воздействие или облучение ультрафиолетовым светом, что позволяет снизить температуру реакции. Кроме реактора, в котором происходит осаждение, установка также включает систему подвода прекурсоров и системы отвода газов. Осуществление метода требует подбора соединений стабильных в газовой фазе и легко разлагающихся при нагревании. Технология CVD широко используется для формирования слоев изолирующих материалов CMOS, например, Si, SiN_x, SiO_2, по реакциям:

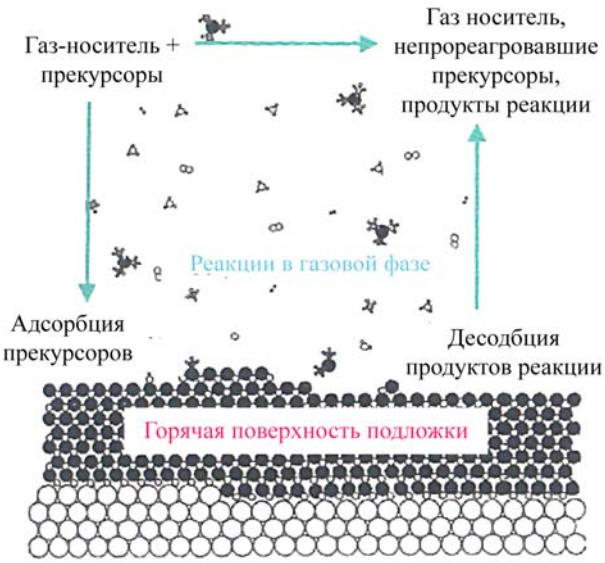


Схема процесса химического осаждения из газовой фазы.

Si: $SiH_4 \leftrightarrow Si_{тв}+2H_2$ 580-650°C, 1 мбар;

SiN_x: $3SiH_4+4NH_3 \leftrightarrow Si_3N_4+2H_2$ 700-900°C, атмосферное давление;

SiO_2: $SiH_4+O_2 \leftrightarrow SiO_2+2H_2$ 450°C, 1 мбар.

Однако, пленки диоксида кремния полученные этим методом оказываются сильно напряженными, в связи с чем для получения покрытий SiO_2 используют кремнийорганические прекурсоры:

$Si(C_2H_5O)_4+12H_2O \leftrightarrow SiO_2+8CO_2+10H_2O$ 700°C.

Используя комплексы с органическими лигандами и другие металлоорганические соединения ,получают и соединения металлов II группы. Эти подходы выделяют в особый класс методов химического осаждения из газовой фазы – MOCVD (metallorganic chemical vapor deposition).

Прекурсоры.

Использование вещества в качестве прекурсора для химического осаждения пленок предполагает наличие высокого давления паров над твердой фазой (высокую летучесть), что необходимо как для хорошего смешения исходных компонентов, так и для их массопереноса к подложке. Нижнюю границу давления паров в методе CVD определяют как 0,1 мбар при 100 °C. Дополнительные требования включают достаточно высокуюя стабильность соединений, во избежание их разложения вне области подложки, и полноту протекания реакции без загрязнения пленки посторонними элементами. Таким образом, условия стабильности и летучести прекурсоров задают диапазон параметров синтеза, используемых при осаждении пленок.

