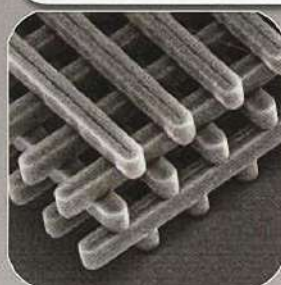
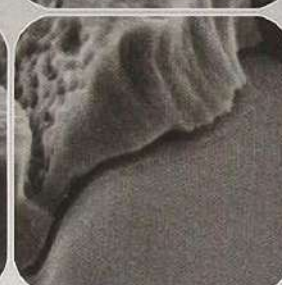
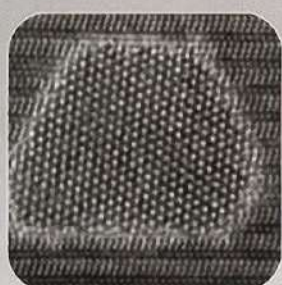
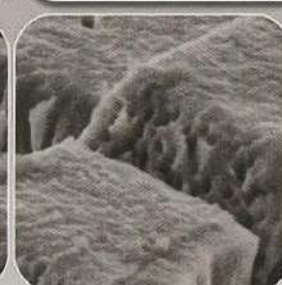
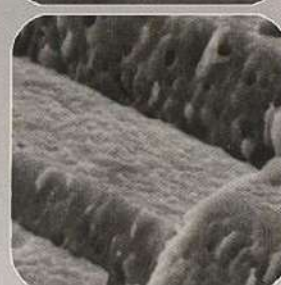


ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИЮ



В. И. Марголин
В. А. Жабров
Г. Н. Лукьянов
В. А. Тупик





**В. И. МАРГОЛИН,
В. А. ЖАБРЕВ,
Г. Н. ЛУКЬЯНОВ,
В. А. ТУПИК**

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИЮ

*РЕКОМЕНДОВАНО
УМО вузов РФ по образованию
в области радиотехники, электроники,
биомедицинской техники и автоматизации
в качестве учебника для студентов вузов,
обучающихся по направлению 211000 —
«Конструирование и технология
электронных средств»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2021

ББК 30.6
М 25

Марголин В. И., Жабрев В. А., Лукьянов Г. Н., Тупик В. А.
М 25 Введение в нанотехнологию: Учебник. — СПб.: Издательство «Лань», 2021. — 464 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1318-8

Учебник содержит общие представления о предмете нанотехнологии, понятия нанонауки и наномира и их отличие от представлений классической и квантовой физики. Описаны проблемы перехода от микротехнологии к нанотехнологии и особенности наноразмерного состояния вещества, основные традиционные и специфические проблемы нанохимии и нанофизики, проблемы чистоты поверхности материала и вещества. Анализируются основные характеристики наночастиц, определяющие их механические, электрофизические и иные свойства, а также влияющие на применимость этих характеристик для решения технологических задач в материаловедении, машиностроении, химическом и электронном производстве. Рассмотрены проблемы размерных эффектов, основы фрактальной геометрии, фрактальной физики и нелинейной динамики.

Проанализированы вопросы самоорганизации наноструктур и некоторые вопросы синергетики, проблемы невоспроизводимости в нанотехнологии и нанодисперсного состояния вещества. Рассмотрены наноструктура объемных и поверхностных областей наноматериалов, наноразмерные объекты на основе углерода, вопросы нанометрологии. Описаны методы создания упорядоченных нанообъектов, области применения наноразмерных структур и материалов, созданных с их применением, и перспективные направления применения нанотехнологии. Учебник предназначен для студентов, обучающихся по программе бакалавров, студентов старших курсов, обучающихся по программам инженеров, магистров и аспирантов, а также специалистов, работающих в направлении нанотехнологии.

ББК 30.6

Рецензенты:

Ф. Ф. ЛЕГУША — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики Санкт-Петербургского государственного морского технического университета;

Л. А. ИГНАТЬЕВА — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Санкт-Петербургского государственного морского технического университета;

В. В. ГУСАРОВ — профессор, зав. кафедрой физической химии Санкт-Петербургского государственного технического института (технического университета), член-корреспондент РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется Законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.*

*Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2012
© В. И. Марголин, В. А. Жабрев,
Г. Н. Лукьянов, В. А. Тупик, 2012
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2012

ОТ АВТОРОВ

Предлагаемое вашему вниманию учебное пособие «Введение в нанотехнологию» авторы считают своим долгом и приятной обязанностью посвятить 80-летию выдающегося советского и российского химика — академика Николая Тимофеевича Кузнецова. Николай Тимофеевич всегда проявлял интерес к нашим работам, оказывал всемерную поддержку, и без его доброго отношения вряд ли эта книга могла бы появиться на свет.

Академик Н. Т. Кузнецов — выдающийся ученый-химик современности, автор более 500 научных работ, родился 25 сентября 1931 г. на хуторе Хорошевский Тагинского района, ныне Ростовской области. Окончил в 1954 г. химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова и с 1957 г. работает в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. Основные работы Н. Т. Кузнецова посвящены изучению неорганических гидридов, координационных соединений и новых неорганических материалов. Он разработал принципиально новый подход к формированию электроннодефицитных кластерных борогидридов, позволяющий прогнозировать пути синтеза новых классов соединений; совместно со своими учениками синтезировал новые типы кластерных боранов, гетероборанов, металлоборанов; выявил способность боранов и гетероборановых кластерных структур выступать в роли новых типов лигандов в координационных соединениях; синтезировал новые гидридные фазы.

На этой основе создана технология энергоемких веществ для нейтронной терапии, обратимых аккумуляторов водорода, катализаторов нейтроннозащитных материалов, ряд новых лазерных материалов на основе фосфатов, алюминатов, титанатов, скандиатов, танталатов, а также оксидных ВТСП-материалов. Академик Н. Т. Кузнецов руководил работой по созданию новых поколений лекарственных веществ и методов лечения на основе боро-нейтронозахватной терапии



*Николай Тимофеевич
Кузнецов*

онкозаболеваний. Занимался созданием композитных материалов на основе кремния для современной авиационной, космической, подводной техники. Занимался разработкой способов и приборов определения концентрации углекислого газа, метана, углеводов, аммиака, сероводорода в микроколичествах. Осуществлял разработку прибора по неинвазивной диагностике диабета на основе анализа выдыхаемого воздуха (по наличию паров ацетона). Николай Тимофеевич — заслуженный профессор МГУ им. М. В. Ломоносова (1999); почетный доктор Ростовского государственного университета; почетный профессор РХТУ; почетный профессор МИТХТ им. М. В. Ломоносова; почетный работник высшего профессионального образования РФ; лауреат Госпремии РФ (1996); лауреат премии Правительств РФ (2004); лауреат премии Президента РФ в области образования; лауреат орденов Почета, Дружбы.

С 1991 по 2000 г. Н. Т. Кузнецов возглавлял кафедру неорганической химии Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. Академик Н. Т. Кузнецов — член Бюро Отделения химии и наук о материалах РАН, главный редактор издания «Журнал неорганической химии» и журнала «Координационная химия».

Николай Тимофеевич Кузнецов определил главное направление данной книги: показать, что формирование вещества и тем более материала на основе наночастиц — сложный, но вполне познаваемый процесс. Внесение принципов нанотехнологий в физическую и химическую науку приведет к созданию новых уникальных материалов и композиций, особенно востребованных в современной радиоэлектронике. Отличное знание физики, химии, химической технологии, историографии науки позволили Н. Т. Кузнецову объединить авторов вокруг поставленной цели — создать современный учебник по химическим и физическим аспектам нанотехнологий.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Существует ли объективно наномир или же это некая спекуляция на модную тему? Имеются ли в природе наноразмерные объекты, индивидуальные по свойствам, независимые от других объектов и обладающие уникальными особенностями, отличающимися, и весьма существенно, от свойств макро- и микромиров? Соответственно, существует ли для мира науки и техники проблема перехода от микромира к наномиру, а в более узком аспекте — от микротехнологии и микроэлектроники к нанотехнологии и наноэлектронике? Наша цель состоит в том, чтобы показать, что наблюдаемые многочисленные экспериментальные факты, иногда достаточно парадоксальные, приводят к развитию новых концепций и идей, которые дадут доказательства очевидности наномира. Проблема наносостояния не является новой для химии и материаловедения. Р. Зигмонди в 1925 г. и Т. Сведберг в 1926 г. были первыми, кто получил Нобелевские премии за важные наблюдения в химии дисперсных (нано) систем. За 70–90 лет химики синтезировали несколько тысяч различных нанообъектов — частиц, материалов, структур. Это нанодисперсные порошки различных материалов, коацерваты, тактоиды, фазоиды, аллофены, гигантские кластеры, фуллерены, фуллериды, нанотрубки и т. п. Для неорганической химии переход в наноразмерный масштаб позволил обнаружить многие новые структурные типы, строение которых не соответствует незыблемым в макромире законам классической кристаллографии. В наномире были открыты объекты, имеющие ось симметрии пятого порядка, что категорически запрещалось классической кристаллографией. Наночастицы связывают самые разнообразные структурные элементы — одномерные, двумерные, трехмерные, фрактальные и всевозможные их комбинации. Что же предопределяет такое многообразие структур в наномире? Ответ на этот вопрос заключен в квантовом характере наносостояния и особых статистических законах, доминирующих в наномире. Наносистемы далеки от равновесного состояния, в том числе и вследствие наличия развитой поверхности. Положения атомов вблизи поверхности геометрически и физически отличны от положений атомов в объеме кристалла, что было отмечено еще академиком

И. Е. Таммом. Состав приповерхностного слоя не соответствует стехиометрическому составу химического соединения. Глубина модуляции структуры может простирается на несколько монокристаллических слоев.

Нобелевский лауреат И. Р. Пригожин указал на невозможность простого перехода от процессов на макроскопическом уровне к обратимым процессам на микроскопическом уровне и определил круг проблем, связанных с решением этой задачи. Выдающиеся открытия зарубежных и отечественных химиков в области синтеза и исследования строения наночастиц открывают новую страницу в исследовании этой проблемы. Методы микроскопии высокого разрешения и методы изучения фемтосекундных физических и химических процессов позволяют также экспериментально изучать наносостояние в реальном времени и в реальном масштабе и определить многие свойства, необходимые для следующего шага — перехода от микротехнологий к нанотехнологиям.

Наивно было бы думать, что до наступления эры нанотехнологии человек не сталкивался и не использовал объекты и процессы на наноуровне. Так, биохимические реакции между макромолекулами, из которых состоит все живое, получение фотографических изображений, катализ в химическом производстве, бродильные процессы при изготовлении вина, сыра, хлеба и другие происходят на наноуровне. Однако «интуитивная нанотехнология», первоначально развивавшаяся стихийно, без должного понимания природы используемых объектов и процессов, не может быть надежной основой в будущем. Поэтому первостепенное значение имеют фундаментальные исследования, направленные на создание принципиально новых технологических процессов и продуктов. Возможно, нанотехнологии смогут заменить некоторую часть морально устаревших и неэффективных технологий, но все-таки их главное место — в новых областях, в которых традиционными методами в принципе невозможно достигнуть требуемых результатов.

Академик А. И. Рusanов показал, что понятие фазового или агрегатного состояния неприменимо к наночастицам. На новый тип динамических состояний материи, названных «диссипативными структурами», указал И. Р. Пригожин. Для химии и биологии диссипативные структуры представляют особый интерес. Их появление в системе свидетельствует о когерентных процессах, идущих на надмолекулярном уровне, отражением чего являются своеобразные свойства этих структур.

Основаниями для новой технологии являются глубокие знания свойств каждого атома вещества из таблицы Менделеева и наличие сил притяжения между ними при расстояниях < 1 нм. В результате действия этих сил могут образовываться атомные конфигурации с прочными связями (ковалентными, ионными, металлическими) или слабыми (ван-дер-ваальсовыми, водородными и др.). Атомные ассоциаты, содержащие небольшое количество атомов, называют молекулами или кластерами. Чем меньше частица и ниже температура, тем сильнее проявляются ее квантовые свойства. Однако сильные изменения свойств наночастиц по сравнению с макрочастицами того же вещества наступают, как правило, задолго до проявления квантовых пределов (обычно при размерах < 100 нм). Для разных свойств (химических, физических и др.)

этот критический размер может быть разным даже для одного и того же вещества, как и характер их изменений.

При малых размерах и низких температурах возможно возникновение специфических квантовых размерных эффектов, которые могут быть использованы в электронике, оптике, вычислительной технике. Ярким проявлением подобного поведения являются так называемые квантовые точки, проволоки, кольца и т. п. Ввиду резкой зависимости свойств вещества от числа одинаковых атомов в кластере это число иногда называют третьей координатой таблицы Менделеева.

Взаимодействие наночастиц, образующих большие системы и структуры — кристаллы, квазикристаллы, спирали, колеса, оболочечные частицы и т. п., — определяется самоорганизацией этих систем. Наиболее подробно эти вопросы проработаны Ю. Д. Третьяковым. Б. Фуллер, впрочем, саркастически заметил, что химики вынуждены признать существенными эти процессы, так как каждый раз, когда они пытаются выделить один элемент из комплекса или изолировать атомы или молекулы из соединения, отдельные части или их отдельные свойства не объясняют целого.

Последние достижения в области нанотехнологий стали возможными в связи с появлением в руках исследователей набора аналитических методов расшифровки тонкой структуры наночастиц, локального химического анализа и компьютерных программ, обеспечивающих пространственную трансляцию изображения наблюдаемых процессов.

Таким образом, будущее наномира не только в том, что будет существовать и развиваться наноэлектроника, нанохимия или нанобиология. Важнейшим прикладным значением наносостояния является возможность конвергенции неорганического, органического и биологического мира и создание невиданных ранее в природе новых веществ. Поэтому можно только приветствовать появление учебника, в котором проложен мост к пониманию физических и физико-химических основ нанотехнологии и наноэлектроники, рассмотрены на соответствующем уровне основы фрактальной геометрии, фрактальной физики и нелинейной динамики. Особо надо отметить, что также рассмотрены физические основы технологических процессов микроэлектроники и ее метрологической базы, что является хорошим фундаментом для изучения основ нанотехнологии.

*В. В. ГУСАРОВ — профессор, зав. кафедрой физической химии
СПбГТИ (ТУ), член-корреспондент РАН*

ВВЕДЕНИЕ

В 1937 г. гарвардский математик Говард Айкен предложил проект создания большой счетной машины на электромеханических реле. Спонсировал работу президент компании IBM Томас Уотсон, который вложил в нее 500 тыс. долларов. Проектирование «Марк-1» началось в 1939 г., строило эту машину нью-йоркское предприятие IBM. «Марк-1» содержал около 750 тыс. деталей, 3304 реле и более 800 км проводов. При огромных размерах и массе машина работала лишь в силу десяти арифмометров, поэтому, по большому счету, ее нельзя считать первой ЭВМ. Тем не менее в 1944 г. готовая машина была официально передана Гарвардскому университету (рис. В.1).

В 1942 г. американский физик Джон Моучли разработал, а затем и представил собственный проект вычислительной машины. В работе над проектом ЭВМ ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer — электронный числовой интегратор и калькулятор) под руководством Джона Моучли и Джона Эккерта участвовало 200 человек. Весной 1943 г. ЭВМ была построена, а в феврале 1946 г. рассекречена. ENIAC, содержащий 17 468 электронных ламп шести различных типов, 7200 кристаллических диодов, 70 000 резисторов, 10 000 конденсаторов и 4100 магнитных элементов, занимавший площадь

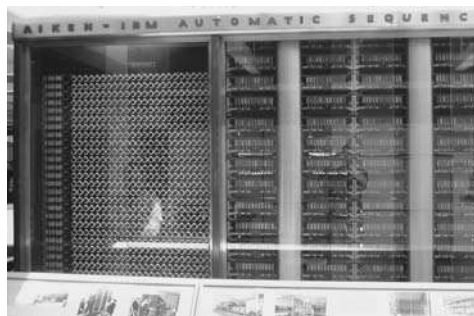


Рис. В.1
ЭВМ «Марк-1»

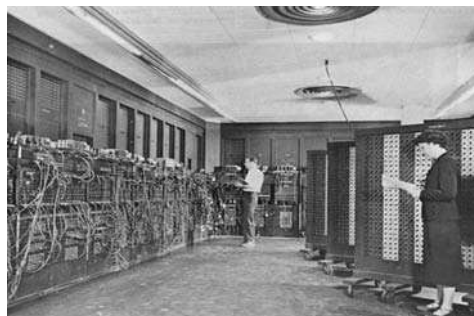


Рис. В.2
ЭВМ ENIAC

300 кв. м и потреблявший мощность 174 кВт (рис. В.2), в 1000 раз превосходил по быстродействию релейные вычислительные машины. Этот компьютер проработал до 1955 г. (подвергаясь периодической модернизации) и выполнял баллистические расчеты, использовался в метеорологических исследованиях. На ENIAC были сделаны предварительные расчеты для первой термоядерной бомбы «Майк», испытанной американцами 1 ноября 1952 г. в Тихом океане. Расчеты по этому устройству вообще не могли быть проведены без компьютера — настолько громоздки они были. Худшим из всех недостатков компьютера была ужасающая ненадежность, так как за день работы успевало выйти из строя около десятка вакуумных ламп.

В 1945 г. к работе был привлечен математик Джон фон Нейман, который подготовил доклад об этой машине. В докладе фон Нейман сформулировал общие принципы функционирования универсальных вычислительных устройств, т. е. компьютеров. С тех пор архитектура подобных компьютеров (подавляющее большинство современных компьютеров) называется «фон-неймановской». Читатели его «Предварительного доклада» были склонны полагать, что все содержащиеся в нем идеи, в частности принципиально важное решение хранить программы в памяти компьютера, исходили от самого фон Неймана. Мало кто знал, что Моучли и Эккерт говорили о программах, записанных в памяти, по крайней мере за полгода до появления фон Неймана в их рабочей группе; большинству неизвестно было и то, что Алан Тьюринг, описывая свою гипотетическую универсальную машину, еще в 1936 г. наделил ее внутренней памятью. Фон Нейман читал классическую работу Тьюринга незадолго до войны. С тех пор Нейман многими считается отцом ENIAC и вычислительной техники вообще, а совершенно напрасно [1].

Ламповая электроника (на рис. В.3 приведены фотографии электронных ламп) не могла обеспечить надежность работы подобных устройств, а переход на транзисторную элементную базу вопроса в принципе не решал. Электроника, основанная на использовании дискретных элементов, стремительно двигалась в тупик. Прогресс был возможен только на пути развития принципиально новой элементной базы, на основе интегральных схем. 23 января 1959 г. Р. Нойс, а за полгода до него Дж. Килби независимо друг от друга создали первую в мире интегральную схему, представленную на рис. В.4. Все мезоструктуры на этой схеме вытравливались вручную с помощью маскирования парафином, но это уже была первая ласточка в истории развития ЭВМ.



Рис. В.3
Электронные лампы

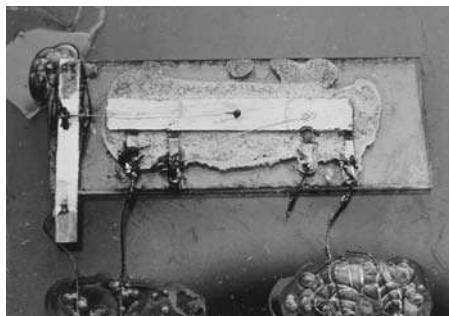


Рис. В.4
Микросхема Килби

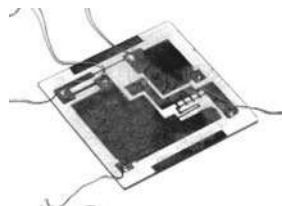


Рис. В.5
Микросхема
Казарина-Шевченко

Совершенно неверно думать, что СССР на этом этапе (да и на других тоже) в чем-то отставал от западных конкурентов. На рис. В.5 представлена интегральная схема, спроектированная и изготовленная в стенах ЛЭТИ И. Казариным и О. Шевченко в июле 1962 г. Выглядит более аккуратно, чем творение Килби. В 1950-е гг. СССР был бесспорным мировым лидером в области информатики, а ЭВМ БЭСМ-6 еще долгие годы оставалась лучшей ЭВМ мира. В 1960-е гг. под руководством академика В. М. Глушкова был создан проект Единая система — прообраз нынешнего Интернета, но идеология, отрицавшая любую возможность свободного общения граждан, в очередной раз взяла верх над технологией и здравым смыслом.

Массовый выпуск интегральных схем начался в 1962 г., а в 1964-м начал быстро осуществляться переход от дискретных элементов к интегральным. В результате ENIAC с его размерами 9×15 м в 1971 г. мог бы быть собран на пластине площадью $1,5 \text{ см}^2$, что и воплотилось в серийных микрокалькуляторах. Началось революционное перевоплощение электроники в микроэлектронику.

К началу XXI в. информационные технологии — детище этой революции — полностью преобразили если не весь мир, то по крайней мере промышленно развитые страны. Появился Интернет.

Интернет и локальные сети сделали в принципе доступной для любого гражданина любую информацию, которая представляет для него интерес. Правда, как в рассказе Станислава Лема, появился гигантский океан бессмысленной информации, в котором выловить нужную, а тем более правдивую, чрезвычайно сложно, а отличить правду от лжи весьма затруднительно, что превращает глобальные информационные сети в некую разновидность информационной «помойки».

Потоки электронов, организованные в определенные структуры в микрообласти полупроводникового кристалла, дали в свое время начало новой ветви эволюции элементной базы — поколению интегральных схем. Подвижность электронов в сочетании с малыми размерами микрообласти обеспечили скорость, а структура твердого тела — организацию информационных потоков в микропространстве монокристалла. Это привело к необходимости формировать кристалл с почти идеальным расположением атомов в решетке, заданным распределением примесей, образующих внутри кристалла сложную пространственную фигуру, и созданием на поверхности кристаллов элементов с возможно более малыми размерами (планарная технология). Эти принципы распространились не только на идеальные кристаллы, но и на аморфные твердые тела. В нанотехнологии ситуация существенно более сложная и принципиально иная. Надо отказаться от многих привычных взглядов и понятий или относиться к ним по крайней мере с большой осторожностью. Более того, надо осознать многие непривычные и вызывающие инстинктивное отторжение понятия и физические явления.

Однако сейчас мир стоит на пороге новой научно-технической революции, последствия которой представить пока затруднительно, но особого оптимизма они не внушают. Наука и технология в своем развитии вплотную подошли к оперированию объектами с размерами, лежащими в нанометровом диапазоне, что получило комплексное название нанотехнологии, фундаментальную часть которой принято называть нанонаукой, а совокупность исследуемых объектов — наномиром.



Рис. В.6
Реконструкция «багдадской батарейки»

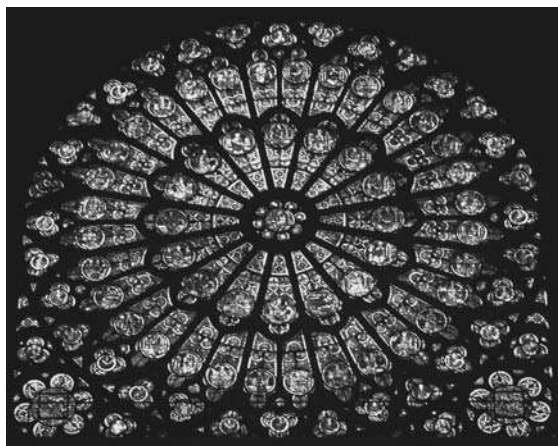


Рис. В.7
Образец витражного стекла

Нанонаука и нанотехнология создают принципиально новую техническую и технологическую базу цивилизации и опираются на новейшие достижения в области физики твердого тела, химии и физической химии, коллоидной химии, прикладной математики, фрактальной физики и геометрии, нелинейной динамики, динамического хаоса, материаловедения и других естественных наук. В результате предыдущей ступени прогресса элемент сам стал производить сложные действия над потоками информации, общаясь с внешним миром на языке математической логики. Каждый последующий этап компьютерной эволюции будет изменять именно функции элементов, а важнейшие принципы их работы и, возможно, технологии их изготовления, соответствующие предыдущему этапу развития, останутся в какой-то степени консервативными. Но только до той поры, пока в недрах технологического прогресса не зреет новая техническая революция.

Следует осознавать, что единичные образцы даже самой уникальной техники не определяют уровень развития технологии. Многое человечеству было известно и ранее, хотя знания, которыми не обладали древние, были исключительно обширны, как остроумно подметил некогда Марк Твен. Но и те, которыми они обладали, достаточно интересны и сейчас. Более 6 тыс. лет до нашей эры на Ближнем Востоке разработали технологию изготовления искусственной бирюзы путем последовательного нанесения очень большого числа тонких пленок сложного состава с отжигом в закрытой камере при определенных для каждого этапа условиях. И сейчас эта искусственная бирюза практически бездефектна и отличить ее от природной можно только с помощью современной аналитики. В Месопотамии 6 тыс. лет назад умели изготавливать гальванические элементы (так называемые «багдадские батарейки», реконструкция которых приведена на рис. В.6) — и с их помощью путем электрохимического наращивания получать золотое покрытие на медных изделиях. В 1000 г. н. э. индейцы майя в совершенстве владели техникой литографии — они наносили на раковины тонкие рисунки из смолы или асфальта и травили их соком кактуса, получая рельефное изображение. Древние карфагеняне и финикийцы умели варить стекла, в состав которых входили наночастицы металлов, что придавало стеклам уникальные оптические свойства — они меняли цвет в зависимости от освещения. В состав витражных стекол,

украшавших средневековые соборы, в качестве компонента также входили наночастицы металлов и оксидов, что определяло уникальные оптические свойства витражей не только с точки зрения цветовой гаммы. Дело в том, что входящий в рецептуру этих стекол диоксид титана при облучении ультрафиолетом проявляет сильнейшие антибактерицидные свойства, уничтожая бактерии. Так что при солнечной погоде воздух в соборах обеззараживался. Образец такого витража приведен на рис. В.7.

Однако тысячи остроумных приемов и десятки сложных физических явлений не реализуют сами по себе предмет развитой технологии, а нанотехнологии в особенности. Не существует такого приема или явления, которые бы самодостаточно выразили ее сущность. Элементную базу современной микроэлектроники для достижения практически любой поставленной цели можно реализовать на основе самых разнообразных физических явлений и использовать разные материалы — полупроводниковые, сверхпроводящие, магнитные или оптические. При этом должен сохраняться единственный принцип — это обработка информационных сигналов в мезоскопически и микроскопически малых областях твердого тела, в которых средствами современной технологии создано определенное распределение электронных свойств. Это относится к более или менее понятной для студента электронике. Однако на смену микроэлектронике идет наноэлектроника, а есть еще нанохимия и развиваются нанобиология и наномедицина.

Теоретически (в некоторых прогнозах) считается, что нанотехнология позволит создавать практически любые изделия — от вычислительных машин сверхвысокой производительности до искусственных органов человека, причем чем дальше автор от практической деятельности в области нанотехнологии (а таких пока подавляющее большинство), тем смелее и масштабнее генерируемые им прогнозы. Особенно это касается вторжения в область биологии, биофизики и биотехнологии.

Современная биотехнология рассматривается как первый этап становления и развития нанотехнологии, но на самом деле ей пока лишь доступен осмысленный синтез известных биологически активных веществ и их весьма ограниченные вариации.

Этот синтез ведется из сравнительно крупных молекулярных блоков, а основным инструментом нанотехнологии в биологии, по смелым прогнозам, должен стать молекулярный сборщик, способный встраивать в молекулярную структуру отдельные атомы по заданной программе. Сборщик первого поколения будет создан из белка, его разработка будет вестись по аналогии со структурой рибосомы живой клетки. Итогом этой работы должен стать сборщик второго поколения — небелковый молекулярный робот, способный манипулировать атомами любых элементов.

Предпосылки к этому на самом деле имеются, однако исключительно в мире живой природы. Молекула хлорофилла при фотосинтезе получает сигнал в виде кванта света, после чего переходит в возбужденное состояние и практически без потерь передает этот сигнал и запускает цепь последовательных химических превращений. Структуры, ответственные за процессы фотосинтеза в клетках, имеют размеры порядка десяти нанометров, и на одном квадратном миллиметре помещается более миллиарда таких элементов.

Переход к нанотехнологии является довольно болезненным, как и всякая революция и всякая резкая ломка привычных представлений, даже заключающаяся в простом, но резком расширении границ мировосприятия. В связи с этим приведем две цитаты.

Первая принадлежит западному философу Уильяму Джеймсу, занимавшемуся философией научного познания. «В любой науке вокруг общепризнанных и упорядоченных фактов вечно кружит пыльное облако исключений из правил — явлений малозаметных, непостоянных, редко встречающихся, явлений, которые проще игнорировать, нежели рассматривать. Всякая наука стремится к идеальному состоянию замкнутой и строгой системы истин. Феномены, не подлежащие классификации в рамках системы, считаются парадоксальными нелепостями и заведомо не истинны. Ими пренебрегают и их отвергают, исходя из лучших побуждений научной совести. Тот, кто всерьез займется иррегулярными феноменами, окажется способен создать новую науку на фундаменте старой. По завершении же этого процесса правилами обновленной науки по большей части станут вчерашние исключения» [2].

Вторая цитата принадлежит нашему соотечественнику, физику, занимающемуся проблемами квантовых измерений, Михаилу Борисовичу Менскому: «Нерешенные концептуальные вопросы квантовой механики часто объединяют под именем „проблемы измерения“. Они не имеют, подобно другим проблемам в физике, вполне ясной и однозначной формулировки и порой разными авторами преподносятся по-разному. Более того, большое число вполне квалифицированных и опытных специалистов считает, что никаких концептуальных проблем в квантовой механике вообще не существует. Те, кто такие проблемы обсуждает, часто встречают не только непонимание, но и осуждение. Типичная оценка такого рода обсуждений состоит в замечании, что это не физика, а философия, и при этом слово „философия“ иногда произносится несколько высоко... Парадоксы в квантовой физике возникают лишь тогда, когда исследователь не удовлетворяется этим „физическим“ уровнем теории, когда он ставит такие вопросы, которые в физике ставить не принято, другими словами, — когда он берет на себя смелость попытаться выйти за пределы физики. Вполне оправданной является точка зрения, что такая попытка со стороны физика не имеет смысла. Те, кто этой точки зрения придерживается, не заслуживают осуждения. Более того, они по-своему правы, потому что для конструктивной работы в физике необходимо ограничить себя точно сформулированными, чисто „физическими“ задачами. Однако для некоторых физиков оказывается необходимым иногда попытаться выйти за рамки собственно физической методологии и поставить более широкий круг вопросов. Вот тогда возникают квантовые парадоксы. Оказывается, что попытки разрешить эти парадоксы могут приводить к удивительным новым концепциям, которые по меньшей мере весьма любопытны. Нельзя сказать, что на этом пути достигнут существенный прогресс. Однако красота и смелость возникающей при этом картины квантового мира невольно заставляют надеяться, что этот путь позволит в конце концов вывести теорию на качественно новый уровень» [3].

Экспериментальные исследования последнего десятилетия показали, что развитие нанотехнологий, нацеленных на производство и использование твердых нанодисперсных веществ, тормозится из-за недостатка информации о закономерностях их поведения в техногенных и природных системах. Назрела необходимость проведения планомерных фундаментальных исследований, цель которых — установить возможности получения и использования нанодисперсных веществ в технике, медицине и сельском хозяйстве. Тематики необходимых исследований относятся к пограничным областям физики, химии, биологии, медицины и формируют широкий фронт междисциплинарного поиска. Большинство материалов, независимо от их функционального или

конструкционного назначения, имеют многоуровневую структуру. Наноразмер структуры существует в любом материале, однако далеко не в каждом из них наноразмер играет определяющую роль в формировании функциональных свойств. Более того, наноразмер структуры, эволюционирующей в зависимости от условий создания или работы материала, со временем изменяется. Следует отметить, что сравнительно недавно в результате так называемой инструментальной революции эти изменения научились контролировать. В настоящее время изучение и моделирование поведения различных иерархически структурированных систем приобретают особое фундаментальное значение в связи с интенсивным развитием информационных, энергосберегающих технологий, биохимии и, разумеется, собственно нанотехнологий. Основной проблемой при этом является создание материалов с элементами наноструктурирования, в которых уникальные функциональные свойства или проявления полифункциональности возникают за счет вклада в «формирование» этих свойств различных уровней структуры — и не только на нано-, но и на микроуровне. Разработка новых типов наноматериалов — прямой индикатор эффективности фундаментальных исследований в области создания принципиальных основ новых нанотехнологий. Разработка проводится практико-целевым образом. Последнее означает выбор наиболее адекватных методов получения и соответствующего технологического регламента в зависимости от требуемых параметров конечного продукта. Очевидно, что понимание процессов, лежащих в основе современных и будущих методов получения наноматериалов, — важнейшее условие появления их новых типов. Существуют две основные причины, определяющие целесообразность проведения синтеза новых наноматериалов. Первая связана с ожиданиями того, что использование более дорогостоящих и трудоемких методов получения и хранения наноматериалов вместо «обычных» приведет к существенному улучшению существующих или к появлению новых уникальных свойств, оправдывающих дополнительные затраты на реализацию «нанотехнологического подхода». Вторая причина связана с необходимостью многопараметрической миниатюризации устройств, используемых в быту и технике, уменьшения их энергоемкости и энергопотребления, увеличения эффективности использования [4].

Внутренняя логика развития нанотехнологии призвана соединить существующую узкоспециализированную науку и отраслевую экономику в единую картину естествознания, но уже на новом уровне развития цивилизации, новом укладе промышленного производства, основанном на использовании отдельных атомов и молекул. Играв столь же важную надотраслевую роль, как информационные технологии, нанотехнологии, в отличие от первых, материальны, так как они прежде всего дают принципиально новый способ конструирования материалов. А любая область знаний, любая отрасль промышленности предполагает в первую очередь создание материалов. Так вот, нанотехнологии дают нам принципиально новый фундамент в виде технологий атомно-молекулярного конструирования для создания этих материалов. Нанотехнологии — это принципиальная модернизация всех существующих дисциплин и технологий на атомарном уровне. Нанотехнологии меняют принцип создания материалов, их свойства, т. е. фундамент для развития всех без ис-

ключения отраслей экономики постиндустриального общества. Парадигма развития науки в конце XX в. изменилась от изучения того, как устроен мир, к тому, чтобы целенаправленно и оптимальным путем самим создавать какие-то его элементы. Этот путь развития четко определен — наука достигла определенного уровня, и новейшие достижения нанотехнологий должны плавно и естественно перетекать в сферу производства, создавать новые продукты, формировать новые рынки и улучшать старые. В основе одной из составляющих нанотехнологии лежит сближение и взаимопроникновение «неорганики» и биоорганического мира живой природы. Это направление развития нанотехнологий называется «запуск будущего» и состоит в соединении возможностей современных технологий, в первую очередь твердотельной микроэлектроники, как наивысшего технологического достижения современности, с «конструкциями», созданными живой природой.

Бесспорно, что самое сложное создание, уникальное во всех смыслах, — это человек: самосогласованная и единая система, в которой нет по отдельности ни физики, ни химии, ни биологии, ни математики. В нас есть все эти компоненты, которые составляют замкнутую самоорганизованную систему, и чтобы ее понять, мы должны оценивать ее целиком. Стремление человечества в развитии научно-технического прогресса — достичь в технологических приборах того совершенства, которое заложено в каждом из нас. Сегодня мы подошли к технологическим решениям, в основе которых лежат базовые принципы живой природы, — начинается новый этап развития, когда от технического, модельного копирования «устройства человека» на основе относительно простых неорганических материалов мы готовы перейти к воспроизведению систем живой природы на основе нанобиотехнологий. Развитие этих направлений, создание гибридных материалов и систем на их основе требует принципиально новых подходов и формирования принципиально нового научного уклада. Готово ли к этому сегодня научное сообщество? Одно из главных условий — наличие специалистов междисциплинарной направленности. На первом этапе это касается объединения четырех глобальных направлений сегодняшней науки и технологий НБИК: Н — это нано, новый подход к конструированию материалов «под заказ» путем атомно-молекулярного конструирования, Б — это био, что позволит вводить в конструирование неорганических материалов биологическую часть и таким образом получать гибридные материалы, И — информационные технологии, которые дадут возможность в такой гибридный материал или систему «подсадить» интегральную схему и в итоге получить принципиально новую интеллектуальную систему, а К — это когнитивные технологии, основанные на изучении сознания, познания, мыслительного процесса, поведения живых существ и человека в первую очередь как с нейрофизиологической и молекулярно-биологической точек зрения, так и с помощью гуманитарных подходов. При соединении когнитивных технологий даст возможность, основываясь на изучении функций мозга, механизмах сознания, поведения живых существ, разрабатывать алгоритмы, которые фактически и будут «одушевлять» создаваемые нами системы, наделяя их неким подобием мыслительных функций [5].