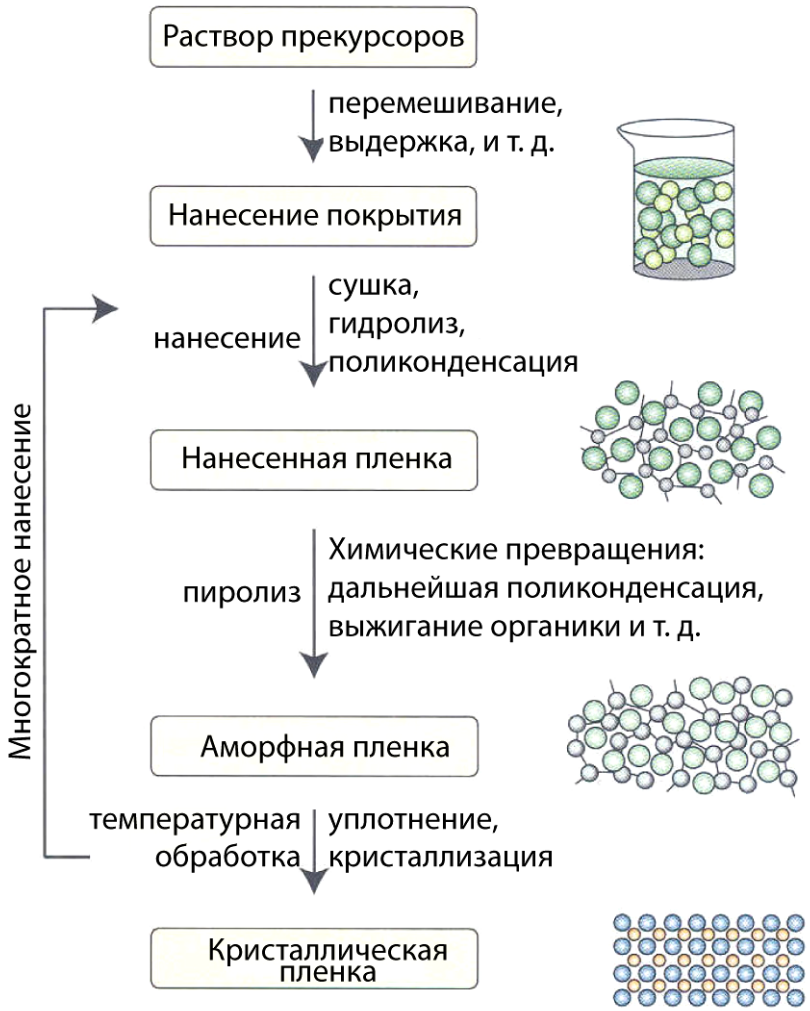
Прекурсоры, как правило, содержат один или несколько атомов металла и органическую составляющую. Чаще всего используют алкоголяты, кетонаты или карбоксилаты, в которых присутствуют связи «металл-кислород». Для получения пленок соединений, не содержащих кислорода, например, полупроводников, применяют безкислородные органические лиганды. Металлоорганические соединения тяжелых элементов оказываются достаточно летучими только при полном заполнении координационной сферы металла объемными органическими лигандами. В кристаллической структуре таких соединений присутствуют слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между отдельными молекулами комплекса. Для металлов, не склонных образовывать ионные связи, можно использовать алкоксиды ($Ti(O\mathit{iPr})_4$) или алкильные соединения, которые имеют достаточно высокую летучесть.

Использование гетерометаллических комплексов, содержащих несколько различных ионов металлов, позволяет повысить однородность осаждения пленок и применяется при создания сложных оксидных структур. Смешаннолигандные комплексы и различного рода аддукты применяют для четкой регуляции температуры испарения и разложения, а также для повышения устойчивости комплекса к полимеризации и к гидролизу при хранении.

Контроль роста

Основной движущей силой разложения прекурсоров в методе CVD является тепловая энергия подложки. В зависимости от температуры возможно доминирование одного из двух факторов, ограничивающих скорость роста пленки: при низкой температуре подложки им является вероятность разложения прекурсоров, а при высокой – скорость массопереноса.

Процесс осаждения пленки состоит из нескольких стадий, начиная с разложения прекурсора, которое может включать большое количество промежуточных реакций, и заканчивая ростом двумерного



Стадии осаждения пленок химическим осаждением из растворов.

кристалла, что усложняет описание кинетики осаждения. Кинетические ограничения связаны с энергией активации, E_a, соотношением:

$$j_к = const_1 N \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

где N – концентрация прекурсора над подложкой. Следует учесть, что скорость роста может локально увеличиваться за счет экзотермичности процесса разложения прекурсора.

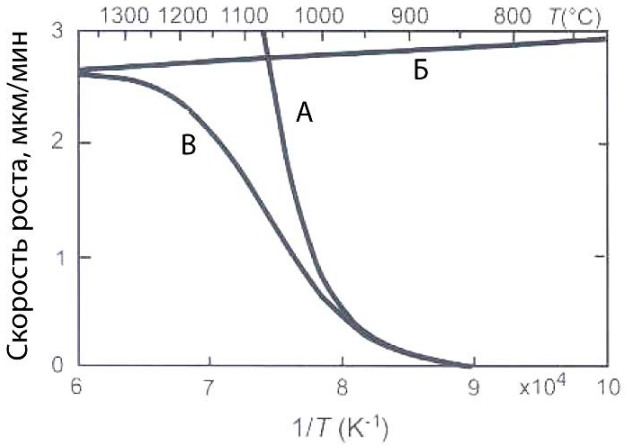
При средних и высоких температурах экспоненциальное увеличение скорости роста пленки приводит к тому, что лимитирующей стадией процесса осаждения становится массоперенос, скорость которого выражается уравнением:

$$j_м = const_2 N \frac{\sqrt{D}}{T}.$$

Коэффициент диффузии D определяется через среднюю скорость молекул $<v>$ и длину их свободного пробега λ, как $D = \lambda<v>/3$. В отличии от скорости диффузии в твердом теле, скорость газовой диффузии мало зависит от температуры. Для идеального газа $j_м \sim 1/T^{1/4}$, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами, однако принимая во внимание цилиндрическую геометрию реактора, обычно считают $j_м \sim 1/T^{1/6}$. Скорость роста j_p можно выразить соотношением:

$$\frac{1}{j_p} = \frac{1}{j_м} + \frac{1}{j_к}.$$

Причем она определяется более медленным из потоков. Таким образом, в зависимости от лимитирующего процесса, выделяют два режима роста пленок:



Режимы роста пленки: А – кинетический режим, Б – диффузионный режим, В – результирующая кривая.

Диффузионный режим. В этом случае лимитирующей стадией является массоперенос, тогда как скорость осаждения достаточно высока. Обычно для создания температурных градиентов в диффузионном режиме используют реакторы с холодными стенками. Однако, так как локальная скорость осаждения сильно зависит от формы потока, а в реакторах с холодными стенками линии тока в сечении реактора не параллельны, возможно неравномерное нанесение пленки.

Кинетический режим. Лимитирующей стадией является рост пленки. Скорость осаждения слабо зависит от плотности потока, что делает возможным осаждение тонких пленок на рельеф сложной формы. Однако экспоненциальная зависимость скорости осаждения от температуры требует прецизионного контроля температуры и высокой однородности подложек большого размера.

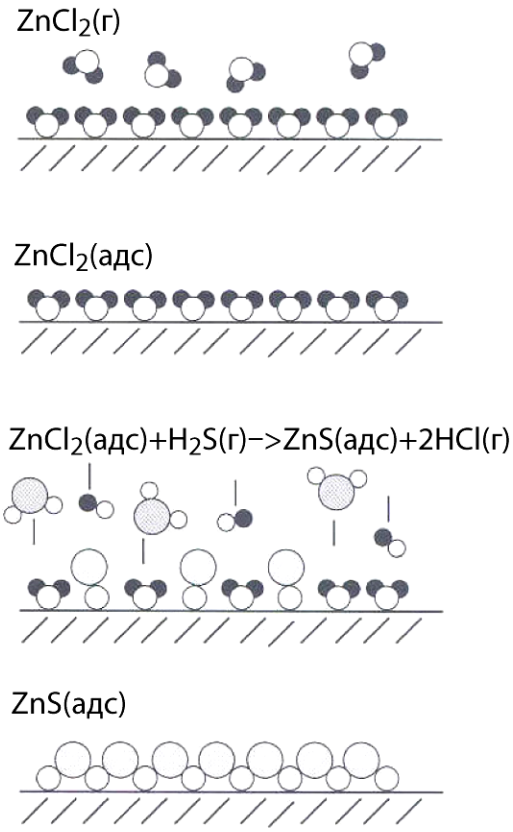
Нанесение тонких пленок на сложный рельеф.

Нанесение тонких пленок, повторяющих сложный рельеф поверхности широко используется в технологии изготовления интегральных схем, например при напылении слоев диэлектрика в производстве динамической оперативной памяти (DRAM). Получение тонких пленок на подложках со сложным рельефом возможно исключительно в условиях кинетического режима, поэтому осаждение ведут при низких температурах и низких давлениях, несмотря на значительное снижение скорости роста. При этом, диапазон условий удовлетворяющий как приемлемой точности повторения рельефа, так и высокой скорости роста обычно достаточно узок, что приводит к необходимости дополнительной оптимизации процесса осаждения.

Послойное осаждение пленок.

Аналогично методу молекулярно-лучевой эпитаксии, послойное химическое осаждение из газовой фазы является своего рода вершиной технологического развития процесса CVD. И хотя при химическом осаждении возможности анализа фаз *in-situ* сильно ограничены, с помощью данного метода удается успешно получать тонкие пленки большой площади для производства светоизлучающих диодов на основе допированных полупроводников класса $A^{III}B^{V}$.