ГЛАВА 1 ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О НАНОТЕХНОЛОГИИ

1.1. НАУЧНОЕ МИРОВОЗЗРЕНИЕ, НАНОМИР И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Для лучшего понимания окружающего нас мира и проблем наноразмерного состояния вещества рассмотрим некоторые соображения по поводу научного мировоззрения в целом и роли личности в частности.

История развития человеческой мысли знает три основных подхода к окружающему миру. Первый, самый ранний, это мистический подход. Основывается на убеждении, что миром управляют различные мистические сверхъестественные существа, поэтому окружающий мир в принципе непознаваем, а чтобы как-то в нем ориентироваться, необходимо устанавливать контакты с этими самыми мистическими существами, заставляя их себе служить и пр. Такой подход был свойствен первобытным людям, но благополучно дожил и до наших дней.

Развитие знаний об окружающем мире привело к появлению второго подхода, именуемого схоластическим, который берет свое название от школы схоластиков. Самый яркий ее представитель — великий Аристотель (384–322 гг. до н. э.). Сущность схоластического подхода в том, что окружающий мир в принципе познаваем и познавать его необходимо. Но инструментом познания мира является только наука логика. Все, что нам надо знать об окружающем мире, необходимо выводить из логических построений и только из них, и если они выверены, то проверять их на практике бессмысленно. Никаких опытов и вообще обращений к Природе. Только логика.

До нас дошло описание многочасового спора Альберта Великого (Альберт фон Больштедт, 1193–1280) и его ученика Фомы Аквинского (1225–1274) на актуальную и животрепещущую тему — есть ли у крота глаза. Присутствовавший при сем садовник предложил им отловить крота и сразу узнать истину. Его убогое предложение было гневно отринуто великими мужами с криками — ни в коем случае, мы должны в принципе познать, есть ли у крота глаза!

Идеи и трактаты Аристотеля были взяты на вооружение сначала в арабском мире, известном своими выдающимися достижениями в математике, медицине, географии и прочих областях знания. Затем они благополучно перекочевали в Европу, где и процветали под тяжелой рукой католической церкви. Почти тысячу лет просвещенная Европа зачитывалась трактатами Аристотеля и свято верила его безупречным логическим выводам. В их числе «неоспоримые» факты: у мухи 8 лап; если жениться

рано, то дети от этого брака будут женского пола, потому что кровь женщин темнее, чем кровь мужчин; что слонов, страдающих бессонницей, надо лечить, смазывая их плечи оливковым маслом, и пик схоластической логики — доказательство того, что у женщин меньше зубов, чем у мужчин.

Мудрецам того времени не приходило в голову попросить жен раскрыть рот, чтобы убедиться в справедливости своих научных выводов, хотя великий Аристотель был женат дважды и мог легко познать истину, и она сделала бы его свободным.

Однако развитие средств производства и техники обработки материалов, от камня до металла, требовало какого-то иного, более практичного отношения к окружающему миру. Самым первым основоположником научного подхода был англичанин Роджер Бэкон (1214–1292), который в своих трудах призывал расстаться со словами как источником мудрости и обратиться к опыту. Бэкон выдвинул идею о качественно различных элементах, комбинации которых образуют конкретные вещи. Критикуя схоластов, он видел основу всякого познания в опыте.

Схоластический подход критиковал и великий Леонардо да Винчи (1452–1519): «Нужно руководствоваться показаниями опыта, — писал он, — и разнообразить условия до тех пор, пока мы не извлечем из опыта общих законов, ибо лишь опыт открывает нам общие законы». Под этой фразой обеими руками подпишется каждый естествоиспытатель современности.

Окончательно сформулировал принципы научного подхода через 300 лет после Роджера Бэкона другой монах — Фрэнсис Бэкон (1561–1626), противопоставивший категориям схоластической философии, спекулятивным рассуждениям о Боге, природе и человеке доктрину «естественной» философии, базирующейся на опытном познании мира. Он впервые сформулировал идею универсальной реформы человеческого знания на базе утверждения опытного метода исследований и открытий. «Истина — дочь Времени, а не Авторитета». Наука, по Бэкону, должна дать человеку власть над природой, увеличить его могущество и улучшить его жизнь. С этой точки зрения он критиковал схоластику и ее силлогистический метод, которому он противопоставил обращение к опыту и обработку его индукцией, подчеркивая значение эксперимента.

Принципы и представления научного метода позволили Бэкону выдвинуть важный для педагогики принцип, согласно которому цель образования — не накопление возможно большей суммы знаний, а умение пользоваться методами их приобретения. Бэкон постулировал основные принципы научного мировоззрения. Они очень просты в формулировке и в то же время не просты в исполнении. Первая заповедь или основной постулат: «критерий истины — эксперимент». И только он. Это значит, что если самая замечательная и единственно верная теория противоречит эксперименту, то неверна теория, а не эксперимент или его результаты. (Безусловно, эксперимент должен быть абсолютно корректен.)



Фрэнсис Бэкон

Далее. «Эксперимент должен быть воспроизводим и повторяем». Это значит, что если эксперименты проводятся в одинаковых условиях, то они должны давать одинаковые результаты везде, где бы они не производились. И результаты эти должны быть повторяемы и воспроизводимы. Поэтому наука не занимается исследованием таких невоспроизводимых и неповторяемых явлений, как телепатия, телекинез и прочие, несть им числа.

Становление и развитие научного мышления происходило в основном в европейских странах. А вот арабский мир, долгое время живший в плену схоластических аристотелевых представлений, потерял темп развития и, возможно, навсегда. Некоторые рецидивы схоластического мировоззрения можно найти даже в трудах Рене Декарта (1596–1650), в его основаниях логики, в которых первым правилом было: «ничего не принимать за истинное и не включать в свои суждения, пока оно моим разумом ясно не признано таковым, и таким образом ограждать себя от всякой торопливости в суждениях и от всяких предвзятых мнений» [6]. То есть критерий истины отнюдь не эксперимент, а разум Декарта.

Со времени постулирования основ научного подхода прошло, по меркам истории человечества, ничтожное количество времени. Однако был достигнут совершенно поразительный результат в области технического прогресса, опиравшегося на результаты научных исследований. Эпоху пара, начавшуюся в 1769 г. с изобретения, вернее факта патентования, паровой машины Джеймсом Уаттом, сменила эпоха электричества, ее — эпоха информационных технологий, и мы уже вступаем в эпоху нанотехнологий. Происходящее на наших глазах становление и развитие нанонауки требует от исследователей определенной ломки привычных научных представлений и принятия новых научных парадигм.

Будучи пограничной междисциплинарной областью знания, нанотехнология впитала в себя в числе прочего и различные положения квантовой механики и нелинейной физики. Мир квантовой механики — это мир стохастический, все процессы носят в нем вероятностный, а не строго детерминированный характер. Малейшее, совершенно незначительное изменение параметра в начальных условиях нелинейной системы приводит к ее эволюции по разному сценарию, причем количественное изменение этого параметра чаще всего находится за пределами чувствительности нашей аппаратуры. В наносистемах мы чаще всего не имеем возможности эти изменения проконтролировать, и основное положение научного мировоззрения о воспроизводимости экспериментов в наномире начинает размываться.

Причем эксперимент, даже абсолютно корректный, сам по себе не обеспечивает правильное понимание наблюдаемых и регистрируемых этим экспериментом явлений [7]. Об этом свидетельствует довольно большое количество неверных понятий и представлений, довольно долго господствовавших в науке и совершенно не противоречивших имевшимся на тот момент экспериментальным данным. Причины такого явления лежат отнюдь не в недобросовестности исследователей (хотя бывает и такое, но, к счастью, чрезвычайно редко), а в том, что часто возникает невозможность разделить в эксперименте причину и следствие изучаемого явления. К таким заблуждениям можно от-

нести теорию теплорода для описания тепловых явлений, в которой теплород рассматривался как специфическая материальная субстанция с особыми, только ему присущими свойствами (невесомостью, высокой упругостью, способностью проникать в мельчайшие поры твердого тела и расширять их). Теория теплорода находилась в удовлетворительном согласии с имевшимся к тому времени набором экспериментальных данных по тепловым явлениям, но не могла объяснить преобразование механической энергии в тепловую.

Особую опасность в плане неверно трактуемых экспериментов представляют собой так называемые пограничные явления — лежащие на пределе чувствительности используемой аппаратуры. Это может приводить к «наблюдению» несуществующих феноменов, таких, к примеру, как «обнаруженные» в 1903 г. Р. Blondlo (1849–1930) N-лучи. Около ста статей о N-лучах были опубликованы в первой половине 1904 г., причем только французскими физиками, остальной научный мир отнесся к этому открытию скептически. N-лучи поляризовали, намагничивали. Жан Беккерель (1878–1953), сын Анри Беккереля, утверждал, что N-лучи можно передавать по проводу, так же как свет передается по изогнутой стеклянной палочке благодаря внутреннему отражению. Blondlo утверждал, что металлы можно «анестезировать» эфиром, хлороформом или спиртом, после чего они переставали испускать и передавать N-лучи. Он установил также, что N-лучи проходят и через черную бумагу, и через алюминий. Blondlo ставил опыты с кирпичом: заворачивал его в черную бумагу и оставлял на улице, где лучи солнца, проходя через бумагу, попадали в кирпич. При этом кирпич запасался N-лучами и испускал их, даже будучи завернутым в черную бумагу. Французские физики «обнаружили», что N-лучи испускались растущими растениями, овощами и даже трупом человека. Шарпантье (1860–1956) нашел, что слух, обоняние, зрение обострялись под их влиянием. Колеблющийся камертон испускал сильные N-лучи.

Французская академия увенчала работу Blondlo своим признанием, присудив ему премию Лаланда и золотую медаль — «За открытие N-лучей», но американский физик Роберт Вуд доказал, что таких лучей не существует. Blondlo был вполне искренний человек и большой ученый (в отличие от тех его коллег, которые подхватили и растиражировали его «открытие»), но он пал жертвой чрезмерного зрительного воображения после многих лет работы с приборами в темноте, на пороге наблюдаемых явлений.

Многие явления наномира пока лежат на пороге чувствительности имеющейся аппаратуры, и надо очень внимательно и скрупулезно относиться к наблюдаемым явлениям и их трактовке, чтобы не повторить путь Blondlo.

Принято полагать, что невоспроизводимость является всего лишь следствием наших несовершенных возможностей как в технике и технологии, так и в теоретическом осмыслении окружающего мира, и если точность контроля за параметрами процессов беспредельно увеличивать, то можно добиться идеальной воспроизводимости. Общепринятую точку зрения можно сформулировать следующим образом: проблема программируемой воспроизводимости является чисто технической задачей, а не фундаментальной научной проблемой, требующей своего особого подхода. Но большинство не всегда прав.

В работе [8], в отличие от этой точки зрения, проблема невоспроизводимости рассматривается как относящаяся к фундаментальным физическим процессам межатомного взаимодействия и анализируется на основе рассмотрения вещества в процессе формирования твердотельной структуры как нелинейной самоорганизующейся системы. При этом предполагается, что причины невоспроизводимости связаны не только с неточностью задания технологических

параметров, а прежде всего с особенностями динамики процессов роста, которая может быть проанализирована на основе принципов нелинейной динамики. Известно, что характерной особенностью процессов хаотической динамики является неустойчивость и, как следствие, непредсказуемость и невоспроизводимость движения. Это означает, что начальные отклонения с течением времени нарастают, и в итоге малые причины приводят к большим следствиям. Неустойчивость движения в сочетании с неточностью поддержания параметров технологии и неустраняемыми флуктуациями являются причиной невоспроизводимости структуры и свойств многих некристаллических материалов, в некоторых случаях — и кристаллических материалов [8].

При увеличении точности задания управляющих параметров и начальных условий выше некоторого уровня самой главной, и причем неустраняемой, причиной невоспроизводимости становятся флуктуации. К ним относятся неустраняемые полностью ни при каких обстоятельствах тепловые и «квантовомеханические» флуктуации, а также различные внешние поля и потоки (электромагнитные, гравитационные, нейтринные и др.), от воздействия которых нельзя полностью защитить растущий материал. Поскольку вещество в процессе отвердевания неустойчиво, оно становится усилителем этих флуктуаций, т. е. по существу — генератором случайности. Сочетание двух указанных факторов — наличие неустраняемых микрофлуктуаций, с одной стороны, и неустойчивости процесса отвердевания, с другой, видимо, и следует считать фундаментальной причиной невоспроизводимости. Следует отметить, что невоспроизводимость возможна потому, что у каждого вещества существует большое число вариантов структуры. Например, структура микрокристаллических и аморфных материалов никогда не повторяется, по крайней мере на микроуровне и наноуровне. Для них число вариантов структуры очень велико и сравнимо с числом составляющих ее атомов. Для многих веществ существуют различные модификации кристаллической решетки. Кроме того, в зависимости от условий роста в кристаллах возникают различные структурные неоднородности, а также меняется форма растущих кристаллов. Это означает, что существует большое число устойчивых модификаций структуры, которое с позиций динамики может рассматриваться как множественность аттракторов, к которым при тех или иных условиях роста стремится структура вещества [8].

Несмотря на то что составляющие вещество атомы неиндивидуальны и статистически неразличимы, само вещество, из них состоящее, индивидуально в каждом акте его получения вследствие того, что никогда не удастся в точности воспроизвести отдельно взятый процесс получения этого самого вещества. Чувствительность вещества к условиям его получения — следствие многих факторов, в том числе и неравновесности условий его получения, недостатка информации о внутренних свойствах вещества, определяющих условия его синтеза. Необходимо иметь представление об области реакционного объема, о ее характеристиках и взаимосвязи, находясь в которой вещество обнаруживает собственные свойства, не соответствующие теоретическим представлениям и не предусмотренные заранее технологией. Соединение различ-

ных независимых потоков энергии, вещества и рабочих поверхностей реактора приводит к образованию свойств системы, принципиально не выводимых из свойств составляющих ее частей и не разлагаемых на них, т. е. коллективных свойств [9].

Таким образом, физическую схему явления невоспроизводимости можно представить следующим образом: флуктуации и неточность задания параметров технологии через неустойчивость динамики роста из-за наличия потенциала разнообразных вариантов структуры приводит к невоспроизводимости. Все эти обстоятельства свидетельствуют о том, что случайность и вероятность являются необходимыми атрибутами процесса выращивания неупорядоченных и кристаллических структур. Необходимо принять как объективность, а не как проявление нашего временного незнания и неучета каких-либо факторов следующие обстоятельства:

- в точности воспроизвести структуру материала невозможно;
- появление той или иной структуры носит случайный, т. е. вероятностный характер.

В результате переход от ансамблей в фазовом пространстве к индивидуальным траекториям становится невозможным. Статистические понятия перестают быть лишь приближениями к некоторой «объективной истине». Здесь происходит столкновение с весьма важным отклонением от классической теории: предсказуемы только вероятности, а не отдельные события [10].

Еще одной особенностью наномира является постепенная смена воззрений от детерминизма к холизму. Поскольку по мере развития науки объем знаний катастрофически увеличивался, возникло раздробление некогда единой науки на разные ветви и подразделы. Тот же самый подход стал приоритетным и при изучении сложных объектов. Сложный объект любой природы расчленялся и раздроблялся на мелкие части, доступные тщательному изучению. Затем эти части анализировались и изучались, после чего происходил обратный синтез целого из частей. Молчаливо предполагалось, что таким образом можно изучить любой объект любой сложности и при этом не произойдет потери информации.

В противовес этому подходу существовал принцип холизма, утверждавший, что целое больше совокупности составляющих его частей, а свойства целого больше суммы свойств составляющих его фрагментов. Значит, изучая объект по сложившейся методике (разделение–анализ–синтез), мы теряем информацию об объекте, и чем сложнее объект, тем больше теряется информации.

В нашей стране до недавнего времени холизм представлялся идеалистической «философией целостности», близкой по своим идеям к теории эмерджентной эволюции, и истолковывался как идеалистический принцип несводимости целого к сумме частей. Обвинение в идеализме было одним из самых страшных в СССР, поэтому утверждение, что миром управляет холистический процесс — процесс творческой эволюции, создания новых целостностей, было безусловной научной крамолой. Невозможно было признать, что в ходе эволюции формы материи непрерывно увеличиваются и обновляются. Холистический процесс якобы отменяет закон сохранения материи, а «фактор целостности» является нематериальным и непознаваемым и имеет мистический характер [11].

На самом деле холизм исходит из целостности мира как высшей и всеохватывающей целостности — и в качественном, и в организационном отношении, — целостности, обнимающей собой область психологической, биологической и, наконец, самой внешней, хотя и самой рациональной — физической действительности; все эти области представляют собой упрощение и обособление этой охватывающей целостности [12]. Его исходные принципы дополняются рядом других положений. В частности, с точки зрения холизма совокупность предметов, образующих целостность, обретает некое новое качество, которое отсутствует во входящих в нее предметах. Связи между элементами такой совокупности имеют законоподобный характер и определяют место в ней каждой части. Наконец, целое придает своим частям новые свойства. В настоящее время холизм получил новую, более глубокую разработку в общей теории систем [13].

К нанотехнологии принципы холизма можно отнести достаточно обоснованно, поскольку в отличие от мира классической физики и мира квантовой механики в наномире все объекты индивидуальны и требуют для своего изучения новых подходов. В заключение этого раздела приведем слова Р. Фейнмана относительно научного мировоззрения в целом и научной нравственности и честности в частности.

Р. Ф. Фейнман (1918–1988) справедливо полагал, что научное мировоззрение «это научная честность, принцип научного мышления, соответствующий полнейшей честности, честности, доведенной до крайности. Например, если вы ставите эксперимент, вы должны сообщать обо всем, что, с вашей точки зрения, может сделать его несостоятельным. Сообщайте не только то, что подтверждает вашу правоту. Приведите все другие причины, которыми можно объяснить ваши результаты, все ваши сомнения, устраненные в ходе других экспериментов, и описания этих экспериментов, чтобы другие могли убедиться, что они действительно устранены. Если вы подозреваете, что какие-то детали могут поставить под сомнение вашу интерпретацию, — приведите их. Я хочу пожелать вам одной удачи — попасть в такое место, где вы сможете свободно исповедывать ту честность, о которой я говорил, и где ни необходимость упрочить свое положение в организации, ни соображения финансовой поддержки — ничто не заставит вас поступиться этой честностью. Да будет у вас эта свобода». Р. Ф. Фейнман [14]. Добавить нечего.

1.2. ИСТОРИЧЕСКИЕ НАЧАЛА НАНОТЕХНОЛОГИИ

К одному из самых значительных отцов-основателей нанотехнологии принято относить Р. Ф. Фейнмана, который в своей лекции «There is plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics» на рождественском обеде Американского физического общества в канун 1960 г. якобы и заложил фундаментальные камни новой науки — нанотехнологии. Однако это не совсем так, в чем легко убедиться, обратившись к полному тексту этой лекции [15]. Фейнман предложил обратить внимание на малоизученную область физики, связанную с контролем и управлением строением вещества в интервале очень малых размеров. Предложив создавать сверхминиатюрные устройства, которые тем не менее должны были бы быть аналогами имеющихся макромеханизмов, он предположил, что при этом будут достигну-

ты большие успехи, но и возникнут серьезные проблемы. Например, из-за зернистой структуры металлов, вследствие чего на микроуровне будет сильно сказываться микронеоднородность материала, а это, возможно, приведет к необходимости изготавливать сверхмалые механизмы из аморфных веществ как обладающих большей однородностью по структуре. Или проблемы смазки таких механизмов.



Ричард Филлипс Фейнман

Р. Ф. Фейнман говорил о «крошечных роботах, снабженных серводвигателями и маленькими „руками“, которыми могут закручивать столь же маленькие болты и гайки, сверлить очень маленькие отверстия и т. д. Ничто не мешает продолжить этот процесс и создать сколь угодно крошечные станки, поскольку не имеется ограничений, связанных с размещением станков или их материалоемкостью». Это прогноз всего лишь о грядущей миниатюризации технических устройств, перспективной выгоде и множестве проблем, которые наверняка возникнут при переходе на новый уровень.

Однако, размышляя об атомной архитектуре, Фейнман верно подметил, что, научившись регулировать и контролировать структуры на атомном уровне, можно получить материалы с совершенно неожиданными свойствами и эффектами. Сам термин «нанотехнология» по общепринятой концепции впервые применил японский исследователь Танигучи в 1974 г. применительно к прецизионной обработке хрупких материалов. Следует отметить, что распространению концепции нанотехнологии и наномира в разной степени способствовала книга Э. Дрекслера «Машины создания: наступление нанотехнологической эпохи», где наряду с перспективами нанотехнологической революции изложены фантастические идеи о ее возможном негативном влиянии. «Я не боюсь предположить, что в будущем мы сможем располагать атомы по своему желанию. ... Многие проблемы химии и биологии были бы решены, если бы мы могли до предела развить наши способности видеть то, что мы делаем, и работать на атомарном уровне. Я думаю, что такое развитие неизбежно» [16].

Многие исследователи до сих пор полагают, что все, что ждет нас в наномире, связано лишь с уменьшением объектов и размерными эффектами. Это далеко не так. И. Р. Пригожин в своей нобелевской лекции отметил, что классическая физика макроструктур занимается описанием необратимых процессов на макроуровне, прибегая к операциям усреднения. Микроструктура вещества макроподходом не учитывается, неоднородности и индивидуальности локальных микробластей усредняются. На атомно-молекулярном уровне превалирует описание обратимых процессов или описание больших ансамблей частиц, что позволяет применять стохастическое описание. В приведенном И. Р. Пригожиным рисунке между этими двумя мирами стоит большой вопросительный знак, как это показано на рис. 1.1 [17].

Именно к нанобласти и наномиру и относится вопросительный знак, изображенный на рисунке. К объектам наномира неприменимы подходы классической физики, использующие интегральные и усредненные характеристики объектов и не интересующиеся характеристиками локальных микро-

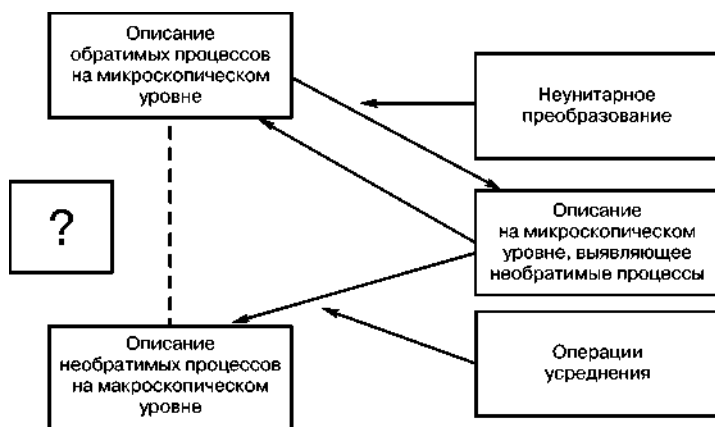


Рис. 1.1
Концепция размерной шкалы по Пригожину

и нанобластей. Также неприменимы и подходы физики микромира, для которой все объекты — атомы и молекулы одного сорта — абсолютно одинаковы и статистически неразличимы, что и позволяет использовать статистические методы.

Этим вопрос о наносостоянии не ограничивается, и его надо рассматривать намного шире. Наше предположение о том, что наносостояние есть пятое состояние вещества, вероятно, справедливо. Как рассматривать изолированную наночастицу из небольшого количества атомов? По отношению к ней теряют применимость понятия «жидкость» и «твердое тело» (Жидкая или твердая частица из пятидесяти или нескольких сотен атомов? Газ или плазма?).

Вполне возможно, что при изучении наномира нам придется отказаться от столь удобной в представлении об окружающем мире евклидовой трехмерной геометрии. Многие процессы нанотехнологии, характеристики нанобъектов могут быть объяснены, если предположить, что они происходят в пространстве с размерностью более трех, например в четырехмерном. Это новое состояние вещества, которое всегда было и рядом с нами, и внутри нас самих, но которое мы только сейчас открыли и осознали и начали изучать.

Исходя из идей Пригожина, можно рассматривать наносостояние как особое состояние вещества, которое по мере укрупнения своей структуры, выхода из нанобласти, переходит в жидкую фазу и подходит к точке бифуркации, из которой может перейти в твердую или газообразную фазу, до следующей точки бифуркации, после которой возможен переход в плазму. Но вполне возможна и дальнейшая эволюция наносостояния как состояния с размерностью 8, без перехода в евклидово пространство, до точки бифуркации, к которой ведет прямая пунктирная линия.

Интересные факты относительно исторических корней нанотехнологии приводятся в обзоре В. Ю. Киреева [18], который ведет родословную нанотехнологии от Майкла Фарадея, получившего в 1857 г. устойчивые коллоидные растворы золота красного цвета, затем в 1903-м Р. Зигмонди и Р. Зидентопф изобретают оптический ультрамикроскоп, имеющий разрешение до 5 нм за

счет реализации методики наблюдения в отраженном свете, что дает возможность наблюдать более мелкие объекты, чем в обычном микроскопе. На самом деле в ультрамикроскоп наблюдаются не сами частицы, а большие по размерам пятна дифракции света на них. Размеры и форму частиц в ультрамикроскоп установить нельзя, однако можно определить их концентрацию и вычислить средний размер.

Применяя такие методики, Р. Зигмонди удалось установить, что в коллоидных растворах золота желтого цвета частицы имеют размеры 20 нм, красного — 40 нм, синего — 100 нм.

С физической точки зрения наномир открылся 90 лет назад, когда наш соотечественник Г. А. Гамов в 1928 г. получил решение уравнения Шрёдингера, описывающего туннельный эффект, что объяснило многие экспериментальные факты и послужило фундаментом атомной науки и техники, хотя реализовано было в туннельных диодах через 30 лет. Затем Ю. С. Тиходеев из московского «Пульсара» рассчитал параметры приборов на основе многослойных туннельных структур, которые через 20 лет и удалось реализовать [19].

Если исходить из принципов объективной научной истины, то отцом-основателем нанотехнологии следует считать нашего соотечественника Петра Петровича Веймарна (1879–1935). Петр Петрович был неординарным человеком. Дворянин, статский советник. Лауреат премий имени академика Н. А. Бекетова, имени В. И. Шукина, имени тайного советника Ахматова от Императорской академии наук, он окончил Санкт-Петербургский горный институт Императрицы Екатерины II, награжден орденом Святой Анны III степени. Профессор, ректор Уральского горного института (1917–1920); в 1920–1922 гг. ректор Владивостокского политехнического института; в 1922–1931 гг. — профессор Императорского индустриального института в Осака (Япония); в 1931 г. — сотрудник частной лаборатории в Кобе (Япония), умер в Шанхае 2 июня 1935 г., похоронен в Кобе.



*Петр Петрович
Веймарн*

Будучи профессором Санкт-Петербургского горного института, П. П. Веймарн постулировал, что между миром молекул и миром микроскопически видимых частиц существует особая форма вещества с комплексом присущих ей новых физико-химических свойств — ультрадисперсное или коллоидное состояние, образующееся при степени его дисперсности в области 10^{-5} – 10^{-9} м, в котором пленки имеют толщину, а волокна и частицы — размер в поперечнике в диапазоне 1–100 нм. На основании этих результатов Веймарн выдвинул следующее положение: «Коллоидное состояние не является обусловленным какими-либо особенностями состава вещества; наоборот, было доказано, что о коллоидах можно говорить как о твердых, жидких, газообразных, растворимых и нерастворимых веществах. При определенных условиях каждое вещество может быть в коллоидном состоянии» [20–22].

Веймарн также считал необходимым вообще отказаться от термина «коллоид» и заменить его на понятие «дисперсоид», а коллоидную химию переименовать в дисперсоидологию — «науку о свойствах поверхностей и процессах, на них совершающихся».

Можно утверждать, что по мере освоения нанометрового диапазона все более значительную роль станут играть ранее малозаметные на фоне больших энергозатрат резонансные эффекты и сопряженные с ними слабые

и сверхслабые воздействия на наноразмерные системы. Процесс этот только недавно начался и уже принес интереснейшие результаты, которые имеют тенденцию к нарастанию, причем лавинообразному. На этом пути исследователя подстерегает множество опасностей, многие из которых связаны с человеческим фактором. Не очень легко новые идеи, принципы и парадигмы внедряются в сознание человека. Особую опасность, на наш (и не только на наш) взгляд, представляет явление, названное Э. Шрёдингером «варварством специализации», узко и однобоко трактующее специализирующегося ученого как типичного представителя грубой невежественной толпы — «*hombre masa*» (массового человека), — который угрожает выживанию истинной цивилизации. Это человек, который из всего, что по-настоящему образованная личность должна знать, знаком только с одной конкретной наукой, более того, лишь с той ее малой частью, исследованиями в области которой он сам занимается. Он достиг точки, в которой он объявляет достоинством не обращать внимание на все, что находится за пределами узкой области, которую он сам культивирует, и обвиняет в дилетантстве и антинаучности любопытство, стремящееся к синтезу всего знания [23].

1.3. ПЕРЕХОД ОТ МИКРОТЕХНОЛОГИИ К НАНОТЕХНОЛОГИИ

Поступательное развитие науки, техники и технологии позволило в последнее время практически, а не на словах и в прогнозах, перейти к освоению нанометрового диапазона размеров объектов человеческой деятельности. Появилась и оформилась соответствующая наука — нанотехнология, значительное внимание стало уделяться проблемам, возникающим при создании и исследовании наноразмерных структур в различных областях науки и техники. Развитие нанотехнологии, нанобиологии и нанoeлектроники приводит к необходимости уже не на словах, а промышленно осваивать нанометровый диапазон размеров элементов. В достаточно далеком будущем очень хотелось бы разработать практически реализуемые технологии, позволяющие оперировать отдельными атомами или молекулами, и осуществить в промышленных масштабах принципы атомной и молекулярной сборки.

В связи с этим неизбежным переходом возникает ряд технических, технологических и фундаментальных проблем, требующих своего разрешения. Их неординарность обуславливается исторически сложившейся особенностью нанотехнологии, заключающейся в том, что на одном поле нанонауки оперируют два совершенно разных и мало взаимодействовавших доселе научных направлений: химическое, связанное с коллоидной химией и ультрадисперсным состоянием вещества, и физическое, связанное с развитием микроэлектроники и микротехнологии и базирующееся в основном на достижениях субмикронной технологии. Каждое направление имеет свои представления о приоритетах, устоявшуюся терминологию, методики работы и, естественно, амбиции руководства.

С физической точки зрения переход в наномир это, во-первых, проблема создания функционирующего элемента с нанометровыми размерами, во-вто-

рых, это обеспечение его коммутации с другими аналогичными элементами и, в-третьих, это вопрос создания групповых методов обработки, позволяющих получать требуемую структуру как минимум сразу на всей поверхности подложки или достаточно большой ее локальной области. На втором плане просматриваются проблемы перехода к многоуровневым схемам, в дальней перспективе к объемным (так называемая 3D технология), и связанные с этим острейшие проблемы трехмерной коммутации и теплоотвода. К области фундаментальных основ нанофизики следует отнести исследование квантовых точек, суператомов, кулоновской блокады, запутанных состояний и квантовых парадоксов, что может привести к реальному созданию квантового компьютера.

С химической точки зрения — это гигантский комплекс проблем, связанный с получением и исследованием ультрадисперсных и наночастиц, размерные эффекты в нанохимии, многофазные комплексы в пределах одной наночастицы, нанореакторы и наноконтейнеры и многое другое. Особый интерес представляют «материалы с интеллектом», которые обладают способностью реагировать изменением своих физических характеристик на внешнее воздействие. Их характерной особенностью является наличие двух фазовых превращений. В нанохимии просматриваются два стратегических направления. Первое связано с изучением химических свойств и реакционной способности наночастиц как функции их размера и числа образующих их атомов. Второе занимается более практическими вещами — применением нанохимии для получения и модификации отдельных наночастиц, реализацией принципов самоорганизации для построения из этих наночастиц более сложных конструкций микро- и макромира и изучением свойств получаемых микро- и макрообъектов как функции свойств образующих их наночастиц.

Переход к нанометровым размерам и необходимость практического освоения технологий, оперирующих с отдельными атомами и молекулами, означает также необходимость пересмотра некоторых воззрений в связи с полученными новыми данными, поскольку накопленный экспериментальный материал достиг объема, провоцирующего переход количества в качество. Появилась реальная возможность создания в перспективе «интеллектуальных материалов», способных к самодиагностике различных дефектов и их устранению, осуществления сенсорной и исполнительной функций в процессе работы. По уровню внутрискруктурной организации и сложности такие материалы будут приближаться к белковым структурам, а может быть, в конечном счете и превзойдут их.

Необходимость приведения в порядок хотя бы терминологии, не говоря уже о большем, была наконец-то осознана, и в «Концепции развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий на период до 2010 г.», одобренной Правительством Российской Федерации (18 ноября 2004 г.), даны следующие термины, рекомендованные к использованию:

нанотехнология — совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм хотя бы в одном измерении и в результате этого получившие принципиально новые качества, позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие

системы большего масштаба; в более широком смысле этот термин охватывает также методы диагностики, характерологии и исследований таких объектов;

наноматериал — материал, содержащий структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и благодаря этому обладающий качественно новыми свойствами, в том числе заданными функциональными и эксплуатационными характеристиками;

наносистемная техника — созданные полностью или частично на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям;

наноиндустрия — вид деятельности по созданию продукции на основе нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники. В результате этого эпического прорыва ученые наконец узнали, чем они занимаются, и облегченно вздохнули.

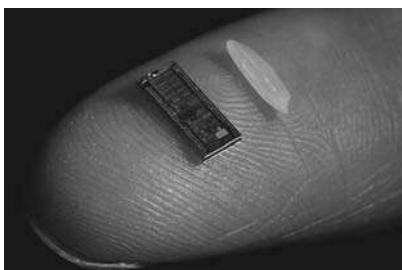


Рис. 1.2
Микропроцессор Intel
и рисовое зерно

С точки зрения технико-экономических показателей, по оценкам неоднократно ошибавшихся американских специалистов, международный рынок нанотехнологий через 10–15 лет достигнет ежегодного уровня порядка одного триллиона долларов при приоритете материаловедческой компоненты. При этом размеры структур, с которыми придется оперировать на производстве, будут лежать в нанометровом диапазоне. Примерно такие же результаты следуют из применения закона Мура, согласно которым к 2010 г. микроэлектронные устройства должны иметь размеры порядка 10 нм, а к 2035 г. — порядка атома.

В 1965 г. один из основателей, вернее соучредителей, фирмы Intel, а ныне почетный председатель совета директоров этой компании, Гордон Мур подметил эмпирическую закономерность, с большой помпой названную законом — число транзисторов в микросхеме данного типа удваивается каждые два года (другая формулировка гласит — увеличение скорости обработки данных в два раза происходит каждые два года). Пока этот закон работает, свидетельством чему является представленный в 2009 г. на Роснанофоруме микропроцессор Intel с размером элемента 45 нм, содержащий 47 миллионов транзисторов (рис. 1.2) [24].

Если достижения микротехнологии привели к колоссальному скачку в области микропроцессорной техники и информационных технологий, существенно изменивших наш образ жизни, то от развития нанотехнологии можно ожидать многого и разного. Некоторые исследователи, с точки зрения формальной логики, уже рассматривают такие феномены, как компьютерные вирусы, в качестве «живых» объектов новой, информационной формы жизни, созданной человеком. Поэтому от достижений нанотехнологии в будущем следует ожидать еще гораздо более экзотических феноменов. Причем чем дальше человек от понимания того, что такое нанотехнология, тем смелее и масштабнее его прогнозы.

Создание интегральных микроэлектронных квантовых схем является, по существу, конечной целью новой технологии — микроэлектроники, которую можно определить как совокупность способов и приемов создания функцио-

нальных элементов нанометровых размеров на поверхности подложек, в том числе элементов из отдельных молекул и атомов, с возможностью одновременной их визуализации и контроля. Традиционный метод, включающий в себя создание масок на поверхности полупроводниковой пластины с последующим применением микролитографий все более высокого разрешения, приводит, по всей видимости, к созданию проводящих дорожек с нанометровыми поперечными размерами, однако создание элементов на основе отдельных молекул и атомов традиционным путем недостижимо [25].

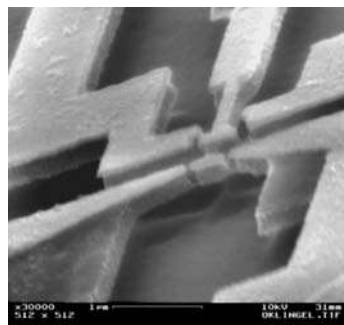


Рис. 1.3
Одноэлектронный транзистор

На рис. 1.3 приведена электронная микрофотография одноэлектронного транзистора, изготовленного в Мюнхенском университете методом электронной литографии. В центре конструкции электромеханический маятник, переносящий при его переключении один электрон от истока к стоку (в обычных микроэлектронных транзисторах переключение с 1 на 0 требует порядка 100 000 электронов). На контакты такого транзистора подается регулируемое по частоте переменное напряжение. Роль «перехода» играет один из двух молоточков на конце механического маятника. Контакты с обеих сторон молоточка, выполненные с точностью до 10 нм, служат истоком и стоком [26]. Этот прибор изготовлен еще по традиционной субмикронной технологии КНИ (кремний на изоляторе) и с точки зрения нанотехнологии имеет очень солидные размеры.

Нанотехнология — это создание новых оптических устройств, новых лекарств и красителей, веществ для уничтожения опасных химических и биологических соединений. Для успешного решения этих задач необходимо развивать новые высокоточные методы анализа химического состава и структуры на основе новой измерительной техники. Использование низких температур открывает новые возможности в получении и изучении реакционной способности конденсированных пленок с включенными частицами металлов и их оксидов разных размеров. Это путь к новым хеморезистивным наносистемам. Определенные зависимости между числом атомов на поверхности частицы и ее реакционной способностью — одна из важнейших проблем нанохимии.

Для описания реакционной способности частиц меньше 1 нм крайне важно развитие новых термодинамических и кинетических моделей. Размеры таких частиц можно рассматривать как термодинамические величины, выполняющие функции температуры. Важнейшим вопросом является детальное изучение процессов стабилизации и самоорганизации атомов и небольших кластеров металлов. Экспериментальные и теоретические исследования должны дать представление о том, как происходит самоорганизация атомов. Идет ли этот процесс путем последовательного присоединения атома к предшествующей частице, или, например, тетрамер образуется при взаимодействии двух димеров и т. д. При этом важно знать, сохраняются или изменяются, как именно и почему, в ансамбле частиц физико-химические свойства его индивидуальных составляющих. Установление особенностей самоассоциации

и организации из небольших частиц более крупных ансамблей и сформулированные критерии таких процессов откроют новые возможности синтеза материалов с необычными свойствами. Наименее предсказуемые химические явления можно ожидать при взаимодействии наночастиц, состоящих из различных металлов.

Огромное значение имеют так называемые проблемы масштабирования. В настоящее время многие наноразмерные частицы с необычными свойствами получают в миллиграммовых количествах. Синтез тех же соединений в больших, даже граммовых количествах приводит к другим, часто трудновоспроизводимым результатам. Как следствие, в нанохимии формируются две тенденции. Одна из них определяется получением и поиском возможных новых объектов, синтезируемых в небольших количествах. Такие объекты являются сенсорными материалами и наноэлектронными устройствами.

Другая тенденция — использование нанохимии в процессах получения материалов, применяемых в больших объемах. Это новые промышленные реагенты, например оксиды металлов и катализаторы на основе наночастиц металлов; это порошки, композиты, керамики, гибридные, консолидированные и другие новые наноматериалы. Развитие фундаментальных знаний в области нанохимии позволит глубже понять процессы, которые происходят при различных наноматериалах, если их применять в течение длительного времени и в разных температурных режимах. Методы экстраполяции и анализ химической активности сверху — от компактной системы к наночастице — малоперспективны для нанотехнологии. Более перспективен подход снизу — от индивидуальных атомов и молекул, являющихся нижней границей для синтезируемых наночастиц.

Перспективным направлением является также использование нанотехнологий в производстве конструкционных материалов. Это связано с тем, что свойства нанокристаллических материалов, включая конструкционные стали и сплавы, отличаются от обычных, для которых увеличение прочности приводит к снижению пластичности. Исследования в области нанокомпозитов показывают, что уменьшение размеров структурных элементов приводит к созданию новых типов материалов, сочетающих высокую прочность и пластичность. Изготовление наноструктурных керамических и композитных изделий, разработка наноструктурных твердых сплавов для режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, создание наноструктурных термо- и коррозионностойких покрытий, создание обладающих повышенной прочностью на растяжение волоконных структур на основе нанотрубок уже являются экономически оправданными.

Плотная наноструктурная керамика имеет повышенную пластичность при сравнительно невысоких температурах. Увеличение пластичности при уменьшении размера частиц вызвано сдвиговым перемещением нанокристаллических зерен относительно друг друга при наложении нагрузок. При этом отсутствие нарушения межзеренной связи объясняется эффективным диффузионным переносом атомов в приповерхностном слое частиц. Повышенная пластичность означает возможность сверхпластичного формования керамических и композитных изделий, что исключает необходимость трудо- и энергозатрат на фи-

нишной обработке материалов высокой твердости. Разработка и внедрение в промышленное производство технологии создания нанокompозитных изделий будет способствовать решению проблемы изготовления высококачественных режущих инструментов.

Удалось использовать скрытые резервы структуры гетерофазных материалов и получить новый класс композитных конструкционных материалов следующего поколения как альтернативу современной концепции «сборка в субмикронных масштабах из порошков». В основу разработки положено представление о гетерофазном металлическом материале (например, стали или твердом сплаве) как «интеллектуальной» структурной системе, способной к самоорганизации упрочняющих нанофаз как защитной реакции на термомеханическое воздействие среды. Природа прочности гетерофазного металлического материала связана с эволюцией матричной фазы в условиях статического, квазистатического и усталостного силового воздействия в направлении фрагментации метастабильной матричной фазы и формирования упрочняющих нанофаз. В размерном масштабе (1–100 нм) наночастицы находятся на границе квантового и классического микромиров, и это крайне метастабильное и структурно-неоднородное состояние определяет уникальную прочность нановещества и исключительно высокий комплекс физико-механических свойств материала с наноструктурными элементами. Уже разработаны нанотехнологии твердофазного наноструктурирования металлических материалов и самоорганизации иерархического ряда упрочняющих наноструктур на границах фрагментированных метастабильных фаз гетерогенных материалов, например мартенсита в стали и Со-связки в твердом сплаве. При этом ресурс изделий конструкционного, инструментального, трибо- и теплотехнического назначения, изготовленных по новой методологии для авиации и космоса, машиностроения, строительной, горной, перерабатывающей, пищевой, медицинской и др. отраслей, повышается от 200 до 500%.

Требуется исследование и вопрос о влиянии формы наночастиц на их свойства и характеристики, причем не только переход от сферических частиц к стержнеобразным, но и свойства частиц, имеющих одно и то же число атомов, но разную форму. Изучение активности наночастиц в широком интервале температур позволяет получать важную информацию о совместном влиянии на активность температуры и размера.

Переход от микротехнологии к нанотехнологии в особой степени затронет электронику, приведя к новому витку спирали познания на уровне нанoeлектроники. Надо признать, что электроника является одной из самых динамично развивающихся междисциплинарных наук, вбирая в себя и используя самые последние достижения в области физики, химии, информатики и даже семантики. В отличие от традиционной микроэлектроники, потенциальные возможности которой в ближайшее десятилетие, по-видимому, будут исчерпаны, дальнейшее развитие электроники возможно только на базе принципиально новых физических и технологических идей. До настоящего времени рост функциональной сложности и быстродействия систем достигался увеличением плотности размещения и уменьшением размеров элементов, принцип действия которых не зависел от их масштаба. При переходе к размерам

элементов порядка десятков или единиц нанометров возникает качественно новая ситуация, связанная с определяющим влиянием на физические процессы в наноструктурах квантовых эффектов (туннелирование, размерное квантование, интерференционные эффекты).

Создание наноструктур базируется на новейших технологических достижениях в области конструирования на атомном уровне твердотельных поверхностных и многослойных структур с заданным электронным спектром и необходимыми электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами. Требуемая зонная структура таких материалов обеспечивается выбором веществ, из которых изготавливаются отдельные слои структуры («зонная инженерия»), поперечных размеров слоев (размерное квантование), изменением степени связи между слоями («инженерия волновых функций»). Наряду с квантоворазмерными планарными структурами (двумерный электронный газ в квантовых ямах, сверхрешетки) исследуются одно- и нульмерные квантовые объекты (квантовые нити и точки), интерес к которым связан с надеждами на открытие новых физических явлений и, как следствие, на получение новых возможностей эффективного управления электронными и световыми потоками в таких структурах.

Особые надежды возлагаются на прорыв, который может обеспечить нанoeлектроника в средствах коммуникации и связи, информационных технологиях и телекоммуникациях. Разработки в области нанотехнологий должны привести к повышению производительности вычислительных систем; увеличению пропускной способности каналов связи; увеличению информационной емкости и качества систем отображения информации; повышению чувствительности сенсорных устройств и расширению спектра измеряемых величин, что важно, в частности, для задач экологии; увеличению использования электронных и оптоэлектронных компонентов в медицинских, биологических, химических, машиностроительных и других технологиях.

Принято выделять 5 основных областей применения нанотехнологий в медицине: доставка активных лекарственных веществ, новые методы и средства лечения на нанометровом уровне, диагностика *in vivo* и *in vitro*, медицинские имплантаты. Применение наночастиц золота в экспресс-диагностике является лишь одной из составных частей диагностического теста, но их присутствие дает основание экспертам причислить данный способ диагностики к нанотехнологиям. Более 50% фармацевтических компаний-производителей, активно работающих в области наномедицины, используют нанотехнологии для разработки систем доставки активных лекарственных веществ к органам и тканям-мишеням. Эти препараты дают сегодня 80% оборота в мировой наномедицине [27].

Особые успехи были достигнуты в области онкологии. Один из новых способов лечения раковых опухолей заключается в том, что наночастицы вводят в опухоль, а затем за счет либо воздействия магнитного поля, либо лазерного облучения их нагревают, при этом опухолевые клетки разрушаются. Впервые эта медицинская технология была предложена более 15 лет назад учеными из университетской клиники Шарите (Берлин) под руководством доктора Иордана (Jordan). За эту разработку в 2005 г. ученые были отмечены премией Frost & Sullivan Award for Technology Innovation. Уже внедрены простые кон-

трастные вещества, которые состоят из наночастиц окиси железа. Они обеспечивают высокую контрастность в диагностике заболеваний печени. Приоритетными являются разработки мирового уровня, проводимые сотрудниками Института биохимии и физиологии РАН, а также учеными СПбГУ в последнее десятилетие. Впервые в мире проведены исследования по лазерному фототермолизу при спонтанных опухолях у животных в 1-й ветеринарной клинике саратовскими учеными Г. С. Терентюком и Г. Е. Акчуриным [27].

Новое лекарство против рака на основе наночастиц, совмещающее традиционную химиотерапию с нанотехнологическими методами доставки лекарств, разработали и применили на практике исследователи из Массачусетского технологического института, США. Для доставки токсинов внутрь клетки были синтезированы специальные двухслойные наночастицы диаметром 200 нанометров. Морфология мембраны клеток такова, что у раковых клеток диаметр пор составляет около 400–500 нанометров, в то время как у здоровых клеток поры существенно меньше. Таким образом, наночастицы не попадают в здоровые клетки, а через поры раковых проходят достаточно легко. Эти наночастицы выполнены двухоболочечными. Внутренняя оболочка содержит токсин, убивающий раковую клетку, а внешняя, попадая в опухолевую ткань, рассасывается, выпуская наружу лекарство. Микрофотография таких двойных наночастиц приведена на рис. 1.4 [28].

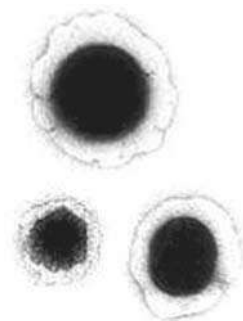
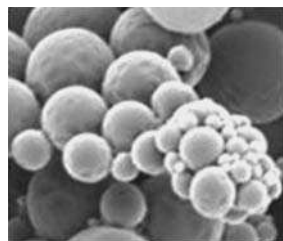


Рис. 1.4
Наночастицы — убийцы раковых клеток

Развитие нанотехнологии позволит сконструировать и принципиально новые элементы, такие как «одноэлектронные» устройства, потребляющие предельно малые энергии на переключение, или сверхбыстродействующие биполярные транзисторы с базами толщиной в несколько нанометров. Устройства на основе наноструктур принципиально необходимы и для считывания информации в вычислительном процессе из-за предельно низких уровней сигналов. Примером могут служить магнитные считывающие устройства, основанные на эффекте гигантского магнетосопротивления, возникающем в слоистых металлических магнито-упорядоченных средах с толщиной слоев в несколько нанометров.

Лазерные диоды для линий связи есть продукт нанотехнологии, поскольку они представляют собой квантово-размерные наногетероструктуры с характерной толщиной слоев в несколько нанометров. Эффективные фотоприемные устройства также базируются на таких полупроводниковых гетероструктурах. Дальнейшее развитие излучающих и фотоприемных приборов с неизбежностью связано с развитием нанотехнологии квантовых. Можно ожидать появления устройств принципиально нового типа, использующих квантово-механические закономерности.

Переход на наноуровень позволит существенным образом улучшить характеристики СВЧ транзисторов и создать приборы, основанные на квантово-механических эффектах (например, резонансно-туннельные диоды и приборы на основе сверхрешеток). Полупроводниковые лазеры средней и большой мощности,

изготовленные на основе наноструктур, эффективны для использования в проекционных системах различного назначения (в том числе для проекционных телевизоров). Наноструктурированные материалы чрезвычайно перспективны при создании эффективных катодов для плазменных панелей любой площади.

На сегодняшний день самым точным инструментом обработки и контроля микросхем является пучок заряженных частиц — электронов или ионов. Законы, по которым подобные пучки взаимодействуют с твердым телом, лежат в основе той области нанотехнологии, которая связана с получением поверхностных и объемных конфигураций в процессе производства ИС и методами контроля и метрологии. Переход от макротехнологий к микротехнологиям и нанотехнологиям есть следствие постепенного расширения наших знаний об окружающем мире и использования все более совершенных методов его познания. Всю информацию о наномире мы можем получать только опосредованно — через созданные нами инструменты познания этого мира — микроскопы, спектрометры, анализаторы и прочие достижения научной и технической мысли. Как изменится наша жизнь вследствие дальнейшего прогресса на пути проникновения вглубь материи — сказать трудно [29].

1.4. ОСОБЕННОСТИ НАНОРАЗМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Нанотехнология является обширной областью человеческих знаний о природе объектов соответствующих размеров, и в зависимости от того, в каком измерении искомый объект содержит нанометровый размер, ее можно подразделять на нульмерную (квантовые точки, ридберговские атомы, суператомы Сугано, вакансии в кристаллографической решетке и атомы внедрения), одномерную (тонкие пленки, в которых нанометровый размер имеет место только по толщине, — графен), двумерную (имеющую дело со структурами, полученными на тонких пленках и обладающими хотя бы одним нанометровым размером в латеральной плоскости, — нанопроволоки, наноусы и вис커еры) и трехмерную (имеющую дело с объектами, все три измерения в которых обладают нанометровой структурой, — нанодисперсные частицы, кластеры и мицеллы). К последней ветви можно также отнести трехмерные структуры, обладающие микро- и макроскопическими размерами, но тонкой объемной структурой, состоящей из наноразмерных частиц, например пористые материалы, полученные методами золь-гель технологии, или пористые стекла и кварцоиды. В системах, которые можно отнести к наноразмерным, количество вещества, сосредоточенное на поверхности и в объеме, становится соизмеримым, что совершенно меняет структуру и свойства твердого тела.

Наноструктуру можно определить как совокупность наночастиц с наличием функциональных связей. Такие системы, обладающие ограниченным объемом, в процессе их взаимодействия с другими химическими веществами можно рассматривать как своего рода нанореакторы. Нанокмпозиты представляют собой объекты, где наночастицы, причем не обязательно одного типа, упакованы вместе в макроскопический образец, в котором межчастичные взаимодействия становятся сильными и нивелируют свойства изолированных ча-

стиц. Для каждого вида взаимодействий важно знать, как изменяются свойства материала в связи с его размерами. В наноструктурах границы между гомогенной и гетерогенной фазами, между аморфным и кристаллическим состоянием вещества провести трудно. В настоящее время обычные представления химии, включающие понятия состав–свойства, структура–функция, дополняются понятиями размера и самоорганизации, которые и ведут к обнаружению новых фактов и закономерностей.

Наночастицы представляют собой системы, обладающие избыточной поверхностной энергией и высокой химической активностью, что приводит к очень низким энергетическим барьерам. Частицы размером порядка 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, ведущие к образованию наночастиц металлов, и в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получаются вещества с новыми свойствами. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Большинство методов синтеза наночастиц приводит к их получению в неравновесном метастабильном состоянии. Это обстоятельство, безусловно, осложняет их изучение и использование в нанотехнологии, но, с другой стороны, неравновесность системы позволяет осуществлять необычные, непрогнозируемые и невозможные в равновесных условиях химические превращения.

Установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью является одной из важнейших проблем нанотехнологии. Физико-химические свойства и реакции небольших частиц в газовой фазе, а в последнее время и в твердой и жидкой фазах, начинают описывать количеством атомов или молекул, а не размером в нанометрах. Определенное значение может иметь и шкала атомно-молекулярных диаметров, в которой наибольший интерес представляют частицы размером 1–100 атомно-молекулярных диаметров. В области подобных размеров наиболее часто наблюдаются различные эффекты, в которых свойства зависят от числа атомов в частице. Соизмеримость размеров нанофазного материала с характерным размером для того или иного физического явления (дрейфовая длина, размер домена и т. д.) вызывает разнообразные размерные эффекты, а увеличенная поверхностная энергия наночастиц приводит к метастабильному состоянию материалов, находящихся в ультрадисперсном состоянии. К примеру, для поверхностных структур с нанометровыми размерами напряженности локальных электрических полей приближаются к внутриатомным полям ($E = 10^8\text{--}10^9$ В/см), при этом начинают проявляться эффекты изменения электронно-зонной структуры. Могут изменяться межатомные расстояния и происходить перестройка кристаллической структуры вплоть до перехода кристаллической структуры в аморфное состояние. Поверхностные атомы подложки образуют силовое поле, которое способствует образованию на поверхности подвижных групп атомов и кластеров, причем над поверхностью подложки в процессе кристаллизации потенциал максимален, что приводит к высокой вероятности ассоциации атомов в кластер и низкой вероятности распада этого кластера [30].

Размерные эффекты наиболее сильно проявляются в наноразмерных частицах и особенно характерны для нанохимии, где преобладают нерегулярные

зависимости свойств от размера. Зависимость активности от размера частиц, участвующих в реакции, может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом, корреляцией между геометрической структурой и структурой электронной оболочки, симметрией граничных орбиталей частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы. Для понимания и анализа химических размерно-зависимых свойств можно сравнивать реакционную способность компактных веществ, наночастиц и атомно-молекулярных кластеров, поскольку границы между размерами подобных образований изменяются для каждого элемента и должны изучаться специально. Необходимо изучать качественное изменение свойств частицы в зависимости от ее размера, с учетом того, что свойства изолированных наночастиц обладают значительным статистическим разбросом, который изменяется во времени и нуждается в специальном исследовании [31].

Высокая каталитическая активность металлических наноразмерных частиц может быть объяснена электронным и геометрическим эффектами, хотя такое деление весьма условно, так как оба эффекта имеют один источник — нанометровый размер частицы. Число атомов в изолированной частице мало, поэтому расстояние между энергетическими уровнями $\delta \sim E_F/N$ (E_F — энергия Ферми, N — число атомов в частице) сравнимо с тепловой энергией kT . В пределе, когда $\delta > kT$, уровни оказываются дискретными и частица теряет металлические свойства. Каталитическая активность малых металлических частиц начинает проявляться, когда значение δ близко к kT . Это позволяет оценить размер частицы, при котором проявляются каталитические свойства. Для металлов энергия Ферми составляет около 10 эВ, при комнатной температуре примерно 300 К величина δ будет составлять примерно 0,025 эВ, поэтому $N \sim 400$. Частица из 400 атомов имеет диаметр примерно 2 нм. Действительно, большинство данных подтверждают, что физические и каталитические свойства начинают заметно меняться при достижении частицами размера 2–8 нм.

Помимо первичного электронного эффекта существует вторичный электронный эффект. Он обусловлен тем, что в малых частицах велика доля атомов, находящихся на поверхности и имеющих иную электронную конфигурацию по сравнению с атомами, расположенными внутри частицы. Вторичный электронный эффект, имеющий геометрическую основу, также приводит к изменению каталитических свойств. Электронные эффекты определяют высокую химическую активность наночастиц, так как большое количество атомов на поверхности дает большую возможность перекрытия электронных плотностей, т. е. образования химической связи.

Если рассматриваемая система состоит из двух соприкасающихся объемных однородных частей в различных состояниях, то можно говорить о двух фазах вещества. На поверхности, как и в объеме твердого тела, процессы протекают в сторону установления термодинамического равновесия, в котором направленное перемещение атомов отсутствует, т. е. в сторону образования фазы, в данном случае — поверхностной, находящейся в состоянии равновесия с объемной фазой. Таким образом, можно сказать, что поверхностная фаза это чрезвычайно тонкий слой (порядка единиц нанометров), который существует в состоянии термодинамической устойчивости с объемом и обладает свои-

ми электронной и пространственной структурам, а также свойствами, отличными от свойств объемных материалов и атомов адсорбата и подложки. Поверхностной фазе, как и объемной, присущи области температурной и концентрационной устойчивости. В целом поверхностную фазу можно рассматривать как новое вещество, хотя и состоящее из тех же атомов, что и объемное, но обладающее другими свойствами.

Поскольку свойства наноразмерных частиц во многом определяются поверхностными эффектами, для массивного объекта, состоящего из конгломерата наночастиц, его свойства будут определяться эффектами, возникающими на границах наночастиц. Если рассматривать поверхность наночастицы как особую фазу, то речь идет о межфазных слоях, интерес к которым возник далеко не сегодня. Одну из первых моделей межфазного слоя предложил В. Порода в начале 50-х гг. прошлого века. В ней постулируется наличие в гетерогенной системе микрообластей с резкими межфазными границами и, соответственно, с различной электронной плотностью. В связи с расхождением выведенных Породом соотношений с экспериментом была предложена линейно-градиентная модель межфазного слоя, в рамках которой предполагалось изменение электронной плотности при переходе от одного микрофазового объекта к другому в соответствии с выражением

$$\rho(x) = 1 - \frac{x}{h}, \quad (1.1)$$

где h — толщина межфазного слоя.

Дальнейшим развитием моделей распределения электронной плотности на межфазных границах явилась модель Г. Руланда со всеми последующими модификациями и добавлениями. Наличие в реальных нанокompозитных системах переходных зон между фазами с различной электронной плотностью приводит к систематическим отклонениям и флуктуациям. В рамках модифицированной модели Руланда градиент электронной плотности в межфазном слое имеет сигмоидный характер и задается выражением

$$\rho(x) = \rho_0 [1 - \operatorname{erf}(x/\delta)], \quad (1.2)$$

где ρ_0 — распределение электронной плотности в модели для резких межфазных границ Порода.

Информацию о распределении электронной плотности по толщине межфазного слоя, окружающего наночастицу, можно получить с помощью метода рентгеновского малоуглового рассеяния, интенсивность которого представляет собой степенную зависимость. Для наночастиц с предельно гладкой поверхностью (интенсивность $\sim u^{-4}$) выполняется закон Порода, а для наночастиц с предельно грубой и шероховатой поверхностью будет выполняться зависимость $\sim u^{-3}$.

С уменьшением размера наночастицы растёт соотношение числа атомов, находящихся на поверхности, и числа атомов в объеме наночастицы. Это изменяет многие свойства наночастиц даже по сравнению с микрочастицами, за счет роста числа атомов, образующих поверхностную фазу. Поскольку поверхностная энергия жидкости всегда ниже поверхностной энергии соответствующего кристалла, уменьшение размеров наночастицы ведет к увеличению доли поверхностной энергии и, соответственно, к снижению температуры плавления

нанообразования, которое может быть весьма значительным. С уменьшением размера наночастиц растет концентрация вакансий в нанообразовании и уменьшаются температуры полиморфных превращений и параметры решетки, увеличиваются сжимаемость и растворимость. Свойства отдельно взятых наночастиц в значительной степени определяются вкладом поверхностного слоя. Для сферической частицы диаметром d и толщиной поверхностного слоя δ доля поверхностного слоя в общем объеме частицы будет определяться соотношением

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\frac{\pi d^3}{6} - \frac{\pi(d-2\delta)^3}{6}}{\frac{\pi d^3}{6}} \approx 6 \frac{\delta}{d}. \quad (1.3)$$

При толщине поверхностного слоя δ , равной 3–4-атомным монослоям (0,5–1,5 нм), и среднем размере нанообразования 10–20 нм на поверхностный слой уже может приходиться до 50% всего вещества наночастицы. Эта высокоразвитая поверхность наночастиц крайне увеличивает их реакционную способность, что, в свою очередь, требует новых подходов в теории химической связи.

Важной проблемой является выявление закономерностей образования наномасштабных твердых фаз в процессах кристаллизации. При взаимодействии атомов в газовой и жидкой фазе или при соударении с поверхностью на первом этапе образуются небольшие кластеры, которые затем могут укрупняться и превращаться в нанокристалл. Этот процесс схож с образованием наноразмерных пленок на подложке по механизмам Фольмера–Вебера, Франка–Ван дер Мерве и Странского–Крастанова. В жидкой фазе такие образования сопровождаются кристаллизацией и ведут к формированию твердой фазы. Пока представления о том, какое количество атомов потребно для самопроизвольного образования нанозародыша, развиты слабо. Надо учитывать и природу поверхности, на которой образуется нанозародыш, и форму наночастицы, и различные другие факторы.

Особенность тонких пленок состоит в том, что у них объем, занимаемый поверхностными атомными или молекулярными слоями, вполне сопоставим с объемом самой пленки. Ситуация с пленками нанометровых размеров усугубляется тем, что такую пленку можно рассматривать как особую двумерную систему, свойства которой определяются исключительно свойствами поверхностного слоя, так как слоев, соответствующих объемному образцу, практически не существует. Исследования фазового состава наноразмерных систем показали, что он может отличаться от фазового состава этих же веществ, находящихся в массивном состоянии. Свойства многих наноматериалов становятся зависимыми от способа получения, что делает проблематичным установление основных закономерностей, обусловленных влиянием размера частиц на их физико-химические свойства.

Особый интерес представляет взаимодействие электромагнитного излучения оптического и СВЧ диапазонов с ансамблем, состоящим из наночастиц, при котором наблюдаются различные аномальные эффекты. Ряд экспериментальных данных дает основание полагать, что при гомогенном образовании зародыш кристаллической фазы может иметь другой фазовый состав, чем образующийся из него массивный кристалл. Фазовый состав одних и тех же

веществ с одинаковым нанометрическим размером может быть разным в зависимости от вклада энергии поверхности раздела в общую энергию образующейся системы [32].

При диаметре частицы порядка 1,0–1,5 нм значительная ее часть представляет собой поверхность, причем поверхность чаще всего фрактальную, и свойства ее будут совершенно уникальными. При диспергировании резко возрастает активность вещества в твердом состоянии и скорость физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Скорость такого взаимодействия всегда пропорциональна величине поверхности. Чем тоньше структура вещества, тем быстрее оно растворяется, тем быстрее протекают твердотельные реакции, например при взрывах. Ярким примером этого является фрактальный клубок, представляющий собой конгломерат тонких наноразмерных нитей, взрывчатая способность которого, по оценкам исследователей, приближается к взрывчатой способности лучших порохов. Фрактальный клубок вообще является довольно специфическим объектом даже для наномира. По плотности вещества — это газ, но как связанное состояние вещества он может проявлять свойства как жидкости, так и твердого тела. Как система из нанометровых частиц, фрактальный клубок обладает большой поверхностной энергией, поскольку заметная доля находящихся в нем молекул находится на поверхности частиц [33].

Необходимо отметить, что кинетика зарождения и роста тонких пленок не только определяется параметрами процесса конденсации, но и зависит от реальной структуры кристаллической подложки. Процесс зарождения кластеров протекает в основном на вакансиях, выходах дислокаций на поверхность, примесных атомах, ступенях и пр. Однако при определенных условиях возможно зарождение и образование малоатомных кластеров на бездефектных участках подложки, при повышении температуры подложки и увеличении подвижности атомов возрастает и роль дефектов в процессе образования кластеров. Другой особенностью при создании наноэлементов является характерная зависимость функциональных свойств от геометрических размеров. Если в микроэлектронике изменение размеров структурных элементов вызывает только изменение величины параметров, то в наноэлектронике возникают новые функциональные возможности, требующие, однако, перехода к более упорядоченным средам. При переходе к наноразмерам происходит изменение физико-химических свойств основных материалов микроэлектроники. Происходит, в частности, изменение среднего координационного числа атомов в кристаллических наноструктурах в зависимости от их линейных размеров. В результате его увеличения диэлектрики переходят в металлическое состояние. Возможно (по крайней мере, теоретически) также существование структур, находящихся в расплавленном состоянии при любой температуре [34].

Температура плавления вещества всегда считалась одной из основополагающих констант, поэтому ее зависимость от размера частицы, пусть даже в каком-то малопонятном и явно неприятном наномире, явилась сюрпризом для ученых старой школы. С уменьшением размера температура плавления может понижаться на несколько сотен градусов, а есть сообщения, что для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при 1340 К, к частицам

размером 2 нм температура плавления уменьшается на 1000°C. С температурой плавления связан переход из твердой фазы в жидкую. При этой температуре кристаллическая структура твердой фазы исчезает и заменяется неупорядоченным состоянием жидкости, в котором возможен только ближний порядок. Сильное уменьшение температуры плавления с размером частиц металла может отражаться на их активности и селективности, что и обнаружено для наноразмерных частиц золота. Золото ранее не использовалось в катализе, однако на его наночастицах осуществлен ряд химических превращений.

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет связь между температурой плавления наночастицы и ее размером. Для системы, представляющей собой твердую сферическую изотропную частицу, находящейся в своем расплаве, можно выделить две фазы — жидкую фазу и конденсированное вещество, разделенные поверхностью. В этой системе существуют три подсистемы: конденсированная фаза, окружающий ее расплав и поверхность раздела фаз. В условиях равновесия суммарное изменение энергии этих подсистем равно нулю, для чего необходимо и достаточно, чтобы температура и химические потенциалы были одинаковы во всех подсистемах, а давление в конденсированной фазе (p_1) превышало давление в расплаве (p_2) на величину $2\sigma/r$ (давление Лапласа), обусловленную кривизной поверхности раздела фаз:

$$(p_1 - p_2) = \frac{2\sigma}{r}. \quad (1.4)$$

С учетом равенства химических потенциалов твердой и жидких фаз можно получить известную формулу Томсона, описывающую зависимость температуры плавления частицы $T_m(r)$ от ее размера — радиуса r :

$$\frac{T_m(r) - T_m}{T_m} = - \left(\frac{v}{L} \right) \left(\frac{2\sigma}{r} \right), \quad (1.5)$$

где T_m и L — температура и теплота плавления массивного твердого тела; v — объем 1 г вещества, т. е. величина, обратная плотности.

Формула Томсона предсказывает универсальное понижение температуры плавления частиц, обратно пропорциональное их радиусу. Применительно к системе «частица–расплав» эта формула противоречит исходному допущению о равновесии твердой частицы с окружающей средой, так как согласно этой формуле при нагревании системы малая частица должна расплавиться раньше, чем появится расплав массивного твердого тела. Иначе говоря, любая частица конечного размера должна иметь температуру плавления ниже, чем массивное тело; ясно, что в этом случае реально наблюдаемое равновесие кристалла с жидкостью становится невозможным. Несостоятельность формулы Томсона обусловлена сделанным при ее выводе предположением о постоянстве объема системы «твердое тело — расплав» и независимости друг от друга изменений объема и массы фаз.

Переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействия жидкое–твердое и изменяющим энергию системы. Известны две феноменологические модели:

в одной рассматривается равновесие в системе, образованной твердой частицей и жидкой частицей той же массы и их насыщенным паром, а во второй постулируется предварительное существование жидкого слоя вокруг твердой частицы и равновесие такой системы в присутствии паровой фазы. Обе модели согласуются с экспериментальными данными.

Существует также модель Линдемана, согласно которой кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов δ в кристалле становится больше внутриатомных расстояний a : $\delta/a \geq \text{const}$. Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний, которые при некоторой температуре становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку, и твердое тело начинает плавиться. Поскольку атомы поверхности связаны слабее, в реальных условиях это может вызвать у них колебания с существенно большей амплитудой, чем у внутриобъемных атомов. В сферических наночастицах размером 3 нм доля поверхностных атомов уже 50%, что сильно влияет на критерий Линдемана. В качестве оценочного можно использовать уравнение

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp \left[-(a-1) \left(\frac{r}{3h} - 1 \right)^{-1} \right], \quad (1.6)$$

где $T_m(r)$ и $T_m(\infty)$ — температура плавления наноразмерной частицы сферической формы радиусом r и температура плавления объемного материала соответственно в градусах Кельвина; h — высота монослоя атомов в кристаллической структуре. Это уравнение применимо и для описания процессов, связанных с увеличением температуры плавления при уменьшении размеров частицы, если $a < 1$. Это реализуется, когда амплитуды колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объеме, например при сильном взаимодействии атомов, расположенных на поверхности с материалом матрицы. Некоторые наночастицы являются объектами, в которых один металл включен в другой (который можно характеризовать как наноконтейнер). Для них точка плавления может как понижаться, так и повышаться по сравнению с объемным материалом.

Вследствие того, что имеется очень мало аналитических методов, позволяющих производить манипуляции с отдельно взятой наночастицей, большинство экспериментальных данных получено для компактных нанокристаллических объектов и экстраполировано на наночастицу. Кроме того, чтобы избежать методических ошибок при анализе получаемых экспериментальных результатов, необходимо разделять поверхностные (связанные с границами раздела) и объемные (связанные с размером частиц) эффекты. Эта задача далека от полного решения, так как в настоящее время изучение компактных наноматериалов все еще находится на этапе накопления экспериментальных результатов. По этой причине уровень теоретического понимания строения и свойств компактных нанокристаллических материалов заметно ниже по сравнению с изолированными наночастицами, поскольку необходимо учитывать межчастичное взаимодействие.

Среди свойств нанокристаллических материалов в первую очередь необходимо отметить необычайно высокую твердость. Твердость характеризует сопротивление материала пластической деформации при вдавливании в него более твердого тела (индентора), например алмаза. При измерении твердости по методу Виккерса эффекты, связанные с различием упругих свойств материалов,

практически исключаются, так как размер отпечатка измеряется после снятия напряжения, т. е. в отсутствие упругого нагружения. Экспериментально измеренные величины твердости подвержены влиянию таких побочных факторов, как неидеальность поверхности материала, отклонение от перпендикулярности поверхности материала и оси индентора, неправильный выбор времени нагружения и массы нагрузки, а также наличие в материале пор и свободных объемов, однако в основном твердость материала определяется пределом текучести σ_y . Размер зерен оказывает заметное влияние на микротвердость, что хорошо изучено на металлах, сплавах и керамике с размером зерен d более 1 мкм. Согласно закону Холла–Петча

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}, \quad (1.7)$$

где σ_y — внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокации; k_y — постоянная. При температуре, соответствующей соотношению $T/T_m < 0,4-0,5$ (T_m — температура плавления), твердость H_v (микротвердость по Виккерсу) связана с пределом текучести σ_y эмпирическим соотношением

$$\frac{H_v}{\sigma_y} \approx 3. \quad (1.8)$$

Отсюда следует размерная зависимость твердости

$$H_v \approx H_0 + k d^{-1/2}, \quad (1.9)$$

где H_0 и k — постоянные.

Если деформация осуществляется диффузионным скольжением, то при небольшой температуре скорость деформации $d\varepsilon/dt$ равна:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{B\sigma\Omega\delta D}{KTd^3}, \quad (1.10)$$

где B — коэффициент пропорциональности; σ — приложенное напряжение; Ω — атомный объем; δ — толщина границы зерна; D — коэффициент зернограницной диффузии.

Из приведенных уравнений следует, что уменьшение размера зерен должно приводить к заметному изменению механических свойств согласно закону Холла–Петча, в рамках которого микротвердость пропорциональна $d^{-1/2}$. Приведенные выражения предсказывают упрочнение материала при уменьшении d . Вместе с тем из них следует, что при нанометровом размере зерен диффузионное скольжение приобретает важную роль даже при комнатной температуре, заметно увеличивая скорость деформации. Таким образом, влияние размера зерен на прочностные свойства нанокристаллического материала неоднозначно и зависит от соотношения между изменениями предела текучести и скорости деформации. Кроме этого нужно учитывать возможное увеличение коэффициента зернограницной диффузии D при уменьшении размера зерен.

В зависимости от размера наночастицы также изменяется и микротвердость наноматериалов, которая при 300 К в 2–7 раз выше, чем у обычного поликристаллического материала. Анализ экспериментальных данных по микротвердости компактных нанокристаллических материалов показал, что закон Холла–Петча выполняется при изменении размера зерна d в интервале от 500 до 20 нм.