Достойны упоминания и модификации метода послойного химического осаждения из газовой фазы, включая импульсное лазерное осаждение из металлоорганических прекурсоров; атомную эпитаксию (atomic layer epitaxy, ALE) и атомное осаждение (atomic layer deposition, ALD), в основе которых лежит хемосорбция полярных молекул на поверхности подложки. Так, были получены моно- и мультислои сульфида цинка, используемые для изготовления флуоресцентных экранов. Процесс формирования пленки включает адсорбцию монослоя молекул $ZnCl_2$ из газовой фазы и последующую обработку сероводородом с образованием ZnS. Многократное повторение процедуры позволяет получить пленку с заданным количеством монослоев.



Послойный рост ZnS.

Химическое осаждение из растворов.

Общая схема процесса химического осаждения из растворов приведена на рис.. Основная сложность в формировании пленок заданного состава этим методом состоит в выборе состава и соотношения химических реагентов в маточном растворе. Кроме того, следует учитывать кинетику реакций, эффекты адгезии и смачивания подложки, что приводит к необходимости введения дополнительных компонентов – стабилизирующих агентов или поверхностно-активных веществ. Непосредственно нанесение раствора на подложку проводят с использованием следующих методов:

- Нанесение на вращающуюся подложку (spin-coating), при котором распределение раствора по поверхности происходит за счет центробежной силы (широко применяется для нанесения пленок на гладкие подложки);
- Вытягивание из раствора (dip-coating), при котором распределение раствора по поверхности происходит за счет адгезионных сил (широко применяется для нанесения пленок на крупные детали сложной формы);
- Нанесение из аэрозоля (spray coating), основанное на осаждении капель аэрозоля под действием гравитационных или электростатических сил.

После нанесения пленку подвергают высушиванию, гидролизу или полимеризации в зависимости от выбранного состава и метода получения. Термическая обработка приводит к разложению прекурсоров и образованию кристаллической фазы путем гетерогенной или гомогенной нуклеации. Микроструктура пленок сильно зависит от кинетики и термодинамики твердофазных реакций, происходящих при переходе от аморфной или нанокристаллической промежуточных фаз к кристаллической пленке, что зависит непосредственно от химического состава покрытия.

Многократное повторение этих процедур позволяет увеличить толщину пленки или формировать многослойные покрытия.

Благодаря простоте реализации и низкой стоимости, метод химического осаждения из растворов широко применяется в современной микро- и наноэлектронике, например при изготовлении устройств памяти FeRAM.

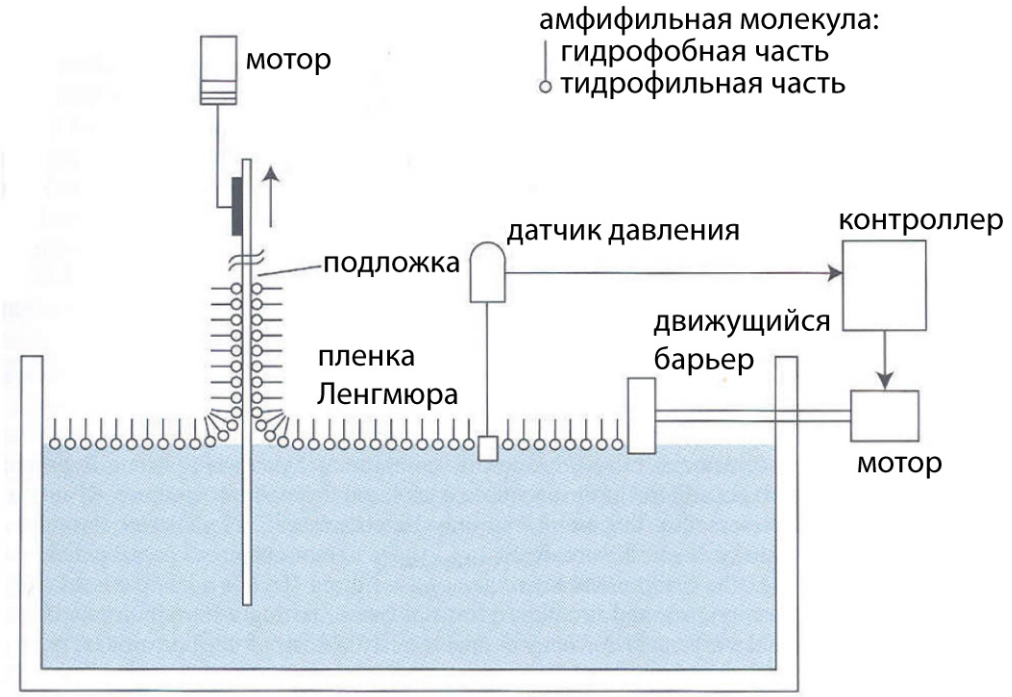
Пленки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ)

Метод формирования молекулярных слоев с использованием самосборки молекул на границе раздела фаз был разработан в 30-х годах прошлого века И. Ленгмюром и его ученицей К. Блоджетт. На долгое время забытый, метод ЛБ стал активно развиваться в последней трети 20 века. Сегодня этот метод широко применяется для нанесения моно- и поли- слоев органических молекул, молекулярных комплексов, пространственно-организованных массивов наночастиц и даже фотонных кристаллов.