Высказывалось предположение, что у порошков карбида ванадия нанокристаллы представляют собой сильно изогнутые пластинки-диски диаметром от 400 до 600 нм и толщиной 15–20 нм. Внутренняя часть нанокристаллита представляет собой упорядоченный карбид с высокой степенью дальнего порядка и пренебрежимо малым содержанием растворенного в ней кислорода. В поверхностном слое нанокристаллитов в количестве 3,1 масс. % находится хемосорбированный кислород и содержится значительное число вакансионных агломератов, что свидетельствует о его рыхлой структуре. Толщина поверхностной фазы не превышает 0,7 нм или четырех атомных слоев. Естественно, для каждого материала необходимо проводить весь комплекс исследований, поскольку адекватной теории с предикативными свойствами пока нет и не предвидится.

Для наноразмерного состояния закон Холла–Петча не является универсальным. Если несколько независимо полученных образцов нанокристаллического металла имеют зерна разного размера, то твердость таких образцов увеличивается при уменьшении d до 4–6 нм; зависимость H_v от $d^{-1/2}$ подчиняется закону Холла–Петча. Твердость интерметаллидов и сплавов, в которых размер зерна изменяли отжигом, зависит от d более сложным образом: сначала увеличение d приводит к росту H_v , а затем к уменьшению. Иначе говоря, в случае роста зерен вследствие отжига зависимость Холла–Петча выполняется только при $d > 12$ –20 нм. Противоречивость экспериментальных данных по размерной зависимости твердости наноматериалов может быть следствием разной структуры границ раздела. Для алюминий-магниевого сплава даже при неизменном размере зерна ($d \sim 150$ нм) уменьшение степени неравновесности границ раздела, достигаемое с помощью отжига, заметно влияет на величину микротвердости. По данным электронной микроскопии последовательный отжиг таких сплавов с $d \sim 150$ нм при 400 К приводил к релаксации границ зерен и их постепенному переходу в равновесное состояние, хотя размер зерен не менялся. Релаксация границ зерен сопровождалась снижением микротвердости.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем коренное отличие научного мировоззрения от всех прочих?
2. Какова физическая схема явления невоспроизводимости?
3. В чем отличие нанотехнологии от существующей промышленной и технологической базы?
4. Что определяет уровень развития технологии и могут ли единичные достижения служить таким критерием?
5. Какими проблемами занимается нанофизика?
6. Какими проблемами занимается нанохимия?
7. Как сформулирован закон Мура и каково его практическое значение?
8. Что такое проблемы масштабирования в нанотехнологии?
9. Приведите примеры нульмерной и трехмерной наноструктуры.
10. В чем отличие связи размер–свойство от связи состав–свойство?
11. Как формулируется зависимость температуры плавления наночастицы от ее размера?
12. Какие физические величины связывает закон Холла–Петча?
13. Как соотносится число атомов на поверхности с числом атомов в объеме для макротела и для наночастицы?
14. Почему возможно использование наночастиц для лечения онкологии?
15. Сформулируйте закон Холла–Петча.

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Балабанов, В. И. Нанотехнологии. Наука будущего. — М. : Изд-во Эксмо, 2009. — 256 с.
2. Фрейдджер, Р. Уильям Джеймс и психология сознания. — Прайм-Еврознак. — 128 с.
3. Менский, М. Б. Квантовая механика: новые эксперименты, новые приложения и новые формулировки старых вопросов // УФН. — 2000. — Т. 170. — № 6. — С. 631–648.
4. Третьяков, Ю. Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Успехи химии. — 2009. — Т. 78. — № 9. — С. 867–888.
5. Ковальчук, М. В. Конвергенция наук и технологий — прорыв в будущее // Российские нанотехнологии. — 2011. — Т. 6. — № 1–2. — С. 13–23.
6. Якоби, К. Г. О жизни Декарта и его методе направлять ум правильно и изыскивать в науках истину // УФН. — 1999. — Т. 169. — № 12. — С. 1332–1338.
7. Ланда, П. С. Заблуждения и реальность в некоторых задачах физики (Теория и эксперимент) / П. С. Ланда, Д. И. Трубецков, В. А. Гусев // УФН. — 2009. — Т. 179. — № 3. — С. 255–277.
8. Бодягин, И. В. К природе невоспроизводимости структуры и свойств твердотельных материалов / И. В. Бодягин, С. П. Вихров, С. М. Мурсалов [и др.] // Микроэлектроника. — 2002. — Т. 31. — № 4. — С. 307–313.
9. Айвазов, А. А. Технология получения материалов с позиций теории систем / А. А. Айвазов, Н. В. Бодягин, С. П. Вихров // Электронная промышленность. — 1995. — № 4–5. — С. 39–43.
10. Пригожин, И. Время, хаос, квант. К решению парадокса времени / И. Пригожин, И. Стенгерс. — М. : Эдиториал УРСС, 2000. — 240 с.
11. Философский словарь / под ред. И. Т. Фролова. — 4-е изд. — М. : Политиздат, 1981. — 445 с.
12. Философский энциклопедический словарь. — 2010.
13. Smiita, J. C. Holism and Evolution. — N. Y., 1926.
14. Фейнман, Р. Ф. Вы, конечно, шутите, мистер Фейнман // УФН. — 1986. — Т. 148. — Вып. 3. — С. 509–526.
15. Фейнман, Р. Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики // Российский химический журнал. — 2002. — Т. XLVI. — № 5. — С. 4–6.
16. Drexler, E. Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. — Doubleday, 1986.
17. Пригожин, И. Время, структура и флуктуации, нобелевская лекция по химии 1977 г. // УФН. — 1980. — Т. 131. — № 2. — С. 185–207.
18. Киреев, В. Нанотехнологии: история возникновения и развития // Наноиндустрия. — 2008. — № 2. — С. 2–10.
19. Meyer-Abich, A. Ideen und Ideale der biologischen Emeunthis. — Lpz., 1994.
20. Веймарн, П. П. фон. Об электропроводности металлов и их сплавов с точек зрения дисперсоидной химии. — СПб. : Экон. Типо-Литогр., 1912. — 15 с.
21. Веймарн, П. П. фон. Значение коллоидной химии для различных отраслей естествознания : вступительная лекция по коллоидной химии, прочитанная 12 октября 1910 г. в Императорском Санкт-петербургском университете. — СПб., 1911.
22. Филатов, Ф. Ф. Отечества пользы для... // 75 лет Уральскому горному институту. 1917–1992. — Екатеринбург, 1992. — <http://www.ursmu.ru/about/istoriya/krutoj-perelom.html>.
23. Шрёдингер, Э. Наука и гуманизм. — Ижевск : НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001. — 64 с.
24. Borodovsky, Yan. The 2nd Nanotechnology International Forum. October 6–8, 2009, Moscow.
25. Марголин, В. И. Перспективы и проблемы нанотехнологий // О национальной доктрине развития в Российской Федерации нанотехнологий : аналитический сборник / В. И. Марголин, С. Е. Шишов. — М. : Изд. Совета Федерации, 2006. — С. 54–63.

26. <http://www.gzt.ru/topnews/science/279620.html>.
27. *Николенко, В. Н.* Перспективные нанотехнологии в области экспериментальной медицины / В. Н. Николенко, В. В. Алипов, О. А. Фомичева [и др.] // Нанотехника. — 2009. — № 3. — С. 66–69.
28. MIT News Office : MIT engineers an anti-cancer smart bomb. — web.mit.edu/newsoffice/2005/nanocell.html.
29. *Марголин, В. И.* Наноиндустрия: наука и техника — вызовы XXI века / В. И. Марголин, В. И. Аржанцев, С. Е. Шишов // О национальной доктрине развития в Российской Федерации нанотехнологий : аналитический сборник. — М. : Изд. Совета Федерации, 2006. — С. 64–70.
30. *Ежовский, Ю. К.* Поверхностные наноструктуры — перспективы синтеза и использования // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — Т. 6. — № 1. — С. 56–63.
31. *Сергеев, Г. Б.* Размерные эффекты в нанохимии // Рос. хим. жур. — 2002. — Т. XLVI. — № 5. — С. 22–29.
32. *Астахов, М. В.* Физико-химические свойства индивидуальных наночастиц и их ансамблей // Изв. вузов. Матер. электрон. техн. — 2002. — № 2. — С. 15–20.
33. *Смирнов, Б. М.* Фрактальный клубок — новое состояние вещества // УФН. — 1991. — Т. 161. — № 8. — С. 141–153.
34. *Бокарев, В. П.* Оценка изменения физико-химических свойств основных материалов микроэлектроники при наноразмерах // Микро- и нанoeлектроника 2001 : Тез. докл. Всеросс. научно-техн. конф. — М. ; Звенигород, 2001. — Т. 2. — С. Р2–12.
35. Белая книга. Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации // Мат. I Всеросс. совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий. Москва, июнь 2006.
36. *Ананян, М. А.* НаноРоссия — сейчас или никогда! // Нанотехника. — 2005. — № 3. — С. 3–14.
37. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам : монография : сб. статей / под ред. д. т. н., проф. П. П. Мальцева. — Техносфера, 2005. — 592 с.
38. *Андреевский, Р. А.* Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Рос. хим. жур. — 2002. — Т. XLVI. — № 5. — С. 50–56.
39. *Сергеев, Г. Б.* Размерные эффекты в нанохимии // Рос. хим. жур. — 2002. — Т. XLVI. — № 5. — С. 22–29.
40. Стекло и керамика XXI. Перспективы развития / под ред. В. А. Жабрева, В. Г. Конакова, М. М. Шульца. — СПб. : Янус. — 2001. — 303 с., ил.
41. *Марголин, В. И.* Основы нанотехнологии. Электронная литография и ионная имплантация : учеб. пособие по дисциплине «Основы нанотехнологии» / В. И. Марголин, В. А. Тупик. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2000. — 56 с.
42. Сборник трудов Международной Харьковской нанотехнологической ассамблеи, 2–6 октября, Харьков, Украина. — Харьков : ННЦ ХФТИ, ИПП Контраст, 2006.
43. Сборник научных трудов и инженерных разработок 7-й специализированной выставки «Изделия и технологии двойного назначения. Диверсификация ОПК». — М. : Эксподизайн, 2006.
44. *Жабрев, В. А.* Основы субмикронной технологии : учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. И. Марголин, В. А. Мошников. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2001. — 108 с.
45. *Третьяков, Ю. Д.* Дендриты, фракталы и материалы // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 12. — С. 96–102.
46. *Головин, Ю. И.* Введение в нанотехнику. — М. : Машиностроение, 2007. — 496 с.
47. *Рыбалкина, М.* Нанотехнологии для всех. — М. : NNN. — 2005. — 433 с.

ГЛАВА 2 ТРАДИЦИОННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ

2.1. ПРОБЛЕМА ЧИСТОТЫ МАТЕРИАЛА И ВЕЩЕСТВА

Появление традиционных проблем высоких технологий и, в частности, нанотехнологии, является вполне предсказуемым. Эти проблемы связаны с постепенным переходом науки, техники и технологии от мира классической физики к миру квантовой механики и в наномир.

Как говорил наш любимый литературный герой — пес Фафик: «Нюхать колбасу, иметь колбасу и есть колбасу — три совершенно разные вещи». Переход к новым технологиям требует определенной и болезненной ломки привычных представлений, переход на новый уровень не осознания (что, в общем-то, для большинства исследователей уже достигнуто), а восприятия действительности.

Классическая физика имела дело с большими объемами материала и вещества, поэтому опиралась на средние величины и характеристики, усредняя все процессы и явления. При этом, естественно, осознавалось, что в объеме материала существуют локальные области с разной структурой, свойствами и характеристиками, но все они совокупно дают некие интегральные характеристики материала. Нанонаука имеет дело только с этими локальными областями, поэтому начинают всплывать различные эффекты и явления, которые раньше просто игнорировались, причем по совершенно разным причинам.

Одной из серьезных проблем, с которой столкнулись ученые даже не на заре микроэлектроники, а намного раньше, является проблема чистоты исходных материалов и отсутствия в них примесей. Высокопоставленные академики пеняли еще на А. Ф. Иоффе за его увлечение полупроводниками на том основании, что полупроводники исключительно чувствительны к примесям — совершенно незначительное (по понятиям того времени) изменение состава приводило к значительному (на порядки) изменению некоторых электрофизических свойств. Попытка объяснить, что именно это и является их преимуществом, поскольку такую сверхчувствительность можно использовать для практических целей, не всегда имела успех.

Интерес к веществам высокой чистоты возник уже с момента зарождения химии и ряда областей физики как экспериментальных наук. Многие фундаментальные законы и открытия в этих науках были бы невозможны, если бы

исследователи не располагали веществами необходимой степени чистоты. Однако прагматический интерес к высокочистым веществам появился в середине нашего века. Он обусловлен практическими задачами, возникшими в связи с развитием ядерной технологии и энергетики, электроники, современных средств связи и информатики, авиакосмической технологии и других важнейших областей техники. Особенно надо отметить фармацевтическую промышленность. Повышение исходной чистоты многих материалов и удаление вредных примесей приводит к существенному повышению характеристик материала, как механических, так и электрофизических.

Фундаментальный аспект проблемы высокочистых веществ связан прежде всего с тем, что простые высокочистые вещества являются прототипами элементов Периодической системы и чем выше достигается чистота этих веществ, тем ближе исследователь к их первоначальным свойствам, обусловленным собственной химической и физической сущностью элементов, а не влиянием содержащихся в них примесей. Такие сверхчистые вещества могут использоваться в качестве эталонов в метрологии и аналитической химии.

На вопрос о том, какие же примеси считать вредными, есть адекватный и симметричный ответ — те, которые ухудшают значимые характеристики материала, а значимость характеристики определяется потребностями: у конструкционных материалов они одни, у материалов микро- и нанoeлектроники — другие, у лекарственных препаратов — третьи. Поэтому возникла необходимость как-то классифицировать чистоту исходных материалов. При этом надо отметить, что общепринятой классификации не существует, да скорее всего существовать и не может, если учесть, что даже в механике до сих пор сосуществуют метрическая и дюймовая системы, в химии есть единая номенклатура названий, но ею никто не пользуется, а системой СИ пользуются выборочно.

В СССР была принята классификация особо чистых материалов, согласно которой они делятся на три класса: А, В и С. К классу А причисляются вещества обычной чистоты с содержанием примесей выше 0,01%, которые могут быть определены методами классического анализа. При этом вещества подкласса А1 содержат 99,9% основного вещества и А2 — 99,99% (цифра после буквы означает число девяток после запятой). К классу В относятся вещества повышенной чистоты с содержанием определяемых примесей 10^{-3} – 10^{-6} %. Материалы этого класса подразделяются на четыре подкласса: В3, В4, В5 и В6. Вещества класса С также подразделяются на подклассы С7–С10, их классификация приведена в табл. 2.1. К классу С причисляются материалы ультравысокой чистоты с содержанием примесей 10^{-7} – 10^{-10} %. В настоящее время не существует веществ, которые можно было бы отнести к классу С. Твердое вещество с общим содержанием суммы примесей 10^{-10} ат. % должно иметь в каждом кубическом сантиметре примерно 10 атомов других элементов, не говоря уже об изотопах. Естественно, что ни получить вещество такой чистоты, ни хранить его не представляется возможным, не говоря уже о том, как детектировать такой уровень примеси.

Ситуация с веществами класса С напоминает случай с известным ученым Эдисоном, к которому явился изобретатель с горящими глазами и поведал, что он создал универсальный растворитель, который растворяет абсолютно все, и теперь хочет за него много денег. «А в чем же вы его храните?» — поинтересовался Эдисон? Гениальный изобретатель удалился в глубокой задумчивости.

Маркировка		Состав вещества, %	
Класс/подкласс	Цвет этикетки на таре	Содержимое основного компонента	Содержание примеси
A1	Коричневый	99,9	10^{-1}
A2	Серый	99,99	10^{-2}
B3	Синий	99,999	10^{-3}
B4	Голубой	99,9999	10^{-4}
B5	Темно-зеленый	99,99999	10^{-5}
B6	Светло-зеленый	99,999999	10^{-6}
C7	Красный	99,9999999	10^{-7}
C8	Розовый	99,99999999	10^{-8}
C9	Оранжевый	99,999999999	10^{-9}
C10	Светло-желтый	99,9999999999	10^{-10}

В настоящее время наиболее популярным является определение чистоты основной массы материала в процентах по массе или по объему, выражаемое в числе девяток. Чистота четыре девятки (99,99%) соответствует содержанию примесей на уровне $10^{-2}\%$ (масс.), % (об). Аналогичная классификация часто применяется и за рубежом. Степень чистоты может быть выражена также в виде индекса чистоты N :

$$N = -\lg C + 2,$$

где C — суммарная концентрация примесей, выраженная чаще всего в процентах по массе. Уровень четыре девятки соответствует индексу чистоты 4N. Концентрация примесей чаще всего приводится в частях на миллион — ppm ($1 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-4}\%$), частях на миллиард — ppb ($1 \text{ ppb} = 1 \cdot 10^{-7}\%$), частях на триллион — ppt ($1 \text{ ppt} = 1 \cdot 10^{-10}\%$).

Процесс очистки веществ до ультравысокой чистоты является весьма трудоемким, требующим применения сверхчистых побочных материалов и реактивов и весьма совершенных технологий, основной особенностью которых является их колоссальная стоимость. Следует отметить, что для широкого проведения работ в области полупроводниковой техники необходимо иметь более половины элементов Периодической системы высокой и сверхвысокой степени чистоты. В полупроводниковой технологии, помимо очистки от посторонних примесных атомов, исключительно важное значение имеет соблюдение стехиометрического состава, а также получение совершенных монокристаллов. В поликристаллическом теле больше трещин, микронеоднородностей и других нарушений решетки, что приводит к ухудшению характеристик материала.

Основной проблемой, кроме собственно получения сверхчистого материала, является его идентификация — на самом ли деле он такой сверхчистый. Попытки найти интегральные физические величины, характеризующие степень чистоты, например остаточное электросопротивление металлов, концентрацию носителей заряда в полупроводниках, температуру плавления кри-

сталлов, не имели успеха вследствие зависимости этих величин не только от состава, но и от совершенства кристаллической структуры образца, наличия в нем каверн и лакун и т. д. Существовавшие ранее методы, связанные с определением процентного содержания основного материала и процента примеси, совершенно не годятся (даже мысленно невозможно себе представить прецизионную методику, позволяющую определить в одном кубическом сантиметре исходного вещества 10 атомов чужеродной примеси). Остается метод перебора, при котором сначала определяется состав базовой матрицы, а затем с помощью различных прецизионных методов последовательно определяется присутствие или наличие того или иного элемента таблицы Менделеева. В идеале необходимо сверхчистое вещество проверить на всю таблицу плюс изотопы. В СССР особо чистые образцы проверяли на наличие более чем 70 элементов, что было существенно точнее, чем на Западе.

Мировой приоритет в этом направлении принадлежит нижегородской научной школе академиков Г. Г. Девярых и М. Ф. Чурбанова, хотя степень чистоты отечественных промышленных образцов ниже, чем у соответствующих образцов западных фирм, но с лабораторными образцами все наоборот. Под руководством Г. Г. Девярых в 1974 г. создана Выставка-коллекция веществ особой чистоты, не имеющая аналогов в мировой практике. Основными задачами этой выставки являются сбор и анализ образцов наиболее чистых веществ, получаемых в исследовательских организациях и на промышленных предприятиях, и их аттестация. В коллекции было представлено более 600 сертифицированных образцов наиболее чистых веществ и материалов, произведенных в нашей стране. На рис. 2.1 приведена фотография сертифицированного эталонного образца высокочистого рубидия, помещенного в специально запаянную и изолированную емкость, а на рис. 2.2 — фотография образцов сверхчистого цезия [1].



Рис. 2.1
Эталон высокочистого рубидия



Рис. 2.2
Эталонный образец сверхчистого цезия

На первый взгляд, одним из наиболее важных должно быть определение понятия «абсолютно чистое вещество» — АЧВ. Однако парадокс заключается в том, что дать строгое определение этому понятию, по-видимому, невозможно. При этом, конечно, не следует принимать во внимание такие ранее даваемые лапидарные определения, как «АЧВ — это такое, которое не содержит никаких примесей» или «...содержит молекулы (атомы) вещества одного сорта и ничего более» и т. п. Эти определения неработоспособны и по своей сути бессмысленны. Ситуация здесь принципиально отличается от таких классических понятий, как «идеальный газ», «материальная точка» (в механике) или «абсолютно упругое тело». Значительно продуктивнее оказалось представление о целевой чистоте, выражаемое понятием «вещества (материалы) особой чистоты» — ВОЧ. Этот подход базируется на том, что вклад различных индивидуальных примесей в изменение электрофизических свойств полупроводниковых веществ может отличаться на много порядков. Особенно сильное влия-

ние оказывают так называемые электрически активные примеси, являющиеся в полупроводниках донорами и акцепторами электронов.

Повышение степени чистоты меняет свойства материалов, иногда весьма существенно. Такие металлы, как хром, молибден, цирконий, вольфрам по механическим свойствам относятся к хрупким материалам, плохо поддающимся механической обработке. Однако после снижения содержания примесей до сотысячной доли процента хром приобретает пластичность ковкого железа, а 10 г нагретого до 700°C тугоплавкого вольфрама можно вытянуть в тонкую нить длиной четыре километра. В зависимости от степени чистоты температура плавления хрома изменяется от 1513 до 1920°C. Чистый алюминий по светоотражательной способности почти не уступает серебру, а его коррозионная устойчивость возрастает почти в 25 раз по мере повышения чистоты.

Существенное различие вклада отдельных примесей в свойства матрицы наблюдается также для материалов, используемых в оптоэлектронике. Так, стеклообразный диоксид кремния высокой чистоты имеет очень низкое собственное поглощение и суммарные потери света порядка 0,2 дБ/км при длине волны 900–800 нм. Наличие таких примесей, как фосфор, германий и бор в виде их высших оксидов (Pb_2O_5 , GeO_2 , B_2O_3) практически не изменяет спектральных характеристик стекла на основе SiO_2 . Мало того, эти оксиды сами входят в качестве основных компонентов в рецептуру некоторых силикатных стекол, используемых в волоконной оптике. В то же время многие тяжелые переходные металлы и медь образуют в силикатных стеклах группу так называемых «красящих» примесей с исключительно высокими коэффициентами поглощения в рабочей области длин волн — 800 нм. Можно сказать, что в работе с высокочистыми веществами в большинстве случаев необходима целевая, а не общая суммарная чистота материалов. Это значительно облегчает сложную задачу глубокой очистки веществ.

Понятие о «примесно-чувствительном свойстве» — ПЧС — одно из основных для химии, технологии получения и применения высокочистых веществ. Оно непосредственно связано с представлениями о целевой чистоте. Несмотря на то что на интуитивном уровне считается очевидным, что понимать под примесно-чувствительным свойством, этому понятию нет строгого определения. В то же время имеются значительные разделы техники и научных дисциплин, которые практически полностью основываются на эксплуатации примесно-чувствительных свойств (полупроводниковая электроника, некоторые виды катализа, аналитическая химия высокочистых веществ, активация люминофоров и ряд других). Попытка дать определение понятию «примесно-чувствительное свойство вещества» наталкивается на многие принципиальные и практические трудности. Начнем с того, что нет строгого определения самого понятия «свойство», а есть, опять же, его интуитивное понятие. Вторая сложность вопроса связана с чрезвычайным многообразием свойств. Это делает практически невозможным дать достаточно глубокий и квалифицированный анализ проблемы по всем конкретным свойствам. Обычно к примесно-чувствительным свойствам F относят те, для которых сильно выражена их зависимость α от концентрации примеси x . Можно принять значение $\alpha = dF/dx$, выше которого считать данное свойство примесно-чувствительным, а ниже — не примес-

но-чувствительным. Возникает вопрос: можно ли найти естественную (натуральную) границу между этими группами свойств? По характеру концентрационной зависимости основные физические, физико-химические и химические примесно-чувствительные свойства могут быть разбиты на три основные группы.

К первой группе отнесены свойства, численная характеристика которых с хорошим приближением линейно зависит от концентрации примеси. Для этих свойств в широкой области малых концентраций примеси

$$F = F_{\text{осн}} + \alpha x_{\text{пр}} = F_{\text{осн}} + \frac{dF}{dx_{\text{пр}}} E_{\text{пр}}, \quad (2.1)$$

где $F_{\text{осн}}$ — значение свойства чистого вещества основы; $x_{\text{пр}}$ — концентрация примеси. Для примесно-чувствительных свойств этой группы с хорошим приближением $\alpha = dF/dx_{\text{пр}} = \text{const}$. Примером примесно-чувствительных свойств первой группы могут быть свойства, связанные с поглощением веществом электромагнитного излучения или некоторых элементарных частиц. Различие в поглощающей способности света и сечении захвата тепловых нейтронов для некоторых матриц и примесей в них может превышать 10^{15} – 10^{17} и более раз. В достаточно широком диапазоне малых концентраций примесей к данной группе относятся некоторые электрофизические характеристики полупроводниковых материалов.

Для второй группы $\alpha \neq \text{const}$ в уравнении (2.1). В этом случае могут наблюдаться логарифмическая, степенная и более сложные зависимости характеристик свойств в широкой области малых концентраций примесей. Например, удельная электропроводность растворов слабых электролитов проходит через экстремальное значение при определенной концентрации. В то же время так называемая эквивалентная электропроводность, являющаяся расчетной парциальной величиной, монотонно растет до своего предельного значения с уменьшением концентрации слабого электролита. Первая и вторая группы примесно-чувствительных свойств обратимы по концентрации. Это означает, что их количественная характеристика будет одинаковой при заданной концентрации примеси независимо от того, переходим мы от большей концентрации к меньшей (разбавление) или двигаемся в противоположном направлении.

К третьей группе относятся свойства (явления, процессы), для которых их концентрационная зависимость определяется направлением изменения концентрации примеси. Для многих из этих свойств характерен механизм «спускового крючка» и, соответственно, пороговые значения концентрации примеси. Характерный пример — каталитические эффекты в цепных реакциях.

Вообще с философской (в хорошем смысле этого слова) точки зрения к идее высококачественного вещества можно подойти двумя принципиально различными способами. Первый состоит в уменьшении концентрации примесного компонента. Это обычный путь очистки от примеси. Второй заключается во все большем сближении свойств компонентов, т. е. матрицы и примеси, в предположении, что их различие можно сделать исчезающе малым. Специальным подбором молекул можно получить очень близкие по свойствам соединения с одинаковой молекулярной массой. При этом возникают нетривиальные вопросы. Можно ли считать чистым вещество, про которое заведомо известно, что оно состоит из частиц разных веществ, но для которых различие

в их свойствах столь мало, что не имеется способов доказать это различие? Существует ли квант различия, меньше которого частицы должны считаться строго идентичными?

Еще один яркий пример, поясняющий обсуждаемую проблему. Известно явление ядерной изомерии. В этом случае ядра элементов имеют одинаковые массы и заряды. Различие между ними только в характере радиохимических превращений. Следует ли считать смесь из различающихся только по характеру радиохимических превращений таких атомов за чистое вещество? В чем природа скачкообразного изменения энтропии при смешивании компонентов, образуемых этими атомами?

По большому счету, на парадоксы в физике есть несколько точек зрения. Повидимому, крайние из них сводятся к следующему. Парадоксов как таковых нет, а есть только недостаточный уровень знания и проникновения в суть вещей. В соответствии с другой точкой зрения есть также истинные, неустранимые парадоксы. Последние надо принимать как таковые, поскольку «они разрывы или складки в формальной логике наших представлений о природе».

Высокочистые вещества и материалы можно получать самыми различными методами. К основным методам (далеко не полным) следует отнести:

1) дистилляционные, связанные с перегонкой вещества и известные со времен глубочайшей древности в связи с необходимостью как повышения концентрации этанола в исходном продукте естественного брожения, так и удаления из водно-спиртовой композиции вредных примесей;

2) кристаллизационные, связанные с полупроводниковой техникой и ювелирной промышленностью (получение искусственных, или плавленных, драгоценных и полудрагоценных камней). Важные проблемы в этой области — это кинетика роста кристаллической фазы из расплава, испарение примеси из расплава, поступление примеси из контейнера, рафинирование, противоточная кристаллизация и прочее;

3) химическое осаждение из паровой фазы, или CVD-метод, который наиболее хорошо разработан в связи с потребностями полупроводниковой микротехнологии;

4) физические, такие как термовакuumное напыление, ионное, ионно-плазменное и магнетронное распыление, имеющие неплохую практическую и теоретическую базу. Также это очистка взвешенных, в том числе и ультрадисперсных, частиц; мембранные методы; методы и процессы с химическими превращениями.

При всем этом мало получить хорошую наноразмерную пленку или конгломерат наночастиц.

Необходимо во время процесса роста оградить их от воздействия внешней среды, что является далеко не простой задачей. Поверхность пленки наносимого материала непрерывно поглощает атомы остаточного газа. В связи с этим она по своей структуре и химическому составу отличается от монолитного материала. Например, после адсорбции пленками алюминия кислорода во время напыления наблюдается эффект уменьшения толщины пленки металла, поскольку поверхностные атомы металла теряют свой металлический характер под влиянием хемосорбции. Концентрация адсорбированных остаточных газов в напыляемой пленке получается тем меньше, чем больше скорость напыления, но чем выше скорость напыления — тем дефектнее получаемая пленка.

Важнейшими факторами, от которых зависит чистота полученной пленки, являются характеристики материалов, из которых изготовлены устройства, и оснастка рабочей камеры установки, используемой при напылении. Практика подтверждает прямую зависимость качества получаемых пленок от чистоты внутренних поверхностей вакуумной камеры. Во всех методах также необходимо учитывать поступление примесей из аппаратуры. Поскольку основные процессы нанотехнологии протекают пока на поверхности подложки, рассмотрим их отдельно.

2.2. ПРОБЛЕМА ЧИСТОТЫ ПОВЕРХНОСТИ

Поскольку поверхность материала в наносостоянии находится в непосредственном контакте с внешней средой, она естественным образом подвергается различным воздействиям со стороны этой среды, особенно если она агрессивная, высокозагрязненная или малозагрязненная. Загрязняющие посторонние атомы и частицы различного размера могут осаждаться на поверхности образца (адсорбция) и затем проникать в его объемную часть (абсорбция). Вопрос в том, как быстро и насколько интенсивно происходит этот процесс и что на самом деле мы исследуем — идеально чистую поверхность образца или примеси на ней.

При разработках того или иного микротехнологического процесса обработки поверхности кристалла (диффузии, окисления, эпитаксии, травления, напыления) предполагается, что поверхность кристалла свободна от посторонних примесей или имеет их концентрацию, определяемую объемным составом исходных материалов (монокристаллов полупроводника, легирующих добавок). Однако при рассмотрении и анализе поверхности кристаллов, подготовленных к технологическим операциям, выявляются большие отличия действительной, реальной поверхности от идеальной модели, построенной на сведениях о кристаллическом строении идеальной решетки полупроводников. Причиной такого отличия является неизбежная адсорбция молекул газов окружающей среды на поверхности при любой обработке кристаллов.

Идеально чистой поверхностью полупроводникового кристалла считается поверхность, на которой полностью отсутствуют чужеродные атомы или молекулы. Совершенно очевидно, что это нереально и необходимо подходить к этому вопросу с позиций здравого смысла. Прежде всего надо иметь в виду, что свойства областей полупроводника, непосредственно прилегающих к поверхности, существенно отличаются от объемных свойств образца. Поверхностные атомы, образующие границу кристаллической решетки, имеют ненасыщенные связи, поэтому вся поверхность обладает высокой химической активностью. При наличии в окружающем пространстве молекул или атомов газов, паров различных веществ они адсорбируются на поверхности и прочно связываются с ее атомами. Идеально чистую поверхность можно получить и сохранить только в условиях идеального вакуума. В практике эксперимента имеется несколько способов получения кристаллов с чистой поверхностью: дробление и раскол поверхности вещества в высоком вакууме, бомбардировка поверхности

атомами инертных газов с последующим отжигом образца, прогрев поверхности в вакууме и др. Эффективность этих методов разная.

Различают два вида адсорбции молекул газов на поверхности: физическую адсорбцию и химическую — хемосорбцию. При физической адсорбции слой адсорбированных молекул связан с атомами поверхностного слоя силами Ван-дер-Ваальса, а при химической адсорбции — силами химического взаимодействия. Понятие монослойного покрытия имеет различный смысл при этих видах адсорбции. При хемосорбции число адсорбированных атомов в одном монослое равно числу поверхностных атомов подложки (кремния, германия или арсенида галлия в микроэлектронике), поскольку образуется направленная химическая связь. Обычно у монокристаллов число атомов в различных плоскостях кристаллической решетки различно, следовательно, будет различно и число атомов в одном адсорбированном монослое.

Число атомов кремния, к примеру, на площади 1 см^2 в плоскости [111] составляет $7,84 \cdot 10^{14}$, в плоскости [101] оно равно $9,58 \cdot 10^{14}$, в плоскости [100] $6,78 \cdot 10^{14}$ атомов на см^2 . Из этого сравнения видно, что в плоскости [100] может хемосорбироваться наименьшее количество атомов в одном монослое. Сложнее ситуация с арсенидом галлия, поскольку на поверхность выходят разные атомы и процесс адсорбции будет уже многофакторным.

Число атомов в одном монослое при физической адсорбции зависит от размеров адсорбированных молекул, находящихся на поверхности в жидких или твердых фазах. Таким образом, количество адсорбированных молекул при физической адсорбции не зависит от природы вещества поверхности, а зависит только от площади поверхности и размеров посадочных площадей молекул. У различных газов различны посадочные площади молекул. Например, посадочная площадь молекулы азота равна $0,162\text{ нм}^2$, криптона $0,192\text{ нм}^2$, аргона $0,146\text{ нм}^2$. Исходя из практических представлений, достаточно чистой поверхностью полупроводникового или другого кристалла считается та, химический состав которой однороден со вторым внутренним слоем атомов и которая покрыта не более одной сотой монослоя чужеродных атомов. (Одна сотая монослоя означает островковую структуру, а отнюдь не слой атомов толщиной в одну сотую атомного диаметра, причем суммарная площадь островков составляет одну сотую общей площади поверхности.)

Возникает, естественно, вопрос о том, что понимать под идеально чистой поверхностью. Совершенно очевидно, что идеально чистой будет только что образовавшаяся, так называемая ювенильная поверхность, получаемая раскалыванием образца в вакууме или каким-либо другим способом, например отщеплением пластинки слюды от цельного конгломерата. Возникает сразу же следующий закономерный вопрос: а какое время такая поверхность будет оставаться ювенильной? Необходимо если не прекратить, то максимально уменьшить поступление инородных атомов, молекул и частиц из окружающей атмосферы. Можно считать разумным приближением, если за час времени число атомов, адсорбировавшихся на поверхности подложки (адатомов), составит не более нескольких процентов монослоя, т. е. на поверхности еще не образуется сплошная пленка толщиной в один атом, а будет иметь место островковая структура, занимающая площадь поверхности в несколько процентов.

Исходя из кинетической теории газов, скорость поступления атомов или молекул r из газа с концентрацией n и средней скоростью c_α [2]:

$$r = \frac{1}{4} n c_\alpha, \quad (2.2)$$

тогда как, приравнивая кинетическую энергию частицы массой m со средней квадратичной скоростью $c_{\text{ср. кв}}$ ее тепловой энергии, определяемой абсолютной температурой T и постоянной Больцмана k_B , получаем

$$c_{\text{ср. кв}}^2 = 3k_B \frac{T}{m}, \quad (2.3)$$

и окончательно, используя соотношение между двумя этими скоростями

$$c_\alpha = \left[\frac{8}{3\pi} \right]^{1/2} c_{\text{ср. кв}}, \quad (2.4)$$

с учетом того факта, что давление P определяется как

$$P = n k_B T, \quad (2.5)$$

можно получить выражение для скорости поступления частиц к поверхности подложки:

$$r = P \left[\frac{1}{2\pi k_B T m} \right]^{1/2}. \quad (2.6)$$

В более привычном виде, в котором давление P выражено в миллиметрах ртутного столба, температура T в градусах Кельвина, а масса m заменена молекулярной массой M , это выражение записывается так:

$$r = 3,51 \cdot 10^{22} P \frac{1}{(TM)^{1/2}}, \quad (2.7)$$

где r имеет размерность молекула·см⁻²·с⁻¹. Для молекулы азота ($M = 28$), к примеру, при комнатной температуре ($T = 293$ К) и давлении 1 Торр (мм рт. ст.) скорость подвода равна $3,88 \cdot 10^{20}$ молекула·см⁻²·с⁻¹.

Для практических целей самым удобным будет привести в соответствие скорость образования монослоя и величину давления в камере, чтобы осмысленно подходить к выбору технологических параметров. Если посчитать, что атомный монослой содержит примерно 10^{15} – $2 \cdot 10^{15}$ атом/см² и что все молекулы, поступающие к поверхности, остаются на ней (полностью отсутствует явление десорбции), то при вакууме 1 Торр и комнатной температуре время образования на поверхности одного монослоя из адсорбированных газов составляет всего $3 \cdot 10^{-6}$ с, а при вакууме 10^{-6} Торр (довольно неплохой вакуум для большинства технологических и исследовательских установок, используемых в микроэлектронике) — 3 с соответственно. Это время полного зарастания подложки примесями. Для того чтобы иметь более или менее приемлемое время для оперирования с ювенильной подложкой (например, 1 ч) — необходимо ограничить ее загрязнение хотя бы несколькими процентами монослоя, а также необходим вакуум в установке 10^{-10} Торр.

При изготовлении кремниевых полупроводниковых приборов и монокристаллических ИС кристаллы невозможно защитить от адсорбции молекул или атомов газа той атмосферы, в которой они находятся. В связи с этим понятие чистой поверхности кристаллов имеет относительный характер. Технологически чистой поверхностью можно считать такую, которая имеет поверхностную концентрацию примесей, позволяющую воспроизводимо получать нужные электрические параметры поверхностных и глубинных слоев обрабатываемых кристаллов. При контакте незащищенных полупроводниковых кристаллов с атмосферным воздухом на их поверхностях адсорбируются в основном молекулы воды и кислорода, а также молекулы других газов, аэрозоли различного происхождения, продукты химических реакций, примеси химических реактивов и моющих составов. Удаление этих загрязнений с поверхности пластин представляет значительные трудности.

Заключительным этапом в длительном процессе очистки поверхности пластин в микротехнологии перед напылением является удаление молекул адсорбированных веществ во время откачки воздуха из рабочего объема. Очистка изделий на этом этапе зависит от величины остаточного давления воздуха в откачиваемом объеме и температуры размещенных в нем подложек. При откачке молекулы газов десорбируются с поверхности пластин и удаляются насосом. Десорбция паров воды с поверхности кремния даже в вакууме очень затруднительна: при температуре подложки, равной 200–300°C, и достигнутом при этом вакууме в 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. на поверхности пластины остается как минимум два монослоя молекул воды. Оставшиеся на поверхности кремниевой пластины молекулы воды способны взаимодействовать с напыляемой пленкой, образуя окиси и высвобождая при этом водород. Они также могут образовывать на поверхности подложки электролиты.

Вообще надо сказать, что свойства воды на наноразмерном уровне существенно отличаются от ее свойств в макросостоянии. Команда исследователей из Технологического института Джорджии (США) обнаружила, что свойства воды претерпевают значительные изменения, если она течет в капиллярах менее 2 нм диаметром. В таких капиллярах сжатая водная пленка ведет себя подобно твердому телу в вертикальном направлении, формируя слои, параллельные поверхности капилляра, в то время как в горизонтальном направлении она остается жидкой, что напоминает некоторые типы жидких кристаллов. Как оказалось, на гидрофильной поверхности капилляра вязкость начинает заметно увеличиваться, когда толщина слоя достигает 1,5 нм. При дальнейшем сжатии вязкость возрастает на несколько порядков, причем на гидрофобных поверхностях такой эффект не был обнаружен. Понятно, что удалить такую воду из капиллярной трубки невозможно.

Применение самых современных методов очистки подложек — обработка ионными пучками, снимающими слой загрязнений вместе с поверхностным слоем подложки, требует в итоге соблюдения тех же технологических параметров по величине остаточного вакуума. Таким образом, разработка более совершенных технологических процессов, особенно на нанотехнологическом уровне, когда даже образование островковых структур крайне нежелательно, требует намного более совершенного оборудования, особенно по критерию чистоты вакуума. Это не прихоть технологов или разработчиков оборудования, а необходимость.

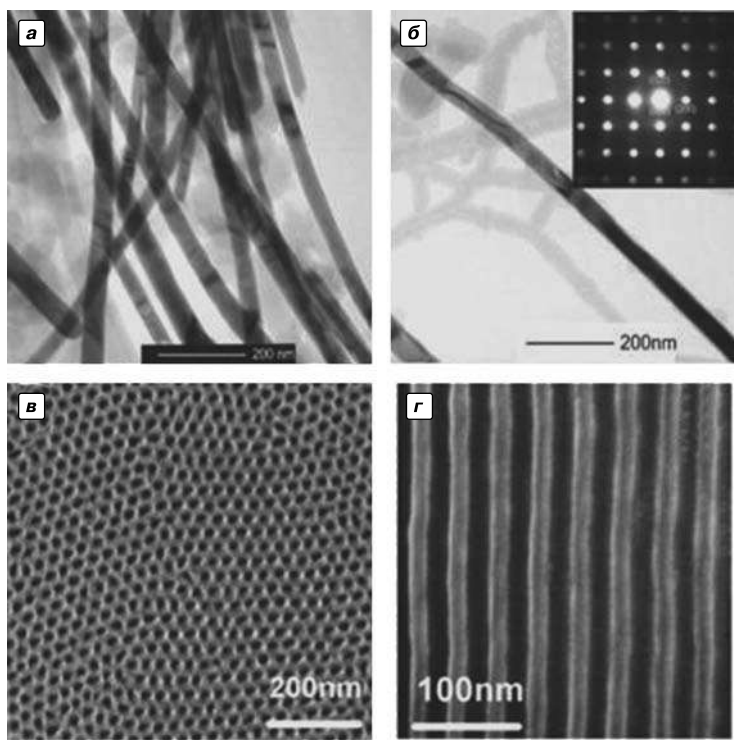


Рис. 2.3
Наноструны из ферроэлектриков

Адсорбированная вода может играть и положительную роль. Группа ученых из Гарварда, занимаясь исследованием ферроэлектрических наноструктур, обнаружила, что адсорбированная вода может стать одним из компонентов сверхъёмкой компьютерной памяти. Наноструны из ферроэлектриков имеют диаметр в несколько атомов, как это показано на рис. 2.3 при разных уровнях увеличения. На рис. 2.3б приведена электронограмма материала наноструны. При столь малых размерах они являются отличными хранителями информации, поскольку на отдельных отрезках ферроэлектриков формируются диполи, которые и являются битами, т. е. наличие диполя воспринимается как «1», его отсутствие — как «0».

Однако диполи возникают на нанострунах спонтанно, и нельзя, например, записать информацию на нанонить и затем ее считывать — дипольные структуры нестабильны. И в этом случае ученым случайно удалось обнаружить естественный «стабилизатор», который не дает случайным образом пропадать записанной информации. Им оказалась обычная вода, в которую ученые случайно поместили части нанострун. Плотность хранения информации в «водной» памяти на основе ферроэлектрических нанонитей весьма высока — в кубическом сантиметре можно будет хранить до 100 000 терабит информации. В следующем разделе мы вернемся к проблеме воды, содержащейся в атмосфере производственных помещений, и ее влиянии на различные структуры.

С точки зрения квантовой механики и зонной теории твердого тела расчет электронных состояний на поверхности твердого тела является гораздо более сложным, чем соответствующий расчет для электронов, находящихся внутри твердого тела, который сам по себе достаточно сложен, поскольку в этой системе наименее сильно связанные электроны свободно движутся в периодическом потенциале, создаваемом ядрами и сильно связанными электронами — ионными остовами. Кроме того, движущиеся электроны отталкиваются друг от друга по закону Кулона. Таким образом, требуется решать уравнение Шрёдингера для многочастичного периодического потенциала, что аналитически возможно лишь в весьма редких случаях. Обычно ищутся различные приближения, сложность которых варьируется от того, какое физическое свойство требуется описать и с какой точностью необходимо получить согласие с экспериментом. Теория свободных электронов рассматривает решетку положительно заряженных ионных остовов как некоторый размазанный, в общем случае — притягивающий, потенциал для газа свободных электронов. Теория придерживается абстрактной модели твердого тела, которую часто называют моделью желе [3].

Э. Зенгуил трактует различия между «реальной» и «чистой» поверхностями по методу получения. Реальная поверхность получается посредством обычной лабораторной обработки, в то время как чистая приготавливается в тщательно контролируемых условиях так, чтобы обеспечить по возможности отсутствие чужеродных веществ. К сожалению, и сейчас не существует абсолютно надежных экспериментальных методов определения химического состава чистой и особенно атомарно-чистой поверхности. Подлинное рождение физики поверхности произошло во второй половине 1960-х гг. в результате сочетания трех факторов. Первым из них было установление того факта, что электронная спектроскопия, в частности Оже-спектроскопия, позволяет регистрировать химические соединения, находящиеся на поверхности твердого тела, с чувствительностью до малых долей монослоя. В связи с космическими программами была разработана технология промышленного производства сверхвысоковакуумных камер, позволяющих получать вакуум порядка 10^{-12} Торр и сохранять образец чистым в течение значительного периода времени. Также появилась возможность выполнять контролируемые эксперименты на надежно охарактеризованных поверхностях твердых тел и сопоставлять их с теоретическими предсказаниями. Большое значение имело также появление и широкое распространение высокоскоростных компьютеров, благодаря чему удалось выполнить теоретические расчеты для разнообразных моделей. Тем не менее во многих случаях мы до сих пор не располагаем фундаментальными принципами и единым подходом, как это свойственно действительно зрелой науке [4]. С тех пор мало что изменилось, однако уже имеющиеся достижения в исследованиях чистой поверхности и всевозрастающий к ним интерес позволяют с оптимизмом смотреть в будущее, связанное с поверхностными явлениями.

Для производственных целей перед обработкой поверхности любого объекта необходимо очистить. Самый простой способ, как упоминалось выше, это прогрев. Поверхности перед исследованием или обработкой могут быть очищены обычным прогревом с помощью пропускания электрического тока через образец, электронной бомбардировки или лазерного отжига. Основное требо-

вание состоит в том, чтобы все загрязнения, адсорбированные примеси и/или поверхностные оксиды испарялись при температурах ниже точки плавления исследуемого материала. Это хорошо выполняется для вольфрама и аналогичных тугоплавких материалов, а также для кремния, но и для этих материалов тепловая обработка имеет некоторые недостатки. Отжиг может приводить к перераспределению примесей в объеме образца или даже к их сегрегации на поверхность. Некоторые примеси (например, углерод, азот) могут образовывать очень прочные соединения с материалом образца и, следовательно, с трудом могут быть полностью удалены с поверхности. Для облегчения термической очистки иногда применяется химическая обработка поверхности образца как снаружи (*ex situ*), так и внутри (*in situ*) вакуумной камеры. Предварительная химическая обработка *ex situ* заключается в образовании относительно тонкого защитного слоя, который может быть удален *in situ* прогревом при невысоких температурах. Химическая обработка *in situ*, как правило, следующая. Активный газ напускается в вакуумную камеру при низких давлениях (обычно около 10^{-6} Торр), после чего производится отжиг образца в этой газовой среде. Газ реагирует с примесями и загрязнениями (к сожалению, не со всеми) на поверхности с образованием летучих или слабо связанных с поверхностью соединений. Например, чтобы освободиться от углерода, вольфрам отжигают в кислороде при 1400–1500°C, в результате чего углерод переходит в СО, который может быть затем удален с поверхности W прогревом в вакууме при 2000°C.

Поверхностные загрязнения могут быть распылены вместе с верхним слоем образца с помощью бомбардировки поверхности ионами инертных газов (обычно для этой цели используется Ar^+). Для того чтобы получить пучок ионов, газ напускается через вентиль либо внутрь ионной пушки либо во всю сверхвысоковакуумную камеру целиком. Ионизация атомов газа проводится электронным ударом в ионизаторе ионной пушки. Возможно также использовать поток ионов, генерируемый плазмой тлеющего разряда либо каким-то другим способом. Ионное распыление является, пожалуй, самым эффективным методом очистки, но обладает побочным эффектом, заключающимся в том, что ионная бомбардировка разрушает структуру поверхности. Поэтому после бомбардировки необходим отжиг, для того чтобы восстановить кристаллическую структуру поверхности и удалить атомы рабочего газа, внедренные в объем и адсорбированные на поверхности. Кроме того, при ионной очистке удаляется тонкий приповерхностный слой самого очищаемого объекта, что не всегда полезно [5].

2.3. ПРОБЛЕМА ЧИСТОТЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПОМЕЩЕНИЙ

Эксплуатация совершенного технологического оборудования, работающего с вакуумом порядка 10^{-9} Торр и лучше, невозможна в обычных помещениях, а может производиться только в специальных, так называемых «чистых комнатах», «чистых производственных помещениях» или гермозонах. Степень чистоты воздуха в рабочих помещениях зависит от многих факторов, в том числе и от содержания пыли в забираемом снаружи атмосферном

воздухе. Чем меньше концентрация пыли в очищенном воздухе в гермозоне, тем больше может быть просачивание пыли из внешней среды, окружающей гермозону, через систему очищающих фильтров. Атмосферный воздух городских районов содержит от 10 до 15 мг пыли в 1 м³, а вблизи промышленных предприятий имеет еще большую запыленность ввиду недостаточной фильтрации различного рода газовых выбросов.

Состав пыли в воздухе различных районов может существенно отличаться. Больше всего в воздухе содержится волокон различного происхождения, минеральных частиц, продуктов биологического происхождения и пыли, выделяющейся при обработке изделий на промышленных предприятиях.

Т а б л и ц а 2.2

Размер пылинок, мкм	Количество пылинок в 1 л воздуха, тыс.
0,32–0,40	90
0,40–0,50	50
0,50–0,64	20
0,64–0,80	5
более 0,8	2

Большинство взвешенных в воздухе частиц имеют размер от 0,1 до 1 мкм. На частицы этих размеров приходится менее 1,5% массы всей пыли, но количество их в литре воздуха исчисляется тысячами. Зависимость количества пылинок в атмосферном воздухе от их размера приводится в табл. 2.2.

Процентное содержание этих составных частей в воздухе различно в зависимости от местных условий. Несмотря на возможные отклонения, на частицы размером до 0,5 мкм приходится свыше 80% общего числа частиц. Такие мелкие частицы с размером до 0,5 мкм, проникающие в производственные помещения и рабочие объемы, как раз и являются весьма опасными источниками загрязнения изделий. При больших концентрациях таких частиц возрастает вероятность их взаимного сцепления и возникновения частиц с большими размерами, т. е. происходит процесс укрупнения частиц. Такие агрегаты уже абсолютно недопустимы в микротехнологии, не говоря уже о нанотехнологии. Поэтому наряду с очисткой воздуха, подаваемого в чистые помещения извне, абсолютно необходима фильтрация и рециркуляционного воздуха. Она проводится в случае, если схемы воздухообеспечения предусматривают неоднократное использование воздуха чистых помещений. Даже в самых чистых производственных помещениях неизбежно проходят процессы пылеобразования в результате как проведения технологических процессов, так и присутствия и деятельности людей.

В настоящее время требования к чистоте атмосферы в таких чистых помещениях отличаются необычайной суровостью. До середины 80-х гг. требования, по современным понятиям, были необычайно мягкими. Все помещения для технологических операций делились на 5 классов. Требования к самому жесткому классу предусматривали содержание в атмосфере чистой комнаты не более 4 пылинок размером более 0,5 мкм в 1 литре воздуха. Содержание более мелких пылинок не учитывалось вообще! Безусловно, для микроэлектроники, освоившей размеры элементов порядка 0,1 мкм, это абсолютно неприемлемо.

По принятой сейчас классификации класс чистоты определяется числом пылинок размером менее 0,5 мкм (более крупных не может быть в принципе) в одном кубическом футе воздуха. Например, класс чистоты 100 означает, что

Таблица 2.3

Вид деятельности	Число частиц в минуту	Вид деятельности	Число частиц в минуту
Неподвижность	100 000	Ходьба со скоростью 6 км/ч	7 000 000
Легкие движения руками или головой	500 000	Ходьба со скоростью 9 км/ч	10 000 000
Энергичные движения	1 000 000	Подъем по лестнице	10 000 000
Вставание с места	2 500 000	Вольные движения или игра	(15–30)·10 ⁶
Ходьба со скоростью 3 км/ч	5 000 000		

в атмосфере гермозоны концентрация пылинок размером менее 0,5 мкм не превышает 100 на кубический фут.

Наш соотечественник не привык разбираться в этих футах (обычная мера — литр). Поэтому мы меряем число пылинок в литре, но не в одном, а в 30, что вообще-то полностью не соответствует кубическому футу. Обеспечить такую чистоту можно, непрерывно прокачивая и прецизионно очищая весь воздух в помещении через систему мощных и высококачественных фильтров 120 раз в минуту, поскольку обычный человек выделяет в минуту 1,5 миллиона таких частиц, даже если он абсолютно голый и полностью выбритый.

Данные по пылеотделению от спецодежды для гермозон и загрязнению атмосферы человеком частицами аэрозолей в одну минуту в зависимости от вида деятельности представлены в табл. 2.3, причем для частиц с размерами более 0,5 мкм.

Площадь поверхности человеческого тела составляет примерно 1 м², и с этой поверхности через кожу в окружающее пространство непрерывно выделяются пары солей, воды, органических кислот, кожного жира и целой гаммы различной органики. Происходит постоянное отшелушивание отмерших частиц кожи и выделения в виде водяного пара не менее 500 г воды в сутки. Весь этот набор весьма активно взаимодействует с поверхностью изделий микро- и нанoeлектроники, которые, естественно, нуждаются в полной изоляции от него.

Надо ли удивляться, что приличный полупроводниковый завод для производства СБИС стоит уже не менее нескольких миллиардов долларов (правда, и окупается он быстро). Для контроля всех этих стандартов существует Международная конфедерация обществ по управлению микрозагрязнениями (ICCCS), членом которой является Российская ассоциация инженеров по контролю микрозагрязнений (АСИНКОМ), образованная в 1990 г. Единственный недостаток этой организации в том, что ее нормы являются рекомендательными, а значит, не обязательными. И эти цифры приводятся, надо отметить, для расчета при довольно благоприятных условиях.

При проведении исследований возможно повышение температуры в камере образцов, а следовательно, резкая интенсификация процессов газоотделения от стенок камеры и конструкционных элементов установки. Следует обратить самое пристальное внимание и на то, что в остаточной атмосфере практически всегда присутствуют не только остаточные газы, но и пары воды, которая в силу своей уникальности оказывает сильнейшее влияние на поверхность и протекающие на ней процессы. Тем не менее этому важнейшему

фактору в настоящее время внимание практически не уделяется, хотя предыстория вопроса весьма обширна.

Влага из воздуха, адсорбируясь на поверхности полупроводниковой пластины и проникая в химические реактивы и газы-реагенты, оказывает вредное влияние на большинство технологических процессов. Однако резко уменьшать влажность окружающего воздуха нельзя из-за присутствия обслуживающего персонала. В соответствии с санитарно-гигиеническими нормами относительная влажность должна сохраняться в пределах 30–75%. Для повышения воспроизводимости технологических процессов разброс значений влажности должен быть уменьшен и при изготовлении фотошаблонов и фотолитографии составлять менее $\pm 5\%$, при проведении операций напыления $\pm(10\text{--}15)\%$.

Впервые вопрос о возможном влиянии воды на поверхностные процессы в физике твердого тела был затронут при обсуждении процессов ступенчатой десорбции воды при нагревании кристаллов каменной соли как доказательства существования спектра локальных активных центров, образующих соединения различной прочности с молекулами воды и инициирующих зародышеобразование. Оказалось, что вода и водные системы играют решающую роль в многочисленных твердофазных и гетерогенных процессах. Установление механизма и кинетики роста кристаллов из водных растворов не только может стимулировать технологию синтетических монокристаллов, но и быть ключом к пониманию генезиса многих природных материалов и особенностей зарождения и роста твердой фазы на поверхности подложки при осуществлении нанотехнологических процессов. Кристаллы при своем росте имеют прямые и обратные связи с кристаллизационным раствором, в роли которого в нанотехнологии выступает тонкая поверхностная пленка адсорбированной воды. Механизм роста кристаллов должен определяться структурой первичного зародыша, а затем нарастающей вокруг него островковой массы.

Гетерогенность граничных слоев, которая может привести к различным механизмам и кинетике роста в локальных участках растущего поверхностного слоя, может обуславливаться двумя основными причинами. Первая заключается в электрической гетерогенности поверхности кристаллической или аморфной подложки, на которой выращивается наноразмерная пленка, что является характерным признаком реальных поверхностей вообще и приводит к различной структуре локальных участков граничных слоев. Вторая причина может заключаться в локальной гетерогенности исходных водных наноразмерных слоев воды, адсорбированных на поверхности подложки, которая усиливается в процессах зародышеобразования и роста нанокристаллитов. Это объясняет экспериментально обнаруженные факты либо отличия микротопографии поверхности растущего слоя от микротопографии поверхности роста, либо их полного подобия. При этом состав водной микропленки может вызывать изменения в граничном слое воды и инициировать изменения в примесной структуре — изменять активное состояние в микротопографии распределения примесей вблизи растущей поверхности. Такие изменения в примесной структуре пленки воды могут осуществляться весьма быстро, за единицы секунд, или даже скачкообразно.

Для обеспечения требования интенсивной рециркуляции и очистки воздуха возможны две схемы. Помещения с конвективными потоками воздуха оборудуются приточно-вытяжной вентиляцией и кондиционированием воздуха, устраиваемыми только с целью удаления из них вредных примесей и создания

микроклимата. При наличии в помещении источников пыли она разносится потоками воздуха по объему помещения. Увеличение количества приточного воздуха с целью уменьшения запыленности в помещении приводит к созданию воздушных потоков, имеющих скорости больше допустимых санитарными нормами и способствующих хаотичному распространению пыли. С другой стороны, при наличии в помещении избытков тепловыделений конвективные потоки способствуют выравниванию температур в различных зонах помещения, так как температура приточного воздуха почти всегда отличается от температуры воздуха в помещении. В помещениях с подобной организацией приточно-вытяжной вентиляции даже при высокоэффективной очистке приточного воздуха не удастся создать требуемую чистоту атмосферы.

Мелкие частицы пыли находятся в воздухе во взвешенном состоянии и оседают чрезвычайно медленно. Так, скорость осаждения частиц пыли размером 0,2 мкм составляет около 0,6 см/ч, размером 1 мкм — 12 см/ч. Для тщательного обеспыливания необходимо равномерно фильтровать весь объем находящегося в помещении воздуха, что достигается правильной организацией аэродинамики.

Чистые комнаты с ламинарным потоком воздуха могут поддерживать запыленность атмосферы в заданных границах только в помещениях, в которых обеспечивается ламинарный поток обеспыленного воздуха по всему объему помещения. Чем выше требуемая степень чистоты воздуха в помещении, тем интенсивнее должен быть воздухообмен, что влечет за собой увеличение площади фильтров и мощностей вентиляционных установок. Равномерное распределение воздуха по всему помещению требует больших суммарных площадей приточных и вытяжных отверстий, равных по площади как минимум одной из стен или потолку. Желательно создавать также в гермозонах избыточное давление очищенного воздуха.

Типовая чистая комната представляет собой герметизированный объем, состоящий из рабочего помещения и тамбура. В рабочем помещении установлено технологическое оборудование. Потолок комнаты набран из фильтрующих блоков, включающих фильтры грубой и тонкой очистки и вентилятор. Использование современных фильтрующих материалов позволяет эффективно очищать воздух от частиц размером до 0,1–0,15 мкм. Через фильтр проникает в среднем лишь одна такая частица из 10 000. Пол состоит из просеченных металлических листов, на которые положена деревянная решетка. По периферии выполнены окна для выхода воздуха. Стены набраны из панелей нескольких модификаций — глухих, с окном, дверью, с передаточным шлюзом, которые могут набираться в любой последовательности. В такой чистой комнате может быть достигнут первый класс чистоты. Воздух забирается и выбрасывается во внешнее помещение, в котором поддерживаются необходимые температурно-влажностные параметры.

Персонал, работающий в чистом помещении, является источником практически всех микроорганизмов и большей части загрязняющих частиц. Требования к спецодежде являются чрезвычайно строгими.

Существуют требования к персоналу, определяемые особенностями чистых помещений. К ним относят следующие:

1. У людей, которые собираются работать в чистом помещении, не должно быть негативной реакции на то, что необходимо носить одежду, которая закрывает все или практически все тело (иногда даже скафандр), и что придется работать в помещении, которое может не иметь естественного освещения.

2. Персонал должен понимать, что в чистых помещениях абсолютно не допускается использование косметики, пудры, аэрозолей для волос и других аналогичных материалов.

3. Персонал не должен использовать лак для ногтей, так как он может отслоиться и попасть в продукт.

4. В чистых помещениях не могут работать курящие люди, так как курильщики выделяют больше частиц изо рта после курения и пересыхающая слизистая оболочка рта генерирует больше частиц, а выдыхаемый воздух содержит неприемлемые ингредиенты.

5. Люди, не соблюдающие правила личной гигиены, не подходят для работы в чистых помещениях.

6. Для работы в чистых помещениях существует необходимость проверки, не является ли персонал носителем микроорганизмов, не страдает ли он хроническим кашлем или болезнями кожи.

7. Люди, чувствительные к аллергенам, вызывающим чихание, зуд или насморк, непригодны для работы в чистом помещении.

Эти критерии отбора персонала могут ущемить интересы некоторых кандидатов, но они являются необходимостью [6].

Обычно длительность технологического маршрута изготовления полупроводниковых приборов и интегральных схем по планарной технологии составляет несколько дней. Сюда входит время, необходимое на проведение операций формирования и обработки полупроводниковых структур, монтажа кристаллов с готовыми структурами в корпус и время межоперационного хранения изделий на различных этапах изготовления приборов. На протяжении всего технологического маршрута изделия (пластины, кристаллы и т. д.) находятся в контакте с той или иной атмосферой или средой. Естественно, эта среда должна обладать защитными свойствами. В технологическом процессе изготовления приборов микроэлектроники и перспективах на нанoeлектронику применяют технологические атмосферы и среды, обладающие различными физико-химическими свойствами. Под технологической атмосферой или средой прежде всего понимают газовую или воздушную атмосферу или какую-либо другую среду, наличие которой является обязательным условием для проведения данного технологического процесса, параметры которой должны быть строго определенными как для осуществления процесса, так и для получения изделия необходимого качества.

Кроме сверхвысокого вакуума, используемого в технологических установках, применяют защитные газовые и жидкие защитные среды и атмосферы, так как резко возросшие требования к технологии также заставили считать воздушную атмосферу помещений и открытых рабочих боксов технологической средой. В соответствии с физико-химическими свойствами и выполняемыми функциями технологические атмосферы и среды можно разделить на газовые атмосферы, воздушные атмосферы и жидкие защитные среды.

Газовые атмосферы составляют большую группу газов с различными свойствами, определяющими их применение. В соответствии с функциями газовые атмосферы можно разбить на газовые защитные атмосферы, газы-реагенты и газы-носители. Газовые защитные атмосферы, к которым относятся азот, аргон, предназначены для защиты изделий от воздействия воздуха при выполнении технологических процессов, в основном для защиты от кислорода. Кроме защиты изделий от окисления газовые атмосферы применяются и для защиты изделий от воздействия окружающего воздуха при межоперационном хранении изделий, при герметизации приборов. С целью создания защитной атмосферы вокруг изделий, герметизация приборов осуществляется в герметичном боксе, который наполняется инертным газом. Обычно это осушенный азот, аргон и даже гелий.

В процессах напыления пленок азот и аргон используют для заполнения рабочего объема напылительной установки перед откачкой и разгерметизацией. Газы-реагенты используются при производстве полупроводниковых приборов для придания необходимых электрофизических свойств полупроводникам с целью создания в последних *p-n*-переходов, защитных и разделительных слоев. Изменение свойств полупроводника достигается в результате диффузии атомов газа, предварительно осажденных на поверхности, вглубь его или в результате химического взаимодействия газа с поверхностным слоем. К газам-реагентам относятся легирующие газы и газовые смеси (фосфин, арсин, диборан и другие ядовитые вещества, применяемые в микротехнологии, но не в нанотехнологии), газы для создания защитных покрытий (кислород, силан и др.) и газы, применяющиеся для обработки поверхностного слоя (хлористый водород и др.).

К жидким защитным атмосферам относят деионизованную воду и некоторые жидкости, в основном фреоны. Применение их в нанотехнологии весьма проблематично, и останавливаться на них мы не будем.

2.4. ПРОБЛЕМЫ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР

Поскольку производить операции с отдельными наночастицами, находящимися в свободном взвешенном состоянии в пространстве, современные нанотехнологии пока не умеют, приходится иметь дело с наночастицами, осажденными на подложку или вообще с синтезированными на поверхности подложки наноразмерными пленками. В связи с этим возникает вопрос не только о загрязненности подложки, но и о ее морфологии, поверхностной структуре и рельефе. Проблема получения максимально гладких поверхностей давно стоит перед современной техникой, особенно в машиностроении, двигателестроении и прочих областях техники, связанных с трущимися поверхностями. Очевидно, что чем меньше шероховатость, тем глаже поверхность, тем меньше трение и износ трущихся поверхностей. Поверхность любого объекта не является идеально ровной и геометрически правильной. Она отличается от идеальной микро- и макрогеометрическими отклонениями. Шероховатость

представляет собой фундаментальную характеристику для оценки качества поверхности и ее служебных свойств. Шероховатость поверхностей материалов обычно случайна, устроена сложно и охватывает широкий диапазон масштабов. Для объектов различного назначения этот диапазон обычно составляет несколько порядков. Для изучения шероховатости применяют контактные и бесконтактные экспериментальные методы. Микрогеометрические отклонения определяют шероховатость поверхности, макрогеометрические — характеризуют волнистость и отклонения формы. Между этими видами погрешностей нет четкого физического различия, однако условно их можно разделить по отношению шага S к значению отклонения D от номинального контура.

Неровности, для которых отношение $S/D < 40$, относят к шероховатости, при $1000 > S/D > 40$ — к волнистости, при $S/D > 1000$ — к отклонениям формы. Оценка точности результатов измерений микронеровностей поверхностей производится общепринятыми в метрологии методами, которые можно разделить на оптические, механические и физические. Эти методы с определенными оговорками используются и в нанотехнологии, преимущественно для исследования наноразмерных пленок на различных подложках.

Измерение параметров шероховатости оптическими приборами производится бесконтактными методами, среди которых наибольшее распространение получили методы светового сечения, теневого сечения, микроинтерференционные, с применением растров.

Метод светового сечения заключается в следующем: пучок световых лучей, поступающих от источника света через узкую щель шириной около 0,1 мм, направляется объективом под углом на контролируемую поверхность. Отражаясь от этой поверхности, лучи через объектив переносят изображение щели в плоскость фокуса окуляра. Если контролируемая поверхность является идеально ровной, то в окуляре щель будет иметь вид светящейся прямой линии (обычно зеленого цвета). Если на поверхности имеется канавка, то в плоскости окуляра наблюдается искривленная светящаяся линия.

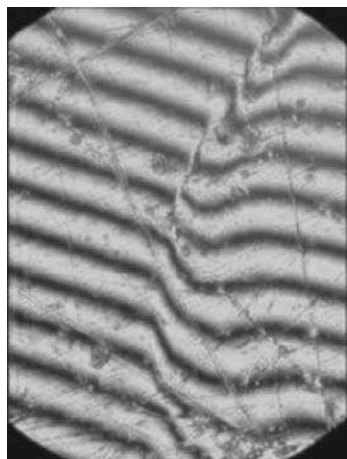


Рис. 2.4
Интерференционные полосы
в микроинтерферометре
Линника

Величина искривления позволяет рассчитывать шероховатость. Принцип устройства микроинтерферометра В. П. Линника — сочетание интерферометра Майкельсона с измерительным микроскопом, что позволяет наблюдать в поле зрения микроскопа увеличенное в нужное число раз изображение интерференционной картины и измерять координатным методом вырисовывающиеся неровности с помощью обычного винтового окулярного микрометра. В местах выступов и впадин на исследуемой поверхности интерференционные полосы искривляются, как это показано на рис. 2.4. Степень искривления полос и характеризует неровность поверхности и легко рассчитывается.

Идея растрового метода заключается в следующем. Если на испытываемую поверхность наложить стеклянную пластинку, на которую нанесены с малым шагом штрихи (растровая сетка), при наклонном падении лучей отраженная растровая сетка накладывается на штрихи самой сетки и наблюдаются муаровые полосы. На основе этого явления предложена методика измерения высот неровностей поверхностей с помощью растрового микроскопа.

Среди механических методов наиболее распространен щуповой метод, при котором в качестве щупа используют остро заточенную иглу, поступательно перемещающуюся по определенной трассе относительно поверхности. Ось иглы располагают по нормали к поверхности. Опускаясь во впадины, а затем поднимаясь на выступы во время движения ощупывающей головки по испытываемой поверхности, игла колеблется относительно головки соответственно огибаемому профилю. Механические колебания иглы преобразуются, как правило, в электрические при помощи электромеханического преобразователя того или иного типа. Снятый с преобразователя полезный сигнал усиливают, а затем его измеряют. Щуповые электромеханические приборы, предназначенные для измерений шероховатости поверхности, называют профилометрами, а такие же для записи неровностей поверхности — профилографами.

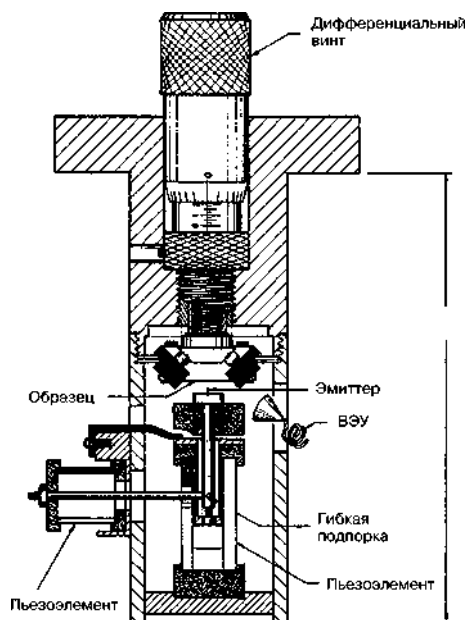


Рис. 2.5
Принципиальная схема топографинера
Рассела Янга

В связи с несовершенством всех этих методов пока что единственным прецизионным методом определения шероховатости поверхности в нанотехнологии является атомно-силовая микроскопия, которая тоже имеет свои недостатки и более подробно будет рассмотрена далее. Бесспорным родоначальником этого класса приборов является топографинер (Topografiner) Рассел Янг из Национального бюро стандартов США, принципиальная схема которого приведена на рис. 2.5 [7], позволявший получить профиль поверхности с высочайшим разрешением. К сожалению, Янг не догадался использовать свой прибор для получения микроскопического изображения, но сотрудники IBM Бининг и Рорер догадались и получили Нобелевскую премию. В конструкции Янга имеется все, что составляло основу их прибора.

На атомарном уровне в кристаллических телах, в связи с анизотропией коэффициента поверхностного натяжения, минимум поверхности и поверхностной энергии реализуется несовместно, и естественно ожидать, что в условиях равновесия с собственным паром поверхность произвольного сечения кристалла не сохранит исходную гладкость, заданную ей принудительно, а покрывается системой ребристых ступеней. Представляется оправданным такую

структуру поверхности называть «естественной шероховатостью». Такая «естественная шероховатость», являющаяся совокупностью макроскопических ступеней на поверхности произвольного сечения кристалла плоскостью шлифа, отнюдь не совпадает с той атомарной шероховатостью кристаллических граней с малыми значениями поверхностной энергии, которая может возникнуть вследствие термических флуктуаций при высоких температурах. Экспериментальные трудности с проблемой анализа «естественной шероховатости» связаны с тем, что кристалл с равновесной огранкой должен быть получен не вследствие роста из газообразной или жидкой фазы, а вследствие процесса преобразования неравновесного кристалла в равновесный, которое должно происходить самопроизвольно в замкнутом объеме. Процесс преобразования формы кристалла будет продолжаться до тех пор, пока все поверхности, огранивающие его, не будут иметь одинаковую растворимость (или упругость пара). Опыт, поставленный с целью получить кристалл с равновесной огранкой, должен проводиться над кристаллами с малыми размерами при максимально высокой температуре, для того чтобы процесс преобразования неравновесной формы в равновесную происходил за разумное время. Решающим также является тщательное термостатирование системы. Необходимость в кристалликах малых размеров не обязательна для опытов, проводящихся с целью получения «естественной шероховатости», так как в этом случае характерный линейный размер для процессов переноса вещества определяется не размером кристаллика, а высотой отдельной ступени, которая, как показывает опыт, оказывается $\sim 10^{-6}$ см [8].

2.5. ПРОБЛЕМА РАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Еще одной традиционной проблемой нанотехнологии и нанонауки является существование так называемых наноразмерных эффектов. Корни этого явления находятся еще в традиционной микротехнологии и суть его заключается в том, что для каждой структуры или явления существуют некие минимальные линейные размеры, при выходе за пределы которых эти эффекты или структуры перестают функционировать или даже существовать. Это явление существует под названием законов подобия, заключающихся в том, что механическое уменьшение геометрических размеров какого-либо объекта в n раз (n — масштабный коэффициент) неадекватно изменяет различные параметры и характеристики этого объекта. Для МОП транзистора, например, при изменении геометрических размеров с масштабным коэффициентом $1/n$ напряжение питания, емкость и ток изменяются соответственно — как $1/n$, мощность рассеяния — как $1/n^2$, энергия переключения — как $1/n^3$, плотность упаковки — как n^2 , ток на единицу площади поверхности — как n , а плотность рассеиваемой мощности останется постоянной. При уменьшении размеров транзистора в 10 раз его характеристики соответственно улучшатся, а вот плотность тока возрастет в 10 раз, возникнут эффекты «электронного ветра» и электромиграции (диффузии под действием электрического поля или потока заряженных частиц).