Классический метод ЛБ использует так называемые амфифильные молекулы, которые состоят из гидрофильной части (содержащей полярную органическую группу, например, карбоксилатную, аминную, спиртовую и т.д.), и гидрофобной части – углеводородной цепи. В разбавленных растворах такие соединения формируют мономолекулярные пленки на поверхности растворителя. При этом в зависимости от его полярности ориентация молекул на границе раздела «жидкость-газ» оказывается различной: в воде гидрофобные части молекул находятся над поверхностью жидкости, а в масле гидрофобная часть, наоборот, ориентируется к жидкой среде. Для получения конденсированных монослев рабочая площадь ванны ограничивается подвижными барьерами, изменяющими эффективную поверхность раздела. Первоначально количество ПАВ рассчитывается таким образом, чтобы его молекулы только частично заполняли поверхность. При сдвиге барьера, давление в монослое возрастает, а молекулы ПАВ собираются в плотноупакованный слой на границе раздела фаз.

Сжатие монослоя с одновременным вытягиванием предварительно погруженной в жидкость подложки позволяет осадить на нее ориентированный монослой молекул ПАВ. Для контроля процесса осаждения давление в монослое контролируют с помощью специальных датчиков – пластинок Вильгельми, что дает возможность получать однородные монослои.

Следует отметить, что идеальность формируемой структуры во многом зависит от степени гидрофобности и структуры подложки. Очевидно, что полярные головки молекул ПАВ будет лучше координироваться к гидрофильной поверхности, а неполярные углеводородные “хвосты” – к гидрофобной. Большинство обычно используемых подложек, таких, как стекло, кварц, кремний, алюминий, хром и их оксиды, имеют гидрофильную поверхность. Получение гидрофобных подложек (например, кремния) часто требует снятия приповерхностного оксидного слоя или ее терминирования неполярными группами.



Нанесение пленок методом Ленгмюра-Блоджетт

Последовательный цикл «вытягиваниеяпогружения» позволяет получить чередующиеся монослои молекул, ориентированных «голова к голове» и «хвост к хвосту». Циклы «погружение-погружение» или «вытягивание-вытягивание» приводят к формированию пленок типа «голова к хвосту». Очевидно, что такие пленки обладают низкой упорядоченностью и стабильностью, причем, дефектность и устойчивость пленок должна расти с увеличением полярности гидрофильной части молекулы. Кроме того, такие пленки обычно имеют нецентросимметричное строение, а, следовательно, могут проявлять нелинейнооптические свойства.

Отклонения от идеальной структуры слоев выражают параметром ϕ:

$$\phi = \frac{\theta_{\uparrow}}{\theta_{\downarrow}},$$

где $\theta_{\uparrow}$ и $\theta_{\downarrow}$ – доля осажденных молекул при вытягивании и погружении подложки, соответственно. Для идеальных пленок типа «голова к голове» или «хвост к хвосту» ϕ=1, а для пленок типа «голова к хвосту» ϕ<<1 или ϕ>>1, в зависимости от ориентации пленки и гидрофильности подложки.

Адсорбционный слой не обязательно должен быть сформирован из молекул одного типа. Возможно и получение смешанных монослоев. Структура многокомпонентного монослоя зависит от взаимного соотношения количеств веществ, размера и строения составляющих его молекул. При одинаковых длинах главных осей молекул и близком строении длинноцепочечных фрагментов можно получить практически равномерный смешанный слой.

Метод ЛБ позволяет наносить разнообразные органические моно- и полислои с хорошо контролируемой структурой на молекулярном уровне. Несмотря на ограниченность выбора наносимых систем, метод ЛБ все более широко используется в технологии для реализации процессов фотолитографии с повышенной однородности и для разработки плоских дисплеев, оптических сенсоров, нелинейно-оптических устройств, являясь ключевым методом молекулярной электроники.