Известно, что движение электрических зарядов в проводнике с идеальной кристаллической решеткой должно происходить без эффектов рассеяния, т. е. в условиях сверхпроводимости. Такая идеальная кристаллическая решетка, свободная от примесей и дефектов, является недостижимой абстракцией. Кроме того, при температурах, отличных от абсолютного нуля, в решетке всегда существуют тепловые колебания, называемые фононами. Под действием приложенного электрического поля электрон или дырка, движущиеся с дрейфовой скоростью V , претерпевают рассеяние на фононах, примесях и дефектах решетки каждые t секунд на расстоянии L . Это расстояние называется средней длиной свободного пробега и рассчитывается по формуле

$$L = Vt. \quad (2.8)$$

Эффект, описываемый этой формулой, называется внутризонным рассеянием, так как носитель заряда остается в результате рассеяния в той же зоне: в валентной в случае дырок и в зоне проводимости — в случае электронов. Средняя длина свободного пробега в металлах сильно зависит от содержания примесей, и в обычных металлах ее типичное значение лежит в диапазоне единиц, максимум десятков нанометров. В очень чистых образцах она, конечно, будет намного больше. Чем чище и более структурно организован образец, тем больше длина свободного пробега.

Сопrotивление поликристаллического проводника или полупроводника, состоящего из микрокристаллов с размерами, намного большими, чем длина свободного пробега, похоже на сопротивление сети соединенных между собой резисторов, но когда размеры микрокристаллов приближаются или становятся меньше длины свободного пробега, сопротивление преимущественно определяется рассеянием на границах зерен и определяется уже совершенно другими законами.

Различные типы дефектов решетки могут прервать поступательное движение электрона проводимости и ограничить таким образом длину свободного пробега. Примерами нульмерных дефектов могут служить отсутствующие атомы, или вакансии, и дополнительные атомы, расположенные между обычными положениями в решетке, называемые междоузельными. Краевая дислокация является примером одномерного дефекта, который можно представить как край лишней полуплоскости атомов в решетке. Распространенные двумерные дефекты — это границы зерен, двойников, дефекты упаковки, свободные поверхности. Пустое пространство, называемое порой, кластер вакансий, зародыш другой фазы, микротрещина могут служить примерами трехмерных дефектов. Все эти дефекты вызывают рассеяние электронов и ограничивают электропроводность. Многие наноструктуры слишком малы для того, чтобы у них присутствовали внутренние дефекты, и внутри такая наночастица является сверхпроводящей, но наличие межзеренных границ портит всю картину.

Еще один размерный эффект возникает из-за легирования полупроводников. Для обычных концентраций доноров от 10^{14} до 10^{16} см $^{-3}$ в квантовой точке размером 100 нм в среднем будет от 10^{-1} до 10^3 электронов проводимости. Нижний предел в 10^{-1} электронов на точку означает, что лишь в одной квантовой точке из десяти будет находиться один электрон. Еще меньшие квантовые

точки со стороной куба 10 нм будут иметь один электрон в среднем при концентрациях примеси 10^{18} см^{-3} , а для концентрации 10^{14} см^{-3} присутствие электрона будет очень маловероятным. Такие квантовые структуры обычно характеризуются очень малыми значениями концентрации электронов, которые могли бы участвовать в переносе тока. Это приводит к явлениям одноэлектронного туннелирования и кулоновской блокады.

Значение потенциала ионизации обычно коррелирует с реакционной способностью кластера. В реакции частиц ниобия с азотом для числа атомов в кластере $n = 8, 10$ и 16 имеет место антикорреляционная зависимость. Она нашла объяснение как высота барьера на пересечении нейтрального потенциала отталкивания и ионного потенциала притяжения. Для реакционной способности кластера важно и расположение заряда на его поверхности. Обычно он находится около центра масс, но может быть и удален от реакционного места на поверхности. Это означает, что более крупные частицы имеют меньший стабилизирующий ионный потенциал поверхности, даже несмотря на уменьшение потенциала ионизации с увеличением размера частицы. Следовательно, большие кластеры должны быть менее реакционноспособны, что в случае частиц ниобия не согласуется с опытом. Противоречие было устранено введением в рассмотрение эффективного потенциала ионизации, учитывающего радиус кластера и энергию его поляризации. Отмечено, что вклад электростатической энергии в потенциал ионизации не влияет на реакционную способность частицы. Контролируют процесс остальные факторы, определяемые электронной структурой кластера. Для корректной интерпретации реакционной способности частиц ниобия перенос заряда необходимо дополнять потенциалом незаряженных частиц. Это соответствует представлениям о влиянии температуры и участии промежуточных комплексов в реакции. Сильное различие потенциала ионизации нейтральных и заряженных частиц указывает на то, что потенциал ионизации не является основным фактором, контролирующим реакции кластеров.

В реальной ситуации имеют место более сложные явления. В частности, наличие зарядов на кластерах возмущает их потенциалы взаимодействия с молекулами; возможно и существование кластерных изомеров с разными потенциалами ионизации и разной активностью. В нанохимии идет накопление материала, который позволит понять влияние геометрии, электронных и размерных свойств систем, содержащих разное число атомов, на их реакционную способность. В настоящее время химическая активность изучена для соединений, находящихся в газовой фазе и при пониженном давлении, вступающих во взаимодействие с частицами металлов разных размеров. Зависимость от числа атомов металла в кластере показана для процессов хемосорбции малых молекул и некоторых каталитических реакций. Установлено, что активность частиц металлов может изменяться при увеличении их размера на один атом. Полученный к настоящему времени материал позволяет определить размерные эффекты в химии как качественное изменение физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от числа атомов (молекул) в частице, происходящее в интервале 1–100 атомно-молекулярных диаметров.

В последние несколько лет развито получение наночастиц металлов размером менее 10 нм в жидкой фазе в присутствии различных стабилизаторов. В связи с этим внимание исследователей направлено на изучение влияния определенного размера частиц, желательно как можно более узкого, на различные свойства таких систем. Исследование размерно-зависимых химических свойств в жидкой фазе только начинается. В отличие от газовой фазы в жидкой фазе влияние размера частицы металла на ее химическую активность дополнительно усложняется наличием стабилизирующей оболочки. Подобные частицы активно вступают в различные процессы самоорганизации, образуя ассоциаты или решетки разной размерности. При этом диаметр частицы и длина лиганда влияют на размер, форму и активность получаемых агрегатов [9].

Изучение электрофизических свойств тонких пленок алюминия включало в себя исследование зависимости электросопротивления пленок от толщины. Исследовались сопротивление алюминиевых пленок и вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельных структур $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}$. Для уменьшения толщины пленок применялась ионно-плазменная обработка на установке вакуумного распыления типа УРМЗ с постоянным режимом скорости травления (ускоряющее напряжение 1 кВ, плотность ионного тока 60 мкА). При бомбардировке ионами Ar^+ с энергией 1 кэВ скорость травления была приблизительно постоянной величиной, которая определялась из отношения толщины пленки к времени распыления. При исследовании ВАХ не было обнаружено никаких особенностей для исходных пленок толщиной 600 Å, облучение ионами азота привело к появлению нелинейности. При толщине пленок < 100 Å характеристика становилась существенно нелинейной и на ней появлялись особенности в виде перегибов и пиков на кривой дифференциальной проводимости, которые можно связать с эффектом размерного квантования, т. е. разложением поверхности Ферми на ряд плоских зон. Анализ полученных результатов позволил оценить параметры поверхности Ферми для пленок алюминия, которые совпадают с другими данными и подтверждают допущение о размерном квантовании в тонких пленках Al [10].

Существуют некоторые критические размеры поперечного сечения волновода, при выходе за которые электромагнитная волна заданной частоты по волноводу уже распространяться не сможет. При анализе тенденций развития микротехнологии обнаружилось, что для МОП транзистора длина канала, определяемая пробивным напряжением и рядом других факторов, не может быть меньше 100 нм, для функционирования прибора с зарядовой связью необходимо, чтобы число электронов в зарядовом пакете было не меньше 100. Обнаружилось существование так называемой молекулярной шкалы, четко определяющей границу между размером естественной природной единицы — атома — и размерами локальной области. Начиная примерно с 1000 атомов, для такой локальной области описание макроскопических физических явлений перестает быть справедливым.

Для микротехнологии давно известны и так называемые фундаментальные физические ограничения, связанные с квантовыми законами. Из принципа неопределенности Гейзенберга следует, что любое физическое измерение, выполненное за время Δt , должно привести к изменению энергии ΔE , причем

$$\Delta E \geq \frac{h}{\Delta t}, \quad (2.9)$$

где h — постоянная Планка, равная $1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с/рад. Эта энергия выделяется в виде тепла, величина же рассеиваемой за время измерения мощности определится как

$$W = \Delta E / \Delta t \geq h / (\Delta t)^2, \quad (2.10)$$

что можно рассматривать как нижний предел мощности, рассеиваемой за одну операцию. Из этого следует, что минимальная энергия переключения на одну операцию имеет порядок величины 10^{-25} Дж, что до сих пор вселяло оптимизм в микротехнологов, но в нанотехнологии уже не все так благоприятно.

В нанохимии одной из важнейших является проблема установления связи между размером частицы и ее химическими свойствами, в частности ее реакционной способностью. Для наночастиц принято различать собственный, или внутренний, наноразмерный эффект, связанный с изменениями в химических и физических свойствах частицы, и внешний, являющийся реакцией частицы на внешнее воздействие. Внутренний размерный эффект связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате самоорганизации ансамблей. Внешний эффект является размерно зависимым ответом на внешнее поле или действие сил, не зависимых от внутреннего эффекта. Специфические размерные эффекты наиболее сильно проявляются в малых частицах, а в нанохимии преобладают нерегулярные зависимости свойств от размера. Зависимость активности от размера частиц, участвующих в реакции, может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом, корреляцией между геометрической структурой и структурой электронных оболочек, конфигурацией граничных орбиталей поверхностных атомов металлической частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы [11].

Нанохимия исследует получение и химические свойства частиц и объектов, в которых размер хотя бы в одном направлении менее 100 нм, но область с размерами порядка 1 нм представляет особый интерес. Выявление закономерностей, управляющих активностью частиц размером 1 нм и меньше, является одной из основных проблем, хотя число частиц представляется пока более фундаментальной величиной, чем их размер.

Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняется тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств аналогичных макрочастиц. В первом приближении можно двигаться по лестенке размеров вниз и сравнивать реакционную способность компактных веществ, ультрадисперсных частиц, наночастиц и атомно-молекулярных кластеров. Границы между размерами подобных образований изменяются для каждого элемента, не говоря уже о сложных соединениях, нанокompозитах, комплексных соединениях и должны изучаться специально.

При исследовании фундаментальных свойств частиц необходимо анализировать изменение свойств таких частиц как функцию их размеров. Кроме того, свойства изолированных наночастиц обладают значительным статистическим разбросом, который изменяется во времени и нуждается в специальном изуче-

нии, тем более что нет уверенности в сохранении этих свойств при объединении наночастиц в более сложные комплексы.

Внутренний размерный эффект в химии может возникать при изменении структуры частицы и увеличении локализации электронов под влиянием поверхности. Свойства поверхности влияют на стабилизацию частиц и их реакционную способность. Для небольшого числа атомов реагентов, адсорбированных на поверхности, химическая реакция не может рассматриваться, как это принято, в бесконечном объеме из-за сопоставимости размеров поверхности наночастиц и реагентов. Кинетика реакций в маломасштабных системах с ограниченной геометрией отличается от классической, которая не учитывает флуктуации концентрации реагирующих частиц. Образованиям с небольшим числом взаимодействующих молекул свойственны относительно большие колебания в числе реагентов. Это обстоятельство приводит к несовпадению во времени изменений концентрации реагентов на поверхности различных по размерам наночастиц и, как следствие, к их разной реакционной способности.

Вследствие большой доли поверхностных атомов в наночастице возникает ряд следствий, например, зависимость температуры плавления от размера наночастиц, увеличение растворимости и сдвиг химического равновесия. Можно даже утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частицы можно рассматривать даже как эквивалент температуры. Поэтому для наночастиц возможно протекание таких реакций, которые исключены для микро- и макросистем. Весьма исчерпывающая формулировка дана Г. Б. Сергеевым: «Размерные эффекты в химии выражаются в качественном изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества». Отмечается даже наличие некоторой периодичности в изменении химических и физических свойств наночастиц в зависимости от числа составляющих их атомов. С точки зрения теоретического анализа на реакционную способность и активность наночастиц может влиять электронная структура каждого кластера или строение геометрической оболочки частицы, но поскольку в реальной частице они неразделимы, выделить их отдельно весьма затруднительно [12].

Среди различных методов получения наноструктур уникальными возможностями обладает предложенный В. Н. Богомоловым метод диспергирования веществ в системе полостей и каналов регулярных пористых диэлектрических матриц цеолитов и опалов [13], поскольку этот метод дает возможность изучать ансамбли идентичных, упорядоченно расположенных наночастиц с высокой концентрацией (до $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и ультрамалыми размерами (до 1 нм). На этой основе в работах [14, 15] проводилось экспериментальное исследование ряда классических и квантовых размерных эффектов в системах наночастиц, полученных диспергированием полупроводников (CdS, InSb), металлов и полуметаллов (Pb, Bi), а также ионных соединений (NaNO_2 , NaNO_3 , AgI) в полостях регулярных пористых диэлектрических матриц цеолитов и опалов. Результаты, полученные в этой работе при изучении оптических, фотоэлектрических, термоэлектрических и диэлектрических свойств этих наноконпозиционных материалов, сопоставлялись с существующими модельными представлениями. Методика приготовления образцов и проведения электрофизических измерений подробно описана в работе [16]. Для обозначения в тексте соответствующего

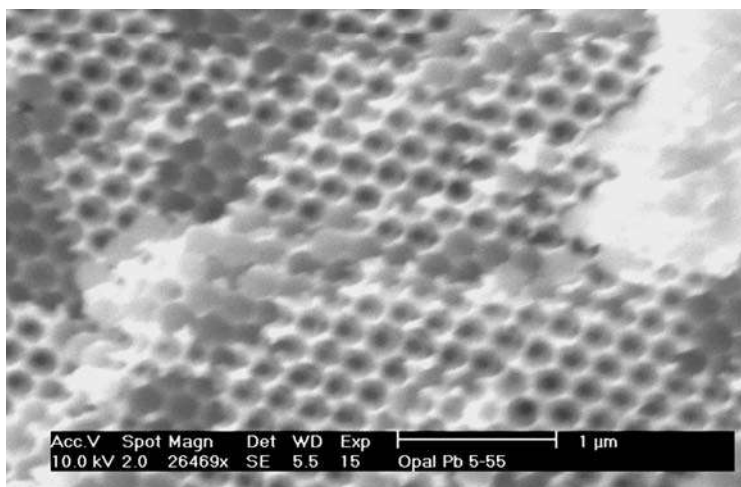


Рис. 2.6
Электронная микрофотография нанокompозитного материала o-Pb
(опала, заполненного ультрадисперсным свинцом)

нанокompозитного материала сначала указывается тип «матрицы-хозяина», а затем (через дефис) — «вещества-гостя». Цеолиты представляют собой водные алюмосиликаты каркасной структуры, обладающие системой регулярно расположенных полостей и каналов молекулярных размеров. Каркас цеолитов построен из чередующихся тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ и $\text{AlO}_{4/2}$; избыточный заряд последних компенсируется катионами металлов, занимающими определенные кристаллографические позиции. На рис. 2.6 представлен пример электронной микрофотографии одного из исследованных нанокompозитных материалов — o-Pb, иллюстрирующей заполнение полостей опала ультрадисперсным металлом (свинцом). Все исследованные образцы нанокompозитных материалов на основе опалов (o-Pb, o-Bi, o-InSb) демонстрировали знак термо-ЭДС, характерный для соответствующего металла, полуметалла или полупроводника, и слабую температурную зависимость $S(T)$ в интервале от 290 до 360 К. С другой стороны, абсолютные значения коэффициентов Зеебека нанокompозитов o-Pb и o-Bi примерно вдвое превышают соответствующие значения для «массива». На основе экспериментальных исследований показано, что системы наночастиц, полученные диспергированием полупроводников, металлов и полуметаллов, а также ионных соединений в полостях регулярных пористых диэлектрических матриц цеолитов и опалов, проявляют как классические, так и квантовые размерные эффекты, которые могут быть интерпретированы с точки зрения современных модельных представлений [14, 17].

Наиболее высокой эффективностью в химии твердого тела обладают «сухие» технологии синтеза, не требующие (или минимизирующие использование) растворителей для проведения химических реакций. Этому требованию отвечают механохимические процессы. Механизм механохимической реакции многостадийный, требует учета множества факторов и включает: начальную деформацию кристаллических структур реагентов; образование, накоп-

ление и взаимодействие точечных и линейных дефектов; диспергирование вещества на блоки; образование промежуточных метастабильных состояний в зоне контакта фаз; химическую гомогенизацию продукта и его последующую релаксацию до равновесного состояния. Результаты, полученные в последние годы, показывают, что ионные и молекулярные кристаллы весьма перспективны для изучения механохимических процессов. На границах ионных кристаллов существуют двойные электрические слои, заряд и потенциал которых существенно влияют на межфазное взаимодействие. В молекулярных кристаллах имеется широкий набор химических связей, различающихся по своей природе, направлению и энергии, причем связи каждого типа характеризуются специфическим откликом на механическое воздействие. Варьируя тип и положение функциональных групп в молекулах кристалла, можно направленно воздействовать на механизм механохимических реакций, что важно для синтеза новых материалов. При механической активации гетерогенных смесей можно получать нанокомпозиты с необычными свойствами, в том числе супрамолекулярные системы. Супрамолекулярные наноразмерные системы включают химически активный компонент (субстрат), который связан нековалентными взаимодействиями с определенными атомами или молекулярными группами матрицы-носителя (рецептора). Такие системы мало изучены, однако на их основе создан новый класс материалов, обладающих рядом уникальных свойств, которые обусловлены как спецификой внутри- и межмолекулярного взаимодействия в объеме вещества-субстрата, так и характером взаимодействия субстрата и рецептора. Отличительной чертой супрамолекулярных гетерогенных систем является сильное межфазное взаимодействие. Поскольку область влияния поверхностных сил ограничена тонкой приповерхностной зоной, можно ожидать, что наиболее перспективными для синтеза супрамолекулярных систем будут нанокомпозиты — гетерофазные системы, представляющие собой плотный агрегат равномерно распределенных по объему наноразмерных (размером не больше 10 нм) частиц фаз. В нанокомпозитах практически весь объем субстрата находится в области межфазных контактов, что позволяет экспериментально исследовать его физико-химические свойства в наноразмерном состоянии. В настоящее время свойства нанокомпозитных систем практически не изучены, особенно это касается размерных эффектов. Наиболее широко размерные эффекты изучены для металлов, в меньшей мере — для ионных кристаллов.

Для многих материалов размерные эффекты начинают проявляться в области относительно больших размеров зерен: например, коэффициент диффузии, проводимость и механические свойства материала зависят от среднего размера зерна (L) уже при L порядка 10^3 – 10^4 нм; при уменьшении L до 10 – 10^2 нм происходит понижение температуры плавления и наблюдается изменение параметра кристаллической решетки вещества. Наиболее ярко размерный эффект выражен в нанодисперсных системах с характерным размером частиц порядка 1–10 нм. В этом случае может произойти кардинальное изменение свойств вещества, например, оно может перейти в высокотемпературную фазу или иное высокоэнергетическое состояние, не реализующееся в обычных условиях. В гетерогенных системах размерные эффекты зависят от

дополнительных факторов: химической природы компонентов гетерогенной смеси, морфологии частиц, пространственного распределения компонентов в композите и межфазного поверхностного взаимодействия. В связи со сложностью учета этих факторов до сих пор не предложено удовлетворительного теоретического описания размерных эффектов в композитах. Наиболее сильные изменения свойств как в чистых веществах (нелегированные гомогенные индивидуальные соединения), так и в нанокompозитах наблюдаются для систем со средним размером частиц менее 10 нм. В последние годы возрос интерес к изучению необычных эффектов, наблюдающихся в наноразмерных системах, что неудивительно, поскольку процессы, протекающие в таких системах, лежат в основе будущих твердотельных нанотехнологий.

Размерные эффекты можно условно разделить на два типа. Первый тип — это слабые эффекты, когда при увеличении удельной поверхности (т. е. уменьшении размера частиц) физико-химические свойства вещества меняются мало и все наблюдаемые изменения можно объяснить влиянием поверхности. Как правило, указанные эффекты наблюдаются в кристаллах с характерными размерами более 10 нм. Такие системы принято относить к микрокристаллическим. Второй тип — это сильные эффекты, когда наблюдаемые кардинальные изменения свойств вещества невозможно интерпретировать как обычные поверхностные явления. Чаще всего такие эффекты наблюдаются для очень маленьких частиц, размер которых не превышает 10 нм. Такие системы относят к наноразмерным. Они представляют наибольший интерес. В наноразмерных системах наблюдают следующие характерные эффекты.

1. *Структурные изменения.* При $L < L_c$ (критический диаметр наночастицы ~10 нм) резко меняется среднее межатомное расстояние в кристалле и появляется зависимость параметра кристаллической решетки a от L . По данным прецизионных электронно-микроскопических исследований область, в которой происходит заметное изменение параметра решетки, ограничивается пятью-шестью атомными плоскостями, т. е. имеет характерный размер 1–3 нм.

2. *Изменение термодинамических свойств.* В нанокристаллических системах понижается температура Дебая и появляется дополнительный вклад в низкотемпературную теплоемкость вещества, возрастающий с уменьшением размера частиц. Изменение температуры Дебая в нанокристаллах нельзя объяснить лишь вкладом колебаний поверхностных атомов: при уменьшении L решетка размягчается сильнее, чем можно ожидать, значит, уменьшаются частоты колебаний атомов, расположенных не только на поверхности, но и в объеме нанокристалла.

3. *Фазовый размерный эффект.* При уменьшении L до 1–10 нм как в нано-, так и в микрокристаллах стабилизируются высокотемпературные фазы; при этом в ряде случаев могут возникнуть фазы, вообще не характерные для данного вещества, в том числе аморфная фаза. По теоретическим оценкам, при уменьшении размера частиц до нескольких нанометров простые вещества (металлы, инертные газы) существуют в виде многоатомных кластеров.

4. *Изменение электронных свойств вещества.* Наиболее интересным для химии эффектом, экспериментально наблюдаемым в наноразмерных системах, является квантовый размерный эффект. В кристаллах, размер которых

соизмерим с длиной волны элементарных возбуждений, изменяются условия квантования их энергии, в результате чего происходит расщепление энергетических зон на отдельные уровни. Этот эффект в полуметаллах приводит к появлению при низких температурах осцилляций кинетических коэффициентов и оптического поглощения при уменьшении толщины образцов (пленок). В широкозонных полупроводниковых кристаллах при электронном возбуждении образуются слабо связанные пары «электрон–дырка». В этом случае квантовый размерный эффект ярко проявляется в изменении оптических спектров. Общий вид спектра поглощения при этом становится похожим на спектры отдельных макромолекул. Наноразмерные полупроводниковые кристаллы с такими свойствами называют «квантовыми точками» (quantum dots).

Таким образом, для каждого вещества существуют две пороговые длины — L_1 и L_2 . При размере частицы меньше L_1 она самопроизвольно разбивается на нанокристаллические блоки, при $L < L_2$ в частице происходит фазовый переход в рентгеноаморфную фазу — ансамбль кластеров. Для малых частиц имеется большой набор различных атомных конфигураций, мало различающихся по энергии, что делает неопределенным само понятие равновесного состояния частицы. Этим объясняется плавный, размытый характер фазовых переходов в наноразмерных системах. В частности, плавление кластеров рассматривают как процесс динамического равновесия между сосуществующими «твердыми» и «жидкими» кластерами. В общем случае твердофазный композит представляет собой сложную многокомпонентную гетерогенную систему, включающую в качестве компонентов несколько реальных твердых фаз. Под реальной твердой фазой понимают совокупность монокристаллов различного размера, содержащих примеси, точечные дефекты, дислокации и поры, а также свободные поверхности в виде трещин, межзеренных и внешних границ. Многие свойства композитов зависят от их морфологии, в частности от распределения частиц каждой фазы по размерам и взаимного пространственного расположения монофазных областей. Композиты можно разделить по характеру связности компонентов на статистические трехмерные смеси разных фаз, слоистые и столбчатые структуры. Пленочные и пористые структуры также можно отнести к композитам. Реальные гетерогенные системы обычно характеризуются смешанным типом морфологии [17].

Исследования тонких пленок показали, что структура твердых тел в приконтактных областях существенно зависит от кристаллографических и энергетических особенностей контактирующих плоскостей. Как правило, эпитаксиальный контакт между фазами энергетически наиболее выгоден. При сильной адгезии наращивание слоя фазы 2 на подложке происходит по механизму Ван дер Мерве; при этом из-за несоответствия кристаллических решеток соседних фаз в объеме компонента 2 накапливаются упругие напряжения, энергия которых увеличивается с ростом толщины слоя этого компонента. При достижении некоторой критической толщины h_c сплошной слой разрушается и на границе раздела образуется сетка дислокаций несоответствия. Расчетная толщина эпитаксиального слоя h_c при несоответствии параметров решеток 0,1–1% составляет ~5–25 нм, что согласуется с экспериментальными данными. Если скорость осаждения пленки высока, то вместо эпитаксиального слоя на подложке осаждаются тонкие пленки с аморфной структурой. При увеличении

температуры или толщины слоя аморфная фаза превращается в кристаллическую. Образование тонких эпитаксиальных или аморфных пленок можно рассматривать как проявление фазового размерного эффекта в гетерогенных системах: при уменьшении характерного размера (толщины пленки) образуются новые поверхностные фазы.

Примером проявления размерного эффекта может служить зависимость состава продуктов окисления низших оксидов железа и марганца от размера частиц продуктов. Известно, что в ряде случаев механизм твердофазной реакции может меняться при изменении размеров частиц реагирующих твердых веществ. Причиной этого считают переход от гомогенной системы к гетерогенным, как это имеет место, например, при окислении Fe_3O_4 в Fe_2O_3 . При переходе от компактного образца к нанокристаллу изменяются химические свойства вещества, в том числе и каталитические. Так, энергетические сдвиги зоны проводимости и валентной зоны в противоположных направлениях приводят к изменению фотокаталитических свойств полупроводниковых частиц, а удельная фотокаталитическая активность TiO_2 зависит от размера его частиц. Имеются также данные о необычных химических свойствах нанокомпози- тов сложного состава $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Особенностью этой системы, полученной механической обработкой смеси оксидов в высоконапряженных механических активаторах, является высокая чувствительность и селективность по отношению к парам этанола при умеренной чувствительности к сопутствующим газам CO и CH_4 . Еще в конце 1930-х гг. было обнаружено, что стеариновая кислота, кристаллизующаяся обычно в стабильной Р-форме, с уменьшением размера кристаллов переходит в а-форму. При уменьшении размера молекулярных кристаллов снижается температура а-Р-перехода и уменьшается теплота плавления. Изменение соотношения между поверхностью и объемом молекулярных кристаллов приводит к изменению как скорости их растворения, так и растворимости. Уменьшение размеров молекулярных кристаллов веществ, используемых в качестве лекарственных средств, до долей микрометра увеличивает биологическую доступность и терапевтическую эффективность лекарств.

Одна из причин изменения химических свойств ионных соединений при переходе от обычных кристаллов к нанокристаллам состоит в неполной компенсации заряда анионов и катионов, что приводит к появлению заряда у наночастиц. Это можно проследить на примере галогенидов щелочных металлов. Известно, что в их парах образуются кластеры (состоящие, в частности, из небольшого нечетного числа ионов), в которых нарушена электронейтральность частицы. Аналогичным свойством могут обладать и более крупные частицы. Заряженные нанокристаллы обладают характерными свойствами. Так, адсорбция на них полярных молекул, таких как NH_3 и H_2O , происходит поразному в зависимости от четности числа узлов решетки на ребрах кристалла.

С прикладной точки зрения нанокомпози- ты представляют собой перспективный класс новых материалов, обладающих уникальными электронными свойствами, высокой молекулярной, атомной и ионной подвижностью. Размерные эффекты существенно влияют на механохимические процессы в гетерогенных смесях, что важно для решения практических задач, например, контроля интенсивности процесса и получения нужных продуктов реакции. Возникающие при этом проблемы можно решить, изучая влияние размера частиц на каталитические, электрохимические и специфические химические свойства веществ. Таким образом, исследование размерных эффектов в гетерогенных системах имеет большое теоретическое и практическое значение [17].

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем отличие нанонауки от классической с точки зрения характеристик материалов?
2. Почему чистота материалов так важна в современной технике?
3. Какие существуют классификации особо чистых материалов?
4. Какие методы идентификации существуют для особо чистых материалов?
5. Что такое коллекция особо чистых веществ?
6. В чем смысл понятия «вещество особой чистоты»?
7. Что такое примесно-чувствительное свойство?
8. На какие группы можно разбить примесно-чувствительные свойства?
9. Методы получения высокочистых веществ.
10. Методы получения чистых поверхностей.
11. В чем отличие физической адсорбции от химической?
12. Как рассчитать скорость зарастания поверхности подложки слоем адсорбента?
13. Почему в технологических установках необходим очень высокий вакуум и какой?
14. Почему эксплуатация нанотехнологического оборудования невозможна в обычных производственных помещениях?
15. Какие существуют требования к чистоте атмосферы в чистых помещениях?
16. Какие существуют источники пылевого загрязнения?
17. Что такое технологическая атмосфера или среда?
18. В чем сущность размерных эффектов в микро- и нанотехнологии?
19. Что такое внутризонное рассеяние?
20. Какие фундаментальные физические ограничения связаны с квантовыми законами?
21. Какие размерные эффекты существуют в нанохимии?

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Девярых, Г. Г.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Г. Г. Девярых, Ю. А. Карпов, Л. И. Осипова. — М. : Наука, 2003. — 236 с.
2. *Вудраф, Д.* Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. — М. : Мир, 1989. — 564 с.
3. *Праттон, М.* Введение в физику поверхности. — Ижевск : НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2000. — 256 с.
4. *Зенгуил, Э.* Физика поверхности / пер. с англ. — М. : Мир, 1990. — 536 с.
5. *Оура, К.* Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин [и др.] / Ин-т автоматизации и процессов управления ДВО РАН. — М. : Наука, 2006. — 490 с.
6. Чистые помещения / под ред. А. Е. Федотова. — 2-е изд. — М. : АСИНКОМ, 2003. — 576 с.
7. *Young, R.* Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region / R. Young, J. Ward, F. Scire // Phys. Rev. Lett. — 1971. — V. 27. — P. 922–924. — http://www.nanoscantech.com/ru/articles/spm_history/spm_history-55.html.
8. *Гегузин, Я. Е.* Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел / Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко // УФН. — 1962. — Вып. 2. — С. 283–328.
9. *Сергеев, Г. Б.* Размерные эффекты в нанохимии // Рос. хим. журн. — 2002. — Т. XLVI. — № 5. — С. 22–29.
10. *Доброхотов, Э. В.* Размерные эффекты в тонких пленках алюминия // Вест. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского «Физика твердого тела». — 2010. — 3(1). — С. 61–67.

11. *Kreibig, U.* Optical Properties of Metal Clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. — Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 1995. — 532 p.
12. *Сергеев, Г. Б.* Нанохимия. — М. : Изд-во МГУ, 2003. — 288 с.
13. *Astratov, V. N.* Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects / V. N. Astratov, V. N. Bogomolov, A. A. Kaplyanskii [et al.] // *II Nuovo Cimento*. — 1995. — V. 17D. — №. 11–12. — P. 1349–1354.
14. *Соловьев, В. Г.* Размерные эффекты в наноструктурах на основе регулярных пористых матриц / В. Г. Соловьев, С. Д. Ханин // http://lib.herzen.spb.ru/text/soloviov_8_84_93.pdf.
15. *Соловьев, В. Г.* Размерные эффекты в наноструктурах на основе регулярных пористых матриц / В. Г. Соловьев, С. Д. Ханин // *Изв. РГПУ им. А. И. Герцена : Естеств. и точные науки*. — 2004. — № 4 (8). — С. 84–93.
16. *Pan'kova, S. V.* The giant dielectric constant of opal containing sodium nitrite nanoparticles / S. V. Pan'kova, V. V. Poborchii, V. G. Solov'ev // *J. Phys. : Condens. Matter*. — 1996. — V. 8. — № 12. — L203–L206.
17. *Уваров, Н. Ф.* Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н. Ф. Уваров, В. В. Болдырев // *Успехи химии*. — 2001. — Т. 70. — № 4. — С. 307–329.
18. *Смирнов, В. М.* Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства : учеб. пособие. — СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1996. — 108 с.
19. *Гречихин, Л. И.* Физика наночастиц и нанотехнологий. — Минск : УП Технопринт, 2004. — 399 с.
20. *Тупик, В. А.* Технология и организация производства радиоэлектронной аппаратуры : учеб. пособие. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2005. — 172 с.
21. *Гамбург, Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. — М. : Янус-К, 1997. — 384 с.
22. *Фелдман, Р.* Основы анализа поверхности и тонких пленок / Р. Фелдман, Д. Майер // пер. с англ. — М. : Мир, 1989. — 344 с.

3.1. ПОНЯТИЕ КОНТИНУУМА. НЕПРЕРЫВНОСТЬ И ДИСКРЕТНОСТЬ

Понятие континуума однозначно связано с философским вопросом современного естествознания — непрерывны или дискретны материя, волновая энергия и пространство, хотя бы евклидово. Относительно материи спор идет уже около 2,5 тыс. лет. Аристотель полагал, что предела делимости материи не существует — она может дробиться до бесконечности. Той же точки зрения придерживался и Декарт, который вообще считал, что пространство и материя тождественны и что тело является ограниченной частью пространства [1].

С современной точки зрения вопрос о делимости материи был решен современником Аристотеля Демокритом, который постулировал, что существует предел делимости материи, и назвал его атомом. С тех пор эта идея подвергалась уточнениям и дополнениям. Оказалось, что атом имеет свою собственную структуру, состоит из элементарных частиц, которые, в свою очередь, состоят из неведомых структур, называемых кварками. Однако принципиально идея дискретности материи сомнения не вызывает. Наука, стремящаяся к идеализации любого объекта по отношению к его пространственной структуре, рассматривает любой объект как одномерный, двумерный и трехмерный. Тут, однако, кроется некий подводный камень — а каким образом, собственно говоря, этот объект рассматривается?

Как оказалось, существует субъективность в анализе объекта, напрямую связанная с масштабом производимого анализа его структуры. Грубо говоря, структура объекта непосредственно зависит от масштаба увеличения, с которым мы его анализируем.

Возьмем обычный клубок ниток. С очень большого расстояния он будет представляться нам как математическая точка, т. е. мы должны его рассматривать как нульмерный объект. При приближении к нему и, соответственно, при изменении масштаба анализа неожиданно обнаруживается, что это трехмерный объект, имеющий какую-то структуру и располагающийся в трех измерениях (особенно если клубок большой, а нитка тонкая и намотана неаккуратно).

Дальнейшее приближение переводит его в разряд одномерных объектов — нитка она и есть нитка и имеет одно измерение — длину. Но пока это все еще реальный

физический объект, с реальными физическими характеристиками — объемом, плотностью и т. д. При дальнейшем продвижении вглубь объекта мы попадаем либо между витками, и тогда обнаруживаем, что объект исчез, либо попадаем на нитку, процесс продолжается — нитка представляет собой цилиндрический объект, состоящий из переплетающихся ворсинок, т. е. объект опять переходит в разряд трехмерных. Процесс продолжается, и венцом его является либо пустота, либо кварк, которого никто не видел, но все про него знают. Но дискретность материи как была, так и осталась — либо пустота, либо материя, даже в форме кварка. Однако характеристики объекта, как оказалось, зависят от увеличения, с которым мы его рассматриваем.

Совершенно иной случай, когда мы рассматриваем пространство и траекторию любого тела в нем. Пространство непрерывно, по-научному выражаясь — континууминально, соответственно, и траектория любого объекта в нем также непрерывна. Пространство является континуумом, непрерывной совокупностью всех его составляющих, так же как траектория любого объекта в классической физике. Рассматривая траекторию движения любого тела, мы интуитивно ощущаем (возможно, совершенно неверно), что она непрерывна. Объект движется плавно, в любой точке траектории, какую бы малую ее часть мы не рассмотрели, он движется непрерывно и имеет место быть. Нет такой точки в пространственной траектории, где бы объект исчез, а в следующей точке он бы появился.

Наиболее понятным примером континуума в математике является совокупность всех чисел — так называемый числовой континуум или числовая ось. Свойства непрерывности системы действительных чисел могут быть охарактеризованы различными способами (при помощи различных «аксиом непрерывности»). Если основным понятием считать понятие неравенства ($a < b$), то непрерывность числового континуума можно, например, охарактеризовать следующими двумя положениями: а) между любыми двумя числами $a < b$ лежит по крайней мере еще одно число c (для которого выполняется соотношение $a < c < b$); б) если все числа разбиты на два класса А и В так, что каждое число a класса А меньше любого числа b класса В, то либо в классе А есть наибольшее число, либо в классе В есть наименьшее число (аксиома непрерывности Дедекинда).

В топологии, являющейся не чем иным, как геометрией непрерывности, свойства непрерывности пространства или любого множества формулируются при помощи понятия предельной точки. Основное понятие связности множества, лежащего в топологическом пространстве (или всего пространства), определяется так: множество М называется связным, если при любом разбиении его на два непересекающихся непустых подмножества А и В найдется хотя бы одна точка, принадлежащая одному из них и предельная для другого.

Числовая ось распространяется от нуля в обе стороны до минус и плюс бесконечности. Она состоит из целых чисел, промежутки между которыми занимают числа дробные, рациональные и иррациональные. Как бы далеко мы не углублялись в любую точку числовой оси — она непрерывна. Нет на ней таких двух чисел, которые можно было бы разделить дискретным промежутком. Все эти мудрствования кажутся весьма далекими от сложных реалий жизни, но это не совсем так. Исследование проблем континуума позволило создать теорию бесконечно малых величин, на основе которой было создано

такое могучее оружие современной науки, как дифференциальное и интегральное исчисление. Этот рывок в математике позволил подвести математическую базу под многие физические теории и сделал их предикативными, т. е. позволяющими на основе расчетов предсказывать результат физического явления или процесса и сравнивать его с экспериментом. Предположение, что физическое явление или процесс можно смоделировать, а затем описать системой дифференциальных уравнений, пусть и очень сложной — исключительно привлекательно. Оказалось, однако, что сложность окружающего мира приводит к необходимости его упрощать, чтобы описать системой уравнений.

Что же касается вопроса о дискретности энергии и тесно связанного с энергией понятия поля или волновой структуры, тут ситуация оказалась довольно неоднозначной. С точки зрения квантовой механики в микромире энергия квантована, и хотя свободный электрон, движущийся в вакууме, может иметь любую энергию, в структуре атома его энергия тоже строго квантована. Волновые структуры могут проявлять корпускулярные свойства, а элементарные частицы — волновые, как это предписывает им принцип волнового дуализма де Бройля. Таким вот образом разрешился вековой спор о том, что такое свет — волна или частица. К сожалению, принцип волнового дуализма оставляет открытым вопрос о дискретности или континуумности нашего мира.

В 1917 г. австрийский физик Пауль Эренфест, решая уравнение Пуассона для потенциала электромагнитных сил в n -мерном пространстве, получил обобщение закона Кулона в виде $F \sim r^{1-n}$, так что в трехмерном пространстве, при $n = 3$, силы взаимодействуют обратно пропорционально квадрату расстояния. Оказалось, что только при $n = 3$ возможно как устойчивое, финитное (без ухода на бесконечность), так и инфинитное движение, т. е. трехмерность обладает определенными преимуществами перед другими вариантами размерности. При $n < 3$ не могут возникать сложные структуры, а при $n > 3$ не могут существовать устойчивые атомы и планетные системы [2]. Поскольку многомерность нашего мира уже никаким сомнениям не подвергается и слишком продвинутые исследователи полагают, что он как минимум восьмимерен, а может, имеет и 26 измерений, крайне интересно понять, что существует в простеньком четырехмерном мире, если атомы в нем неустойчивы, не говоря уже о планетных системах. Почему-то дискутировать по этому вопросу совершенно не принято.

Кривизну трехмерного пространства можно определять, не выходя за его пределы. Измерения показывают, что кривизна нашего пространства не нулевая, однако мала и неоднородна, будучи зависящей от плотности вещества и энергии (и, надо ожидать, информации). Обратим внимание на то, что через кривизну создается представление о дополнительных измерениях и совершается выход в расширенное пространство. Таким образом, прямая, получая кривизну, сворачивается в окружность и тем самым обретает двумерность. Плоскость становится сферой в трехмерном пространстве, а наше пространство через кривизну сворачивается, следовательно, в сферу четырехмерного мира. Пытаясь выглянуть таким путем в четвертое измерение, не следует забывать, что там изменятся законы физики, зависящие от размерности пространства, и организм рискует разрушиться. Вспоминая нашу

дилемму «дискретность–непрерывность», можно отметить, что понятие размерности пространства употреблялось пока сугубо дискретно ($n = 1, 2, 3, \dots$) в силу его определения. Но существуют объекты, для установления размерности которых такого определения недостаточно.

Например, плоская спираль, будучи одномерной, по мере закручивания к точке сгущения становится все более похожей на двумерный объект. Имеется немало и природных объектов, размерность которых не выражается целым числом. Хорошо известна проблема измерения длины береговой линии, где результат оказывается зависящим от длины линейки: чем короче линейка, тем длиннее эта извилистая линия [2].

3.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИИ И ФРАКТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ

Примерно до середины прошлого века физика стремилась к идеализации окружающего мира, который был разнообразен и многолик, один объект этого мира, будучи даже очень похож на другой, все равно от него отличался, и чем глубже мы их изучали, тем больше различий обнаруживалось. С целью приведения удобных для расчета представлений об идеальном физическом объекте ученые пытались строить модели объектов реального мира из простых геометрических фигур: прямых линий, правильных окружностей, кубов, параллелепипедов, сфер и многогранников. Историческими объектами геометрического анализа служили 5 многогранников Платона, 13 многогранников Архимеда, 4 многогранника Кеплера–Пуансо. Классическая кристаллография имела дело исключительно с идеализированными формами, в которые пыталась встроить все разнообразие окружающего мира, начиная с 1830 г., когда И. Гессель вывел 32 кристаллографических класса, содержащих элементы симметрии порядка 1, 2, 3, 4, 6, описывающие все возможные формы кристаллических тел в виде многогранников. Традиционные методы геометрии, широко используемые в естественных науках, в том числе в материаловедении и механике деформируемых тел, основаны на приближенной аппроксимации структуры исследуемого объекта геометрическими фигурами, например линиями, отрезками, плоскостями, многоугольниками, многогранниками, сферами.

При этом внутренняя структура исследуемого объекта, как правило, игнорируется, а процессы образования структур и их взаимодействие между собой и с внешней средой характеризуются усредненными, интегральными параметрами. Это приводит к утрате значительной части информации о свойствах и поведении исследуемых систем, которые, в сущности, заменяются более или менее адекватными моделями, причем скорее менее, чем более. В некоторых случаях такую замену с натяжкой можно считать оправданной, но известны ситуации, когда использование топологически неэквивалентных моделей принципиально недопустимо.

При изучении достаточно массивных образцов с таким подходом можно было если не согласиться, то смириться. Переход к нанотехнологии и уход в проблемы наномира заставил искать новые геометрические и физические подходы. В 1975 г. бельгийский математик Бенуа Мандельброт ввел понятие фрак-

тала и фрактальной геометрии для описания реальных объектов и математических абстракций. Название «фрактал» Мандельброт произвел от латинского «*fractus*», что означает дробный, ломаный, нерегулярный, фрагментарный, рекурсивный, создающий фрагменты неправильной формы, и определил как структуру, состоящую из частей, которые в каком-либо смысле подобны целой структуре. Определение это оказалось чрезвычайно широким, поскольку под него попадают практически все объекты реального мира. Любая попытка как-либо уточнить это определение приводит к его неоправданному сужению. В другой, тоже авторской трактовке, фрактал — это самоподобная структура, чье изображение не зависит от масштаба. Это рекурсивная модель, каждая часть которой повторяет в своем развитии развитие всей модели в целом. Фрактал, инвариантный при обычном геометрическом преобразовании, называется самоподобным. Основной термин «фрактал» подразумевает неупорядоченность и относится к структурам ярко выраженной иррегулярности, тогда как определение «масштабно-инвариантный» означает наличие некоторого порядка, хотя в окружающем мире нет ничего строго однородного или строго масштабно-инвариантного.

Таким образом, Мандельброт постулировал, что фрактальная структура обладает иерархичностью и масштабной инвариантностью (скейлингом), а одним из важнейших свойств фрактала является свойство самоподобия, т. е. вид фрактальной структуры не меняется в любом пространственном масштабе. Это означает сохранение принципа подобия при различных уровнях рассмотрения структуры — в идеале от атомного силового микроскопа до наблюдений из кабины космического корабля. Вырезав небольшую часть из структуры, имеющей свойства фрактальности, мы можем рассмотреть ее в некотором увеличении и обнаружить, что она подобна всей структуре в целом. Вырезав еще более мелкую часть из уже вырезанной части и увеличив ее, мы опять же с немалым удивлением обнаружим, что и она подобна первоначальной структуре. Подчеркиваем, не идеально идентична, а подобна.

Если рассматривать идеальную фрактальную структуру, такую операцию мы можем проделывать до бесконечности, и даже самые микроскопические частички будут подобны структуре в целом. Поскольку теоретики, а особенно математики, редко применяют такие понятия, как предел делимости материи, элементарная частица и прочее, такая точка зрения имеет право на жизнь. Природные же и техногенные фракталы имеют четко ограниченный интервал масштабов, в которых сохраняется принцип фрактальности и в которых они проявляют свою фрактальную природу. В реальности любой фрактал имеет некоторый минимальный и максимальный масштаб длины, при меньших или больших значениях этой длины самоподобие пропадает или нарушается. Когда в форме фрактала появляются элементы случайности, говорят о «случайных фракталах». Говорить о самоподобии в этих случаях можно, но только в статистическом смысле, т. е. когда нельзя говорить о точных копиях, а только о совпадении статистических характеристик (когда проводится усреднение по всем статистически независимым реализациям объекта).

Наиболее осмысленное и емкое определение фрактала дано П. В. Короленко: «Фракталами называются геометрические объекты: линии, поверхности, пространственные тела, имеющие сильно изрезанную форму и обладающие свойством самоподобия. Самоподобие как основная характеристика фрактала

означает, что он более или менее единообразно устроен в широком диапазоне масштабов. При увеличении маленькие фрагменты фрактала получаются очень похожими на большие». Это предопределяет масштабную инвариантность (скейлинг) основных геометрических особенностей фрактального объекта, их неизменность при изменении масштаба [3].

Основу фрактальной геометрии составляет так называемая аффинная геометрия. Она использует понятие аффинного (линейного) пространства и оперирует его свойствами. Множество R элементов $x, y, z \dots$ называется линейным (аффинным) пространством, если:

1) каждым двум элементам x и y поставлен в соответствие элемент z , называемый суммой элементов x и y и обозначаемый как $x + y$;

2) каждому элементу x и каждому числу λ из некоторого поля поставлен в соответствие элемент λx , называемый произведением числа λ и элемента x .

Аффинная геометрия задает только соотношения между объектами аффинного пространства и служит математической базой для описания фракталов. Мандельброт ввел также понятие размерности фрактальных объектов (D). Пусть мы имеем дело с круговым или со сферическим объектом массой M и радиусом R . Справедливо соотношение $M \sim R^E$, где E — размерность (число координат) пространства. Для радиуса (евклидова размерность 1) масса пропорциональна его длине, для круга (евклидова размерность 2) масса пропорциональна площади круга (πR^2), для сферы (евклидова размерность 3) масса пропорциональна объему сферы ($\sim R^3$). А вот для фрактальных объектов справедливо соотношение $M \sim R^D$, где D — фрактальная размерность, не совпадающая с пространственной евклидовой размерностью. Отсюда можно сделать вывод, что фрактальная геометрия описывает объекты с дробными размерностями. Как это можно понять и как это выглядит на практике, рассмотрим чуть позже.

Все сказанное выше свойственно только для геометрических фракталов. На практике в реальных физических системах фрактальная размерность D выполняется не для любых масштабов длины, а ограничивается верхними и нижними пределами фрактальных объектов, которые являются не самоподобными. Вводят понятие локальной и глобальной фрактальной размерности. Глобальная размерность оценивает рост числа объектов бесконечно малого диаметра, необходимых для того, чтобы покрыть данную форму, и изменяется от размерности гладкого объекта до размерности пространства. Ее также называют размерностью Хаусдорфа–Безиковича. Локальная размерность — размерность, характеризующая «квазиобъем» этого объекта с учетом протяженности соприкосновения общих элементов его форм и изменяющаяся от размерности гладкого объекта до бесконечности. Еще одно название — мера Хаусдорфа. Для наглядности построим один из фрактальных геометрических объектов (кривая Коха) и найдем его размерность.

Возьмем отрезок прямой единичной длины, назовем его инициатором (K_0 — рис. 3.1а) и разделим на три равные части. Теперь среднюю часть удалим и заменим ее двумя такими же отрезками, равными $1/3$ от первоначального (K_1) и соединенными друг с другом, и оставшимися отрезками, получив таким образом второе приближение — ломаную линию, составленную из четырех отрезков

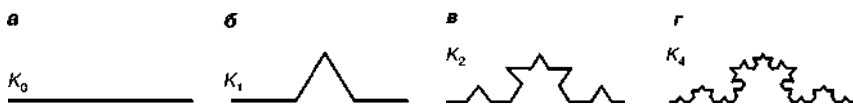


Рис. 3.1
Алгоритм построения кривой Коха

равной длины, и назовем ее генератором (рис. 3.1б). Далее каждый прямой отрезок получившейся ломаной линии будем преобразовывать согласно этому алгоритму. Будем повторять эту операцию до бесконечности, поскольку в математике нет понятия предела делимости материи. Каждый раз мы делим отрезок на 3 части, среднюю выбрасываем и добавляем ломаную линию, в результате чего первоначально прямой инициатор постепенно превращается во все более длинную изогнутую ломаную линию, как это показано на рис. 3.1а–г.

Поскольку на каждом шаге каждый отрезок разбивался на три части (а мог бы и на четыре и более — все зависит от алгоритма построения и генератора), в итоге получаем фигуру, названную Мандельбротом «триадный терагон Коха» (от *греч.* терос — чудовище, странное создание), длина стороны которого ε при каждом шаге уменьшается, стремясь в пределе к бесконечно малой величине, но число таких сторон адекватно увеличивается, стремясь к бесконечности. При этом при каждом шаге длина кривой Коха $L(\varepsilon)$ увеличивается на треть и при бесконечном числе шагов длина линии бесконечна. На первом шаге алгоритма длина отрезка ε составляет $1/3$ от первоначальной. Тогда длина кривой Коха вычисляется просто:

$$L = 4 \cdot 1/3 = 4/3 = 1,33. \quad (3.1)$$

На втором шаге алгоритма длина элементарного отрезка $\varepsilon = 1/9$, соответственно, длина кривой:

$$L = 16 \cdot 1/9 = 16/9 = 1,777. \quad (3.2)$$

На третьем шаге алгоритма $\varepsilon = 1/27$ и длина кривой:

$$L = 64 \cdot 1/27 = 64/27 = 2,370370. \quad (3.3)$$

Процесс этот можно продолжить до бесконечности, заметив, что с увеличением числа шагов n длина элементарного отрезка ε стремится к 0, а длина кривой L стремится к бесконечности:

$$L = (4/3)^n; \quad \varepsilon = (1/3)^n, \quad (3.4)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ и из этих выражений получаем: $n = (1/\ln 3) \cdot \ln(1/\varepsilon)$. Подставляя n , получим

$$L = \exp[n \cdot \ln(4/3)] = \exp[(\ln(4/3)/\ln 3) \cdot \ln(1/\varepsilon)]. \quad (3.5)$$

Обозначив $D = \ln 4/\ln 3$, получаем

$$L(\varepsilon) = \varepsilon^{1-D}. \quad (3.6)$$

Из последнего соотношения видно, что постоянным показателем остается только величина D , поскольку она не зависит от масштаба измерения и является

характеристикой кривой Коха. Она называется фрактальной размерностью, а сама кривая Коха представляет собой математический объект, описываемый с помощью так называемого математического множества. С геометрической точки зрения фрактальная размерность является показателем того, насколько плотно этот объект (линия, математическое множество) заполняет плоскость или пространство. Аналогичным образом можно рассчитать фрактальную размерность других регулярных фракталов, например, плоского регулярного фрактала — салфетки Серпинского и множества других.

Логарифмируя, получим $D = \ln(4)/\ln(3) = 1,2618$. Получается, что фрактальная размерность кривой Коха больше, чем у линии, но меньше, чем у плоскости. На самом деле мы имеем дело с особым физическим (или математическим) объектом, относящимся к классу множеств. В зависимости от того, как мы его измеряем, он несколько меняет свои параметры, а возможно, и свойства. Это уже не линия, но еще и не полноценная плоскость. Кривую Коха можно растянуть в прямую линию, поэтому ее топологическая размерность равна единице. Фрактальная размерность, равная 1,2618, больше топологической, что и говорит о том, что кривая является структурой, отличной от линии, но еще не ставшей плоскостью. Идеально гладкий лист бумаги есть символ плоскости, его топологическая евклидова размерность равна 2, и фрактальная с ней совпадает. Хорошо помятый лист бумаги уже представляет собой фрактал, площадь которого зависит от того, как мы его измеряем, хотя до акта помятости никаких сомнений не возникало и измерить эту площадь мы могли легко и без проблем. Перевод объекта в иные рамки изменил его свойства. Интересный вопрос о фрактальной размерности тонкой мятой вуали, изготовленной из очень тонких нитей.

Другим математическим фракталом, имеющим аналоги как в нанотехнологии, так и в космогонии, является канторова пыль. Инициатором является единичный отрезок прямой линии. Первый этап построения состоит в разделении интервала на три части и удаления открытой средней части. Затем удаляются средние трети у каждого из $N = 2$ оставшихся отрезков. И так до бесконечности. Образовавшееся множество остатков S определяется как двоичное, поскольку $N = 2$, и называется канторовым дисконтинуумом, но Мандельброт предложил называть его канторовой пылью.

В общем случае количество частей, называемое основанием, обозначается буквой b , причем отношение между N -й частью множества и всем множеством определяется коэффициентом подобия $r = 1/b$. Множество, полученное в результате этих несложных манипуляций, самоподобно, а его размерность определится как

$$D = \ln N / \ln(1/r) = \ln 2 / \ln 3 \approx 0,6309. \quad (3.7)$$

Изменяя алгоритм построения (можно делить на 5 частей и удалять четные и т. п.), можно получать и другие значения фрактальной размерности, лежащие в интервале 0–1. С топологической же точки зрения все канторовы множества имеют размерность 0, так как по определению любая точка канторова множества отделена от любой другой, причем для ее отделения ничего не надо удалять. С этой точки зрения нет никакой разницы между дисконти-

нуумом S и конечным множеством точек. Однако, взяв один и тот же инициатор и применяя разные генераторы (разделяя инициатор на разное количество частей), мы каждый раз в итоге получим бесконечности, но *разные*.

Каждая из этих бесконечностей будет характеризоваться своей фрактальной размерностью. Мы впервые получаем мощный инструмент для анализа разных бесконечностей с помощью фрактальной размерности.

Интервал самоподобия различных природных объектов может содержать масштабы от долей микрометра при рассмотрении структуры пористых горных пород и сплавов металлов до десятков километров при рассмотрении рельефа местности и формы облаков.

В качестве примеров естественных (природных) фракталов можно привести деревья, облака, реку и разветвленную сеть ее притоков, систему кровообращения человека, «морозные» узоры на стекле и т. д. Самоподобие предполагает, что копирование и масштабирование некоторого «эталонного» образа позволяет природе легко создавать сложную многомасштабную структуру. Если совершенно разные, но схожие между собой объекты характеризуются одной фрактальной размерностью, то мы вправе предположить, что они обладают и сходными свойствами в каком-то ограниченном масштабе. Поэтому, изучая свойства доступного фрактального объекта, мы можем прогнозировать свойства другого фрактального объекта, нам не доступного, но имеющего такую же фрактальную размерность — например, звездную систему.

На рис. 3.2а–м приведены примеры различных фрактальных объектов, математических (см. рис. 3.2а–в), природных (рис. 3.2д, ж, и–м) и техногенных (рис. 3.2г, е). Поражает подобие структур, имеющих совершенно разные масштабы измерения: структура наноразмерной пленки и поверхность астероида, образец соединительной ткани человека (коллаген) и рельеф пустыни, срез микросферолита и срез дерева. Это наводит на мысль, что природа живет по одним общим законам, понять которые поможет фрактальная геометрия и фрактальная физика.

Еще одним важным свойством фракталов является их иерархичность, т. е. способность повторяться в разных масштабах пространства и времени. Однако существует четкий, но не всеми признанный критерий принадлежности объекта к фракталам — объект нельзя считать фрактальным, если он не обладает свойством самоподобия, но можно — если он не иерархичен.

Математические фракталы обладают удивительной и неповторимой красотой. Сейчас известно громадное количество алгоритмов их построения и использование самых разных инициаторов и генераторов.

Считается, что фрактальные системы в большинстве своем являются неупорядоченными, с особыми структурными свойствами, и их макроскопические свойства весьма слабо изучены. В настоящее время принято различать такие элементы фрактальных структур, как фрактальный кластер и фрактальный агрегат. Под кластером вообще и фрактальным кластером в частности принято подразумевать конгломерат частиц, состоящий из определенного, фиксированного для каждого материала числа атомов, называемого магическим числом, уход за рамки которого изменяет какие-либо физические свойства кластера.

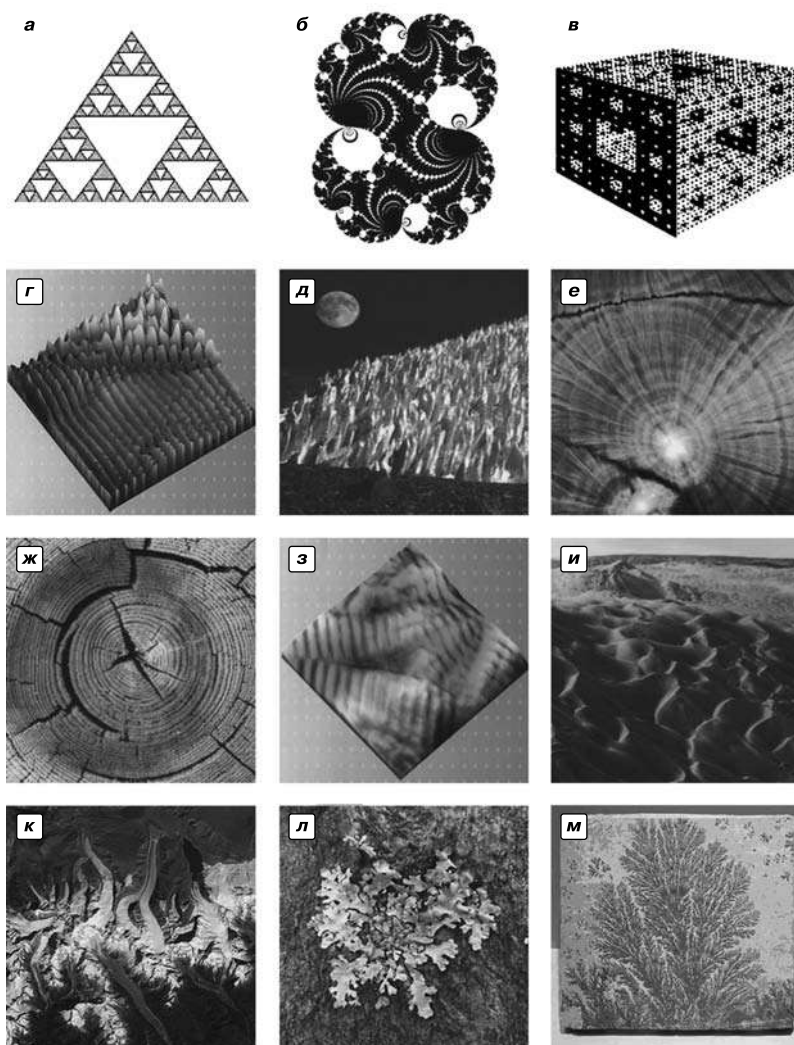


Рис. 3.2
Примеры различных фрактальных объектов:

а — салфетка Серпинского; *б* — дракон Пеано; *в* — губка Менгера; *г* — структура пленки CdHgTe, скан 1,8×1,8 мкм; *д* — поверхность астероида; *е* — коллаген на Ta подложке, скан 50×50 нм, 70×70 мкм; *ж* — срез дерева; *з* — коллаген; *и* — пустыня; *к* — ледник в Бутане; *л* — мох; *м* — окаменелость.

Хотя более привычным является определение кластера как устойчивого образования из некоторого числа атомов, обладающего определенными физическими свойствами. Фрактальный агрегат каждого вещества формируется при определенных физических условиях, которые до конца не понятны. Тем не менее то, что уже известно, дает возможность использовать законы образования фрактальных агрегатов для создания материалов с необычными физическими свойствами.

Так, можно создавать материалы, способные поглощать электромагнитное излучение в достаточно широком диапазоне длин волн, новые красители, жидкокристаллические системы, мезофазные наноструктуры, твердые вещества с пористостью до 95% и новые технологии борьбы с накипью в паровых котлах и энергетических установках, и, конечно же, новые образцы оружия, гораздо более эффективные [4].

Реальные физические структуры — как природные, так и техногенные, могут являться (а чаще всего и являются) суммой или разностью множеств с различной фрактальной и топологической размерностью. Причем ни одно из этих множеств нельзя исключить из рассмотрения без потери информации об объекте, даже если они пренебрежимо малы как во фрактальном, так и в топологическом смысле. Таковую совокупность множеств принято называть неоднородным фракталом.

Много вещей вокруг нас выглядят похоже вне зависимости от степени их увеличения. Многообразие природы поражает, но подобие можно находить в ветвях деревьев, горах, облаках, реках и фактически повсюду в окружающей среде. Подобны друг другу и абсолютно различные объекты — капиллярная система человека и дельта реки, структура холма и структура фрактальной наноразмерной пленки, структура Галактики и структура колонии бактерий.

Работа Мандельброта не являлась причудой теоретика, а была связана с реальной, насущной задачей, получившей название «Определение длины береговой линии». На самом деле проблема была в том, что длина государственной границы между двумя государствами оказывается разной для одного и для другого государства. Для Испании — Португалии и Бельгии — Нидерландов эта разница, согласно официальным сведениям, опубликованным в справочниках, может достигать до 20%. Их жители говорят практически на одних и тех же языках, но по разные стороны одной границы ее длина разная. Как такое может быть?

Для начала рассмотрим более простую задачу об определении длины береговой границы озера. Если радиус озера представить величиной R , то периметр озера равен $2\pi R$, а площадь поверхности этого озера S равна πR^2 . Проведем измерение периметра этого озера. Интуитивно кажется ясным, что длина береговой линии озера L не должна зависеть от того, какой линейкой мы ее измеряем. Однако, как ни странно, это совершенно не так. Возьмем 100-метровую линейку и проведем измерение таким образом, чтобы концы линейки были на границе раздела вода–суша. Полная длина ломаной линии — это периметр озера. Затем возьмем 10-метровую линейку и с ее помощью измерим периметр озера. В этом случае он будет большим и будет лежать вне предыдущего. Если же измерить периметр озера метровой линейкой, то он увеличится еще больше, и так далее. С каждым увеличением точности метрологического инструмента величина, казалось бы, неизменной береговой линии будет увеличиваться. На определенном этапе в нее начнут вписывать прибрежные скалы, валуны и камни, потом — песчинки и более мелкие частицы. Таким образом, получается, что периметр озера, как и любой замкнутой структуры, зависит от масштаба измерения. По мере того как длина линейки (масштаб измерения) уменьшается, длина ломаной линии возрастает как $L = I(R/I)^D$, где I — величина используемого масштаба. Параметр D является фрактальной размерностью береговой линии.

Береговая линия озера является множеством, занимающим промежуточное положение между обычной линией ($D = 1$) и поверхностью ($D = 2$), причем величина $1 < D < 2$ тем больше, чем более изрезанным и неоднородным является берег. Складывается парадоксальная ситуация, когда объект конечной площади ограничен периметром бесконечной длины — но такова реальность фрактальных структур. Совершенно аналогичная ситуация при определении государственной границы. Разные страны измеряли ее разным масштабом измерения.

Отсюда следует вывод, что все границы между государствами, береговые линии, границы облаков и пр. — суть фрактальные объекты. С определенными, очень грубыми допущениями их можно аппроксимировать кривой Коха, но лучше заниматься измерением фрактальной размерности реальных физических объектов.

Еще более интересным является анализ реальных объектов, которые можно сопоставить с канторовой пылью. С одним из них каждый из нас хорошо знаком. Речь идет о системе кровообращения, которая состоит из двух подсистем — артериальной и венозной. Первая получает кислород от легких и доносит его и другие необходимые для жизнедеятельности клеток ингредиенты до каждой клетки, а вторая удаляет из этих клеток продукты метаболизма. Если этого не делать — клетка погибнет. Это значит, что в принципе является абсолютно необходимым, чтобы и артерия, и вена были расположены бесконечно близко от любой клетки или точки тела, — исключая, разумеется, точки, находящиеся внутри артерий или вен.

Мандельброт сформулировал это еще более странно: каждая точка ткани, не относящейся к системе кровообращения, должна лежать на границе между двумя кровеносными системами. При этом существует еще конструкторское ограничение, заключающееся в том, что кровь нужно экономить. Отсюда полный объем всех артерий и вен должен составлять лишь малый процент от объема тела, оставляя основную часть пространства костям, тканям и немножко мозгам. В результате всех этих требований и ограничений в человеческом организме вся кровь объемом около 5 литров в течение одной минуты полностью прокачивается сердцем через сеть капилляров общей длиной порядка 100 тыс. километров. С точки зрения классической физики и евклидовой геометрии, эти требования невыполнимы, однако мы, как ни странно, живем.

Искомая фигура должна быть топологически двумерной, так как она образует границу, общую для двух топологически трехмерных фигур, причем требуется, чтобы ее объем являлся одновременно не только пренебрежимо малым по сравнению с объемами фигур, которые она ограничивает, но и гораздо больше этих объемов.

Одно из достоинств фрактального подхода к анатомии заключается в том, что вышеуказанные требования прекрасно сочетаются друг с другом. Вены и артерии являются стандартными трехмерными областями, поскольку в них должны целиком уместиться сферы малого радиуса (кровяные шарики). С другой стороны, сосуды занимают очень небольшую долю от общего объема тела. Ткань — иное дело; в ней нет ни одного участка, сколь угодно малого, который не был бы пересечен и артерией, и веной. Ткань представляет собой фрактальную поверхность: ее топологическая размерность 3, а фрактальная размерность 2. В таком виде вышеприведенные критерии теряют всю свою экстравагантность, а система представляет собой одну из разновидностей канторова множества. Это реальный объект, но описываемый не в рамках привычных нам представлений, а в рамках фрактальной геометрии, в рамках математических множеств.

С помощью фрактальной физики легко объясним и такой парадокс, как эффект пылающего неба, заключающийся в том, что в случае бесконечной Вселенной в ней бесконечное количество звезд, и небо ночью должно просто пылать, поскольку в бесконечной Вселенной, куда бы мы ни направили свой взгляд, он рано или поздно наткнется на звезду. Соответственно, и свет этой звезды попадет на проекцию небесного свода. Небо днем и ночью должно не светиться, а просто пылать, поскольку количество излучаемого звездой света прямо пропорционально площади ее поверхности, количество света, достигающее наблюдателя, находящегося от звезды на расстоянии R , должно быть пропорционально $1/R^2$, но площадь видимой поверхности звезды также пропорциональна $1/R^2$. Таким образом, отношение количества света к видимому сферическому углу не зависит от R . Даже если распределение звезд во Вселенной не равномерно, то практически любое направление взгляда рано или поздно встретит какую-нибудь звезду.

Отсутствие пылающего неба объясняется очень просто. Если допустить, что Вселенная фрактальна и ее размерность $D < 2$ (а как показывают астрономические наблюдения, так оно и есть), то парадокс разрешается сам собой. В этом случае проекция Вселенной на небесный свод является фрактальным множеством той же размерности D , т. е. множеством нулевой площади. Даже если звезды имеют ненулевой радиус, большая часть направлений уходит в бесконечность, не встречая на своем пути ни одной звезды. Если смотреть вдоль этих направлений, то мы увидим только черноту ночного неба. Если за интервалом, в котором $D < 3$, следует интервал, в котором $D = 3$, то фон неба будет не строго черным, но чрезвычайно слабо освещенным. Это простое рассуждение является еще одним кирпичиком в здании теории фрактальной Вселенной, причем неважно, конечной или нет. Еще более экзотической является модель Вселенной Фурнье, но мы ее рассматривать не будем. В Интернете имеется достаточное количество материалов по ее построению и обсуждению.

Важным понятием фрактальной геометрии и фрактальной физики является перколяция. Бродбент и Хаммерсли (S. R. Broadbent, J. H. Hammersley) рассмотрели общую ситуацию, возникающую при случайном распространении жидкости через среду, когда абстрактные термины «жидкость» и «среда» могут быть интерпретированы в соответствии с физическим смыслом задачи. В обычных процессах диффузии случайность есть не что иное, как случайные блуждания частиц жидкости. Примером может служить нерегулярное тепловое движение молекул в жидкости. Другой пример случайности Хаммерсли назвал протеканием, или перколяционным процессом, поскольку жидкость в среде ведет себя, как вода в перколяторе (кофеварке). Аналогично ведет себя жидкость в любой пористой среде — песке, земле, горной породе и пр.

Диффундирующая частица в случае классического рассмотрения может достигать любой точки в среде. Иначе обстоит дело в случае перколяции. Наиболее характерной особенностью перколяционных процессов является существование порога протекания, ниже которого процесс распространения жидкости ограничен конечной областью среды.

Жизненно важным случаем является просачивание радиоактивных отходов в трещины и разломы горной породы, например после аварии на АЭС Фукусима. Вопрос заключается в том, останутся ли они локализованными в каком-то объеме или будут распространяться все дальше и дальше. И в этой задаче можно ожидать, что существует критический порог концентрации трещин. Величину порога протекания можно определить с помощью численного моделирования.

Аналогичной проблемой, имеющей огромный практический интерес, является распространение воды, вытесняющей нефть в пористых породах. Есть такой варварский способ увеличения нефтедобычи — когда вода закачивается в нефтяной пласт

и вытесняет нефть. В этом случае распространяющийся фронт жидкости (воды) может запереть нефть в некоторой области («ловушке»), что приведет к инвазивной перколяции, о чем подробно будет рассказано далее. Случайность, связанная с инвазией (вторжением) вытесняющей жидкости, зависит помимо прочего от динамики образования ловушек. Ловушки возникают в пористой нефтеносной среде при вытеснении нефти водой, нефть в этих ловушках капсулируется и уже никогда не может быть извлечена! При этом необратимые потери нефти могут достигать очень больших величин.

Идеи и понятия теории протекания применимы и к распространению взаимосвязи трещин и разломов в горных породах, и в материалах, используемых в технике. Во многих приложениях не существует резкого различия между перколяционными процессами и диффузией — они являются процессами массопереноса, но описываются совершенно по-разному. Важным случаем является диффузия от источника. Возникающий фронт диффузии имеет геометрическую структуру, тесно связанную с фрактальной геометрией протекания.

Для описания фрактальных структур, встречающихся в микро- и наномасштабах, широко используют понятие «кластер». Это скопление близко расположенных, тесно связанных друг с другом частиц любой природы (атомов, молекул, ионов, ультрадисперсных и наночастиц) общим количеством 2–100 частиц. В последнее время термин «кластер» распространяется и на системы, состоящие из большого числа связанных макроскопических частиц. Введено также понятие фрактального кластера, под которым понимают структуру, образующуюся в результате ассоциации частиц при условии диффузионного характера их движения. Основной чертой фрактального кластера является то, что средняя плотность частиц в нем $\rho(r)$ падает по мере удаления от образующего центра по закону

$$\rho(r) = \text{const}/ra, \quad (3.8)$$

где r — расстояние от центра.

Связь между размером кластера и числом частиц N (или массой фрактала) можно представить в виде:

$$N \sim R^D, \quad (3.9)$$

где R — расстояние от центра кластера; a — размер частицы; $D = d - a$ — фрактальная размерность кластера; d — размерность объемлющего пространства.

В другом виде это же соотношение можно представить следующим образом:

$$N = \rho(R/R_0)^D, \quad (3.10)$$

где R_0 — размер частицы или мономера (все частицы полагаются равными по размеру); ρ — плотность массы, учитывает тип упаковки и плотность кластера.

Размерность кластера D не зависит ни от его формы, ни от типа упаковки в нем частиц. Она лишь служит количественной характеристикой того, как кластер заполняет занимаемое им пространство. Поскольку фрактальная система обладает свойством самоподобия, его можно сформулировать следующим образом: если в окрестности точки, занятой кластером, выделить область относительно небольшого объема, попадающие в него участки кластера будут по-

добны в физическом смысле. Таким образом, фрактальный кластер, построенный по случайному закону, имеет внутренний порядок, а свойство самоподобия следует понимать статистически.

Фрактальная размерность кластера служит количественной характеристикой того, как кластер заполняет занимаемое им пространство. Надо отчетливо понимать, что если кластер пористый или случайный, то это отнюдь не означает, что он фрактальный. Фрактальный кластер в большинстве случаев отличается тем свойством, что с ростом размеров его плотность убывает по закону, описываемому показателем степени в соотношении число частиц — радиус. Типичным примером фрактального кластера является хорошо знакомая всем снежинка. Все снежинки самоподобны, но по утверждениям гляциологов на свете нет двух абсолютно одинаковых и идентичных снежинок.

Фрактальная размерность кластера в принципе не описывает его форму, однако существуют другие характерные особенности кластера, которые также допускают его количественное описание. К их числу относится разветвленность кластера, являющаяся мерой числа связей, которые нужно перерезать, чтобы изолировать произвольно большую часть кластера. Необходимо, однако, помнить, что фрактальные кластеры одной размерности могут иметь несовпадающие другие характеристики, такие как разветвленность. Типичная форма фрактального кластера приведена на рис. 3.3а, б.

Процесс взаимодействия кластера с электромагнитным излучением имеет свою специфику. Сечение рассеяния излучения на кластере, деленное на число частиц в нем, может сильно превышать сечение рассеяния излучения на отдельной частице. Сечение рассеяния излучения на кластере, отнесенное к отдельной частице кластера, зависит от размера кластера и его фрактальной размерности. Сечение поглощения нерезонансного излучения кластером является суммой сечений поглощения для отдельных частиц.

В силу интерференционных явлений фрактальный кластер может быть эффективным поглотителем излучения для длин волн, сравнимых с его размерами. Этот факт используется при нанесении покрытий на приемники инфракрасного излучения. Покрытия изготавливаются путем испарения металла и осаждения его на поверхность. Осаждение имеет место в форме частиц, и эти частицы образуют фрактальный кластер на поверхности. Такие покрытия сильно поглощают в далекой инфракрасной области спектра. Весьма интересным представляется получение фрактальных кластеров, сильно поглощающих радиоволны, особенно в диапазоне действия радиолокационных станций.

Наиболее интересные оптические свойства фрактальных кластеров могут быть связаны с нелинейными оптическими процессами. Фрактальный кластер является набором случайно расположенных самостоятельных элементов, причем корреляции в конфигурации этих элементов определяют взаимодействие системы с фотонами. Поскольку конфигурация частиц в кластере не меняется в процессе взаимодействия с фотонами, корреляция в их расположении

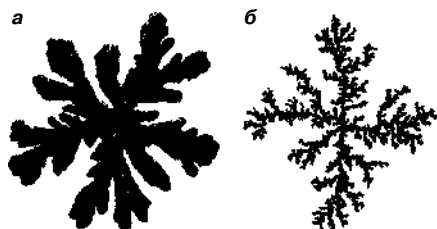


Рис. 3.3
Фрактальные кластеры

проявляется тем сильнее, чем больше фотонов участвует в элементарном акте излучательного процесса. По этой причине нелинейные эффекты при взаимодействии излучения с фрактальными кластерами будут существенно сильнее, чем с газовыми или конденсированными средами.

С пористыми структурами также связано несколько странноватое для нашего восприятия понятие вязких пальцев. Проблема их образования в пористых средах имеет первостепенное значение для добычи нефти. Она также представляет интерес для гидродинамики и физики пористых сред. Это явление связано с неустойчивостью фронта вытеснения в пористых средах, где сильно-вязкая жидкость (например, нефть) вытесняется слабовязкой жидкостью (водой). При контакте двух подобных разнородных жидкостей поверхность их раздела для двумерной задачи в случае покоя определяется действием капиллярных сил, и между двумя жидкостями существует разность давлений, определяемая как

$$(p_1 - p_2) = \sigma \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right), \quad (3.11)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе раздела между двумя жидкостями, а два главных радиуса R_x и R_y описывают границу раздела жидкостей локально, как это показано на рис. 3.4, где нижняя жидкость, обозначим ее индексом «1», вытесняет верхнюю жидкость — индекс «2». Жидкости расположены между двумя пластинами, имитирующими пористую структуру, на расстоянии b друг от друга.

Условимся считать радиусы кривизны положительными, если их центр находится в жидкости 1. Радиус кривизны R_y определяется углом смачивания θ , описывающим, как именно граница раздела двух жидкостей соприкасается с пластинами, которые задают геометрию ячейки. Обычно $R_y \sim b/2$, и, кроме того, мы будем предполагать, что $R_x \gg R_y$. Если жидкости находятся в покое и жидкость 2 смачивающая, то $p_1 > p_2$.

Будем инжектировать жидкость 1 с постоянной скоростью U в точке $z = -\infty$ и отводить жидкость 2 с такой же постоянной скоростью в точке $z = \infty$. Граница раздела между двумя жидкостями в этом случае будет двигаться с постоянной скоростью U вдоль оси z . Но если вязкость вытесняющей жидкости меньше вязкости вытесняемой жидкости, то граница раздела двух жидкостей оказывается неустойчивой. Саффмэн и Тейлор (P. G. Saffman, G. I. Taylor), описывая свои наблюдения такого рода неустойчивостей при вытеснении нефти водой в пористой среде, предложили термин «образование вязких пальцев».

Физика процесса образования вязких пальцев определяется динамикой движения границы. Вследствие ее неустойчивости некоторые локальные области начнут двигаться быстрее, образуя пальцы.

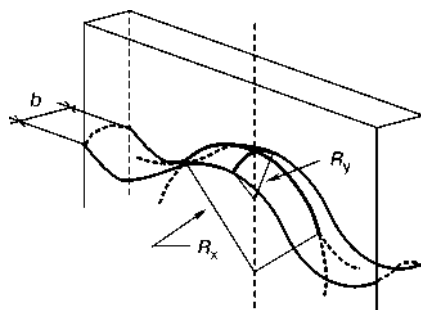


Рис. 3.4
Геометрия поверхности раздела
жидкость–жидкость

Предполагается также, что палец выступает в ту сторону, куда движется фронт вытеснения, опережая остальную его часть. Следовательно, наибольший градиент давления в сильновязкой жидкости образуется на конце пальца и его можно определить соответствующими формулами. Этот большой градиент индуцирует максимальную скорость течения жидкости непосредственно перед самым длинным пальцем, который растет быстрее, чем фронт в среднем, а такая ситуация, как нетрудно видеть, неустойчива. Как только этот самый большой палец достигнет определенных размеров, весь процесс повторяется на его границе, в результате чего образуется ветвистая структура.

Саффмэн и Тейлор исследовали образование вязких пальцев на примерах вытеснения глицерина воздухом. Начальная граница раздела имела мелкие нерегулярности, как это показано на рис. 3.5а. Поскольку давление воздуха одинаково, эти нерегулярности начинают развиваться на средней стадии, как это показано на рис. 3.5б. На поздней стадии более длинные пальцы тормозят рост соседей — рис. 3.5в. К настоящему моменту теория развития вязких пальцев достаточно изучена и нашла применение для объяснения многих физических процессов, в частности пробоев диэлектриков, дендритного роста, процессов в пористых структурах и нефтяных скважинах.

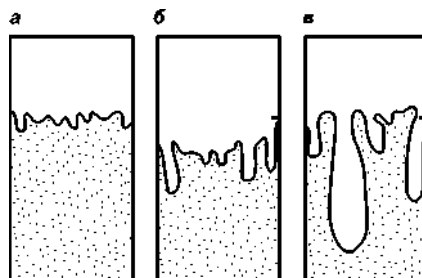


Рис. 3.5
Образование вязких пальцев
в вертикальной ячейке

3.3. РЕАЛЬНЫЕ ФРАКТАЛЫ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

Фрактальные структуры встречаются в природе повсеместно. Фрактальны пористые минералы и горные породы; расположение ветвей, узоры листьев, капиллярная система растений; кровеносная, нервная, лимфатическая и другие системы в организмах животных и человека; реки, облака, линия морского побережья, горный рельеф и многое другое. Мало того, фрактальны практически все поверхности твердых тел. В последнее время появляются теории фрактального строения и принципов развития Вселенной, физического вакуума и пр. При этом предполагается, что объекты, имеющие одинаковую или близкую фрактальную размерность, обладают и сходными свойствами. Возникает естественный вопрос: как рассчитать фрактальную размерность реальных природных объектов или субъектов?

К настоящему времени разработано довольно много методов измерения фрактальной размерности, которые можно разделить на геометрические (метод островов среза, анализ профилей, метод вертикальных сечений, метод подсчета числа ячеек и пр.) и физические, связанные с использованием на первой ступени сложной физической аппаратуры (ртутная порометрия, растровая

электронная и просвечивающая электронная микроскопии, атомно-силовая микроскопия, вторичная электронная эмиссия, малоугловое рассеяние электронов и нейтронов и т. д.). Получаемая с помощью физических методов информация о характеристиках объекта носит косвенный характер и требует дополнительной обработки и осмысления, поэтому физические методы особой популярностью не пользуются.

Геометрические методы можно условно разбить на два направления. Первое направление занимается непосредственным измерением фрактальной размерности собственно самой фрактальной структуры. Второе направление моделирует реальную фрактальную структуру с помощью известных математических структур или регулярных фракталов, фрактальная размерность которых уже известна, и приписывает изучаемой фрактальной структуре характеристики структуры-модели. Метод удобен, но недостаточно корректен.

Разработано множество модельных механизмов формирования фрактальных структур и кластеров. Это во многом связано с развитием и все более широким внедрением вычислительной техники. Проведено огромное количество численных экспериментов, в которых выявлялись закономерности фрактальной природы реальных объектов на основе модельных механизмов. Среди моделей агрегации следует выделить модель агрегации, ограниченной диффузией (DLA, или ОДА), модель ограниченной диффузией кластерной агрегации (DLCA, или ОДКА) и модель кластер-кластерной агрегации (ССА, или ККА).

Многие реальные физические процессы хорошо описываются ОДА-моделью. Это прежде всего электролиз, кристаллизация жидкости на подложке, осаждение частиц при напылении твердых аэрозолей, зарождение и рост фрактальных кластеров. В компьютерном моделировании ОДА-процесса на начальном этапе моделируемая область разбивается координатной сеткой на пиксели, в центре области устанавливается затравочное зерно, затем из удаленного источника на границе области поочередно выпускаются частицы, которые совершают броуновское движение и в конечном итоге прилипают к неподвижному зерну. После чего выпускается следующая частица. Таким образом происходит рост ОДА-кластера.

При помощи ККА-процесса моделируются гелеобразование и формирование связанно-дисперсных систем. В этом процессе нет затравочного зерна. Все частицы совершают случайные блуждания и образуют кластеры, которые продолжают диффундировать, формируя кластеры больших размеров. В пределе система может превратиться в один гигантский кластер.

Традиционные методы геометрии, широко используемые в естественных науках, в том числе в материаловедении и механике деформируемых тел, основаны на приближенной аппроксимации структуры исследуемого объекта геометрическими фигурами, например, линиями, отрезками, плоскостями, многоугольниками, многогранниками, сферами. При этом внутренняя структура исследуемого объекта обычно во внимание не принимается, а процессы образования структур и их взаимодействия между собой и с окружающей средой характеризуются интегральными термодинамическими параметрами. Это приводит к утрате значительной части информации о свойствах и поведении исследуемых систем, которые, в сущности, заменяются более или менее адек-

ватными моделями. В некоторых случаях такая замена вполне оправдана. В то же время известны ситуации, когда использование топологически неэквивалентных моделей принципиально недопустимо.

В металлических материалах и сплавах существуют ячеистые или зернистые микроструктуры, чаще всего нанокристаллические. Они могут принадлежать к фракталам, но не обязательно. В развитых фрактальных структурах, образовавшихся в условиях самоорганизации и действия различных физических процессов, возникает конкуренция нескольких центров за доминирование на плоскости или в объеме. В результате такого соперничества редко возникают простые границы между территориями. Чаще происходит взаимопроникновение структур и их конкуренция за самые незначительные участки территории, что приводит к деформации и искажению нормальной структуры границы. Пограничные области в большей или меньшей мере неоднородно и непредсказуемо зависят от условий, характеризующих изучаемый процесс.

Может возникнуть и большее число конкурентов, что особенно характерно для неоднородных фракталов и их структур. Может случиться, что один центр захватит всю локальную область и полностью на ней доминирует, но и в этом случае его доминирующее положение ограничено. Подобного рода границы могут быть описаны исключительно фрактальной геометрией. Инструментом для описания подобных объектов служат фрактальные множества. Расчет фрактальной размерности и других характеристик реальных объектов немислим без применения современной компьютерной техники и компьютерных технологий.

В зависимости от размера реального объекта (фрактального агрегата) его изображение можно получить фотографированием в обычном оптическом, электронном растровом или просвечивающем микроскопе, сканирующем туннельно-зондовом или атомно-силовом микроскопе (три основные ступени увеличения исследуемого объекта). Дальнейший анализ изображения для получения фрактальных характеристик сводится к тому, что поле изображения фотографии разбивается на конечное число элементов, в простейшем случае — квадратов или пикселей. Яркость изображения в пределах каждого элемента считается одинаковой. Минимальный размер изображения определяется разрешающей способностью аппаратуры, что, в свою очередь, определяет качество фрактального анализа.

Оптимальным является случай, когда размер элемента изображения соответствует размеру частицы ρ , из которых затем образуется фрактальный агрегат. Размер кадра или области сканирования должен приблизительно соответствовать размеру фрактального агрегата. Число дискретных элементов изображения должно быть достаточно большим, чтобы масштабную инвариантность можно было проверить в достаточно широком диапазоне размеров. Поэтому желательно производить анализ структуры на всех трех уровнях, от оптической микроскопии по всем ступеням ее возможностей и до атомно-силовой. В тех случаях, когда фрактальные свойства проявляются на масштабах, не превышающих 1 мкм, для измерений можно использовать излучение с короткими длинами волн (рентгеновское), или глубокий (вакуумный) ультрафиолет.

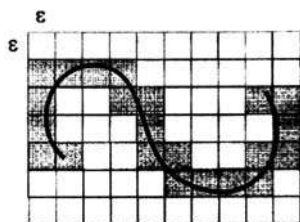


Рис. 3.6
Подсчет фрактальной
размерности кривой линии

Геометрический метод весьма эффективно используется для природных ломаных форм типа описания броуновского движения. Его использовали, чтобы вычислить размерности побережий, границ и облаков, микропористых структур и наноразмерных частиц.

Метод подобия и геометрический метод для вычисления фрактальной размерности требуют измерения размера. Самым простым способом является разбиение изображения объекта (микрофотографии или схемы границ) посредством координатной сетки на квадраты или пиксели, с размером стороны ε . Современная компьютерная техника позволяет это делать практически с любой точностью. Вместо нахождения точного размера фрактала производится подсчет числа клеток, которые не пусты, как это показано на рис. 3.6. Приравняем к этому числу переменную N — в нашем случае это 22 клетки при общем количестве, в котором располагается фигура, и 50 клеток соответственно. Размер пикселя по обеим осям ε одинаков. Вся площадь, занимаемая фигурой, будет равна $50\varepsilon^2$ ($5\varepsilon \cdot 10\varepsilon$, откуда $\varepsilon = \sqrt{50}$). Уменьшение клеток делает подсчет более точным, что равносильно увеличению. Фактически увеличение ε является равным $1/\varepsilon$. Тогда формулу для фрактальной размерности

$$D = \log N / \log \varepsilon \quad (3.12)$$

заменяем с учетом произведенного разбиения на

$$D = \log N / \log(1/\varepsilon). \quad (3.13)$$

Эту величину обычно и называют хаусдорфовой, или фрактальной, размерностью. Тогда получим значение фрактальной размерности данной кривой равным 1,54. Уменьшение ε будет делать размерность более точной. Для трехмерных фракталов аналогичную операцию можно производить с кубами вместо квадратов, а для фракталов в одном измерении можно использовать отрезки. Метод счета клеток применим для природных форм, которые с трудом поддаются измерению, от фрактальных наноразмерных пленок до культуры бактерий.

Для определения фрактальной размерности можно применять также дисперсионный метод, состоящий в следующем. Используется временной ряд из $N = 2^M$ отсчетов. На первом шаге из $N = 2^M$ отсчетов вычисляется коэффициент вариации $C_V(1)$, % с использованием всех N значений временного ряда. Затем каждые 2 соседних отсчета усредняются и для вновь полученного временного ряда длиной $N/2$ вычисляется $C_V(2)$. На следующем шаге усредняются 2 отсчета из полученного на предыдущем шаге ряда длиной $N/2$ и вычисляется $C_V(3)$ и т. д. Данный процесс усреднения двух соседних отсчетов в пределах зерна укрупнения временной шкалы и расчета $C_V(i)$ для вновь модифицированного ряда производится $M - 1$ раз до достижения ряда, состоящего только из 2 отсчетов, каждый из которых есть результат усреднения первой или второй половины временного ряда. Затем строится в логарифмических шкалах график

зависимости $C_V(i)$ от размера зерна укрупнения временной шкалы. Вычисляется тангенс угла наклона $A(\text{tg}A)$ прямой регрессии для отмеченных точек оси X . Фрактальная размерность временного ряда определится как

$$D = 1 - \text{tg}A. \quad (3.14)$$

К непрямым геометрическим методам относится метод вертикальных сечений, состоящий в исследовании зависимости длины профиля поверхности разрушения от масштаба разрушения. Максимальная достоверность достигается при анализе нескольких ориентаций профилей на обрабатываемой поверхности. Профили получаются при шлифовании вертикальных сечений поверхности разрушения, покрытой твердым компаундом. Зависимость длины профилей L от масштаба измерения ε описывается уравнением

$$L(\varepsilon) = L_0 \varepsilon^{d-D'}, \quad (3.15)$$

где $d = 1$ — целая размерность линии; D' — размерность профиля. В методе вертикальных сечений непосредственно измеряется наклон зависимости $\ln L(\varepsilon)$ от $\ln(\varepsilon)$, а размерность самой поверхности разрушения определяется по формуле

$$D = D' + 1. \quad (3.16)$$

Также к непрямым методам относится метод островов среза, который состоит в получении зависимости $A = f(P)$, где P — периметр, A — площадь островов, получающихся при сечении поверхности разрушения плоскостями, параллельными основной (средней) плоскости поверхности разрушения (рис. 3.7а). Для получения таких срезов обычно применяется специальная технология. Поверхность разрушения сначала покрывают тонким слоем электролитически выращенного никеля, образец заливается компаундом и после его затвердения подвергается ступенчатой полировке. Получаемые при этом последовательные шлифы обрабатываются тем или иным способом, чаще всего с помощью анализатора изображения, который выделяет границы островов срезанной верхушки поверхности разрушения, что дает статистику точек на плоскости $\ln P - \ln A$. Наклон D' прямой, проводимой по методу наименьших квадратов, является размерностью береговых линий островов. Регрессионный анализ зависимости площади A островов от их периметра P в двухлогарифмических координатах показан на рис. 3.7б.

Для описания реальных объектов существует довольно большое множество различных типов фрактальных размерностей. Если использовать модельную систему фрактального пористого (перколяционного) кластера, то возникает вопрос, а что, собственно, понимать тогда под поверхностью, поскольку для нее возможно уже несколько определений, а не одно, как в случае классической физики. Как показано на рис. 3.8, это может быть внешний периметр D_h (иногда не совсем корректно с высоконаучной точки зрения, зато понятно

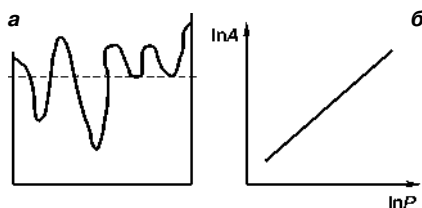


Рис. 3.7
Метод островов среза



Рис. 3.8
Различные виды
фрактальных размерностей

и доходчиво, его называют кожурой или скорлупой), полный периметр D_f и неэкранированный периметр D_u .

Неэкранированный периметр (показан штриховой линией) с размерностью D_u — это области, где велика вероятность столкновения блуждающей частицы с границей кластера. Узлы роста образуют границу кластера, фрактальная размерность их множества D_g , а конкретный вид фрактала, образованного этими узлами, зависит от механизма роста кластера.

Наиболее употребимыми типами фрактальных размерностей являются следующие.

1. Химическая фрактальная размерность $D_{\text{хим}}$, которая учитывает расположение и величину всех химических связей, которые существуют между частицами кластера, и определяется через соотношение

$$N = L^{D_{\text{хим}}}, \quad (3.17)$$

где N — число узлов (частиц) в кластере; L — длина химических связей между узлами.

2. Статистическая (массовая) фрактальная размерность объекта $D_{\text{стат}}$, которая характеризует распределение всех узлов кластера в пространстве и является фрактальной размерностью в обычном понимании.

3. Фрактальная размерность узлов роста D_g , характеризующая пространственное распределение узлов, к которым далее могут присоединяться частицы в процессе роста кластера. Иногда ее называют фрактальной размерностью периметра роста.

4. Фрактальная размерность неэкранированной части поверхности D_u .

5. Фрактальная размерность минимального пути для блуждающей частицы, помещенной на кластер.

Эти величины связаны соотношениями

$$D_{\text{хим}} = D_{\text{стат}} / (D_{\text{стат}} - D_g). \quad (3.18)$$

Поскольку $D_{\text{хим}} = D_{\text{стат}} - D_{\text{мин}}$, то $D_{\text{мин}} = D_{\text{стат}} - D_g$.

Если образующиеся в процессах кристаллизации и конденсации критические зародыши новой фазы имеют фрактальное строение, значительный интерес представляет вопрос о дальнейшей эволюции кристаллизующейся системы. С учетом того, что $D_{\text{хим}} = D_{\text{стат}} / D_{\text{мин}}$, и предполагая, что для критического зародыша в процессах кристаллизации и конденсации свойственно $D_g \sim D_{\text{стат}}$ при $D_{\text{стат}} = 2,5$, т. е. каждый узел фрактального кластера (в данном случае частицы критического зародыша новой фазы) является потенциальным узлом роста, получаем

$$\lim D_{\text{мин}} = D_{\text{мин}}^{\text{крит}} \ll 1, \quad D_{\text{хим}} = D_{\text{стат}} / D_{\text{мин}}^{\text{крит}} = D \gg 1. \quad (3.19)$$

Значит, «химическая» фрактальная размерность системы в момент образования критических зародышей новой фазы возрастает до критического порогового насыщения, что означает, что каждая частица жидкого расплава становится потенциальным узлом перколяционного кластера. Поэтому данное состояние системы можно охарактеризовать как состояние предкристаллизации жидкой фазы. В этом состоянии частицы расплава уже не движутся хаотически по броуновским траекториям, а находятся в поле сил дальнего действия притяжения между собой и в особенности к узлам роста критических зародышей новой фазы. Процесс предкристаллизации характеризуется переходом жидкой фазы в состояние геля — своеобразного студня, подобного застывшему киселю. Центрами уплотнения данной системы являются критические зародыши новой фазы. Плотность системы в дальнейшем возрастает. Поскольку при кристаллизации система не обменивается веществом с окружающей средой, ее общее количество узлов $N = \text{const}$. При постоянном N рост химической фрактальной размерности системы приводит к снижению химической длины связей l . Когда химическая размерность достигает определенного критического значения $D_{\text{хим}}^{\text{крит}} \gg 1$, достигается критическое значение химической длины связи $l_{\text{крит}}$, которое соответствует химическому расстоянию между частицами в более плотной конденсированной фазе. С этого момента все составляющие систему частицы лавинообразно стремятся сконцентрироваться на узлах роста критического зародыша и находиться на расстоянии друг от друга, равном $l_{\text{крит}} \ll 1$, что соответствует началу фазового перехода первого рода с образованием частиц новой, более плотной конденсированной фазы.

Однако с ростом фрактального кластера все большее число его узлов лишается возможности присоединения частиц жидкой фазы, т. е. экранируется. Под экранированием понимается прекращение процесса роста на отдельных участках поверхности кластера. Экранированными узлами чаще всего являются узлы, расположенные во впадинах извилистой фрактальной поверхности кластера, куда вероятность проникновения частицы из соседней мезофазы очень мала. Обычно частицы присоединяются к тем узлам роста кластера, которые более доступны для контакта в первые моменты попадания частицы на кластер. Такие узлы роста оказываются расположенными на выступах поверхности кластера. Поэтому экранированные узлы роста фрактального кластера остаются незадействованными. Они трансформируются в процессе роста кластеров во внутренние замкнутые поры и служат причиной возникновения внутренних напряжений и накапливают внутри себя энергию, которая называется скрытой теплотой фазового перехода первого рода.

По мере дальнейшего роста частиц конденсированной фазы часть энергии, выделяющейся при образовании связей между атомами, не уносится, а аккумулируется в кластерах. Данный факт является одной из причин стабилизации температуры во время фазовых переходов первого рода. Это снижает тенденцию активного присоединения атомов расплава к фрактальным частицам новой фазы. За счет этого, в свою очередь, снижается плотность расположения атомов в кластерах по мере их роста, увеличиваются размеры и количество пор на периферии растущих фрактальных кластеров. Это приводит к тому, что

непрерывный рост фрактальных кластеров в системе кристаллизующегося жидкого расплава не может продолжаться бесконечно.

Это также означает снижение вероятности дальнейшего роста фрактальных кластеров посредством присоединения атомов из расплава. Физической причиной этого является возникновение внутри кластеров процессов выделения и диссипации скрытой теплоты фазового перехода первого рода, которая была запасена при образовании связей «кластер–частица». Таким образом, плотность кластера падает от центра к периферии, в этом же направлении снижается его фрактальная размерность, которая в центре кластера приближается к $D = 3$ (плотная упаковка), а на границе — к $D = 2$.

Применение модельных фракталов для моделирования реальных и приписывание затем реальным фракталам свойств модельных достаточно широко применяется вследствие его простоты, тем более что диапазон совместимости целиком определяется добросовестностью исследователя. Подбирая тип структуры, ее параметры и свойства из числа известных, можно сопоставлять им исследуемую структуру. Чаще всего в качестве модельных используются достаточно простые структуры: ковер и салфетка Серпинского, кривые, снежинки и острова Коха, канторова пыль.

Физические методы измерения размерности, как отмечалось выше, менее популярны вследствие их технической сложности. Часто встречаются случаи, когда изучаемый материал имеет исключительно развитую внешнюю поверхность или сложную трехмерную структуру взаимосвязанных пор различного размера и формы. К ним относится значительное количество наноматериалов, включая нанопорошки, аэрогели, адсорбенты и пр. Для них специально были введены новые структурно-чувствительные параметры: поверхностная фрактальная размерность D_{fs} (наружная поверхность или поверхность пор) и фрактальная размерность порового объемного пространства D_{fv} . Методы их определения являются отчасти калькой метода подсчета клеток (либо считаются молекулы и атомы адсорбата, либо используется связанное с ними какое-либо физическое свойство).

Расчет фрактальной размерности выявленных структурных границ на электронных микрофотографиях фрагментированной дислокационной структуры в деформированных объемах образцов из стали 20 (рис. 3.9), осуществляемый с

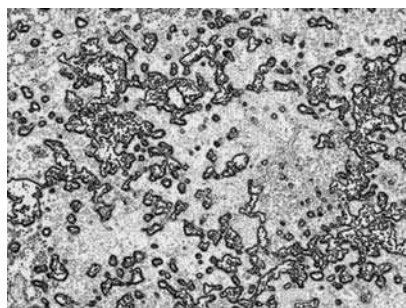


Рис. 3.9
Электронная фотография
структуры стали 20

помощью двумерного вейвлет-анализа, описан в работе [5]. Для каждой сетки подсчитывалось количество квадратов, в которых находятся точки границ.

Зависимость между числом квадратов и размеров сторон в двойных логарифмических координатах близка к линейной зависимости — угловой коэффициент аппроксимирующей прямой (полученной линейной регрессией) — и соответствует фрактальной размерности, составившей 1,55.

Одним из старых методов, обретшим новую фрактальную жизнь, является метод

ртутной порометрии. В этом методе в исследуемый пористый образец нагнетается или вдавливается жидкость с углом смачивания более 90° (ртуть, расплавленный сплав Вуда, глицерин) и измеряется зависимость объема вдавненной жидкости от внешнего давления. Ртуть привлекательна тем, что изменение объема вдавненной жидкости определяется по изменению электрического сопротивления проволоки, погруженной в жидкость на достаточном удалении от образца (экологические и медицинские аспекты, связанные с таким приятным и полезным веществом, как ртуть, во внимание как-то не принимаются). Для фрактальной параметризации пористых структур вводится понятие эффективного геометрического объекта — скейла, с помощью которого можно моделировать структуру материала с любой пористостью m . В этом случае под пористостью m понимают относительный объем порового пространства так, что $m \sim 0$ — для сред с малой пористостью (в пределе весь объем твердого тела — скелет материала), а $m \sim 1$ — для сред с большой пористостью (в пределе — поровое пространство). Скейл, сохраняя свойство самоподобия, не имеет фрактальной размерности, но характеризуется заданной пористостью m и степенным распределением числа пор по размерам.

Основная проблема представления фрактальных структур только с помощью фрактальной размерности в том, что сложность и однородность модельных фрактальных структур могут быть различны, хотя величина их фрактальной размерности будет совпадать до четвертого знака. Это связано не только со сложностью и с колоссальным многообразием реальных фракталов, но и с тем, что модельные регулярные фракталы задаются малым числом параметров и характеризуются только фрактальной размерностью (та же канторова пыль) и в принципе не могут охватить всего природного разнообразия. Структуры реальных материалов являются исключительно сложными стохастическими образованиями (стохастическими фракталами), самоподобными только в определенных рамках масштаба. Поэтому однозначная корреляция между фрактальной размерностью структуры и ее механическими, электрофизическими и прочими свойствами пока не найдена.

3.4. ФРАКТАЛЬНЫЙ ПОДХОД В МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Рассмотрим возможности фрактального подхода для описания процессов и структур микро- и нанотехнологии. Одним из самых хорошо изученных с незапамятных времен и самым до сих пор актуальным является процесс получения сталей и различных сплавов. Анализ процессов кристаллизации при их производстве есть путь для понимания процессов их разрушения во время дальнейшей эксплуатации. Процесс кристаллизации жидкого расплава в отсутствие директивного и организующего начала, в роли которого обычно выступает затравка, начинается в тот момент, когда в кристаллизующейся системе начинают самопроизвольно формироваться частицы новой конденсированной фазы. При этом они должны иметь радиус не менее определенного критического значения $r_{кр}$. Частицы с радиусом, меньшим $r_{кр}$, неустойчивы и исчезают, так как работа, необходимая для образования их поверхности

по мере увеличения радиуса зародыша r , нарастает быстрее, чем происходит снижение величины объемной энергии жидкой фазы при ее затвердевании. При увеличении частиц до размеров, превышающих $r_{кр}$, их дальнейший рост приводит к общему уменьшению энергии системы и является энергетически выгодным. Выигрыш в энергии тем больше, чем крупнее размер образующейся частицы твердой фазы. Поэтому такие частицы устойчивы и растут самопроизвольно.

С точки зрения термодинамики можно связать работу образования критического зародыша, его критический радиус, поверхность и степень пересыщения расплава, если знать молярный объем вещества критического зародыша и его химический потенциал. Вопрос в том, как это определить. Кроме того, непонятна физика и динамика процесса кристаллизации, при котором однозначно для формирования зародышей новой фазы с критическим радиусом $r_{кр}$ необходимо преодолеть энергетический барьер определенной высоты, а все частицы с радиусом меньше $r_{кр}$ по определению неустойчивы и сразу же исчезают.

Однако в условиях, далеких от термодинамического равновесия, структура вещества может быть описана при помощи математического аппарата фрактальной геометрии. В соответствии с этим возможно, что структура вещества, составляющего критический зародыш новой конденсированной фазы, образующейся в процессах кристаллизации сталей и сплавов, фрактальна и является фрактальным кластером, рост и развитие которого хорошо описывается теорией ОДА. Основным свойством такой фрактальной структуры является способность активно распространяться в объеме расплава при использовании малого количества вещества. При этом создаются ажурные и сильно разветвленные структуры, растущие в условиях взаимной конкуренции, что объясняет, по крайней мере качественно, факт преодоления энергетического барьера.

Для того чтобы частицы новой фазы имели возможность участвовать в хаотическом тепловом движении, необходима их седиментационная устойчивость (седиментация — осаждение), т. е. низкая скорость оседания частиц. Фрактальные кластеры обладают гораздо большей седиментационной устойчивостью по сравнению с плотными трехмерными кластерами в силу своей рыхлой структуры и, следовательно, меньшей плотности. К тому же для образования фрактального кластера необходимо меньшее по сравнению с плотным кластером количество частиц, поскольку плотность частиц фрактального кластера снижается от центра к периферии (это означает, что для него практически не существует поверхности раздела с окружающей средой, а имеется плавный переход в окружающую среду — расплав). Фрактальная структура критического зародыша представляется более реалистичной и с точки зрения статистической вероятности столкновения небольшого числа частиц жидкой фазы (расплава). Вполне возможно, что в случае, когда критический зародыш новой фазы имеет фрактальное строение, не существует энергетического барьера для его образования. Поэтому образование зародышей твердой фазы в виде фрактальных кластеров оказывается термодинамически наиболее выгодным процессом и может происходить самопроизвольно.

Вследствие иерархического принципа строения материи процесс кристаллизации и рост фрактальных частиц на начальных этапах имеет ступенчатый характер. Сам термин «критический зародыш» при этом остается справедливым, однако физический смысл его приобретает иное значение: скорость роста конденсированных фрактальных частиц новой фазы остается очень малой, пока их радиусы не достигнут критического размера. Параметром состояния структуры является фрактальная размерность $D_{\text{класт}}$ распределения частиц в кластере. Сам кластер находится в трехмерном объеме расплава. Как только структура расположения частиц в критическом зародыше становится таковой, что фрактальная размерность образовавшегося из них кластера $D_{\text{класт}}$ достигает значения 2,5, кластер приобретает особые свойства. Структура такого кластера становится пористой и в нем одновременно возможна двусторонняя перколяция (протекание). Образуются два вложенных друг в друга перколяционных кластера. Один кластер состоит из твердого материала, а другой — из материала среды, окружающей кластер. При этом возможны различные процессы, связанные с перетеканием материала. Поверхность такого кластера имеет фрактальную размерность $D_{\text{класт}} = 3$ и ведет себя как обычное твердое тело, имеющее объемные свойства. Теоретически любая точка этого твердого тела достижима снаружи для материала расплава, поэтому критический зародыш новой фазы представляет собой идеальный пористый объект.

Для кластера с размерностью $D_{\text{класт}} = 2,5$ геометрическая фрактальная размерность поверхности критического зародыша новой фазы имеет максимальное значение, что приводит, в свою очередь, к максимальной площади поверхности данного объекта. Соответственно, в системе возникает максимальное стремление уменьшить эту вновь образовавшуюся площадь поверхности критических зародышей новой фазы. Достижение такого состояния системы определяется как начало процесса кристаллизации или фазового перехода первого рода.

Одной из физических причин возникновения конкуренции может служить следствие уменьшения вероятности присоединения частиц к кластерам и наступление момента недостаточности количества выделенной при этом системой теплоты для выполнения принципа взаимности Онзагера или принципа противодействия. (Принцип взаимности Онзагера является важным положением теории неравновесных процессов. Согласно ему в результате действия на систему какой-либо внешней силы в системе появляются внутренние силы, направленные на компенсацию действия внешней силы.)

При охлаждении кристаллизующейся системы в ней возникает градиент температур, направленный от центра расплава к стенкам сосуда, в котором этот расплав кристаллизуется. В этом случае принцип взаимности Онзагера проявляется в стремлении кристаллизующейся системы к компенсации возмущающего на систему температурного градиента за счет выделения теплоты при образовании связей между элементами уплотнения.

В таком случае при использовании ККА-механизма кластеризации система переходит на новый, более эффективный уровень диссипативных процессов, который заключается в активизации взаимодействия между фрактальными кластерами. За один акт взаимодействия между кластерами образуется

множество связей между частицами, которые находятся в активных граничных зонах фрактальных кластеров, тогда как на предыдущем уровне (ОДА-механизм сборки фрактальных кластеров) за один акт роста структуры возникла лишь одна связь. Это приводит к гораздо более интенсивному выделению и диссипации теплоты, что необходимо для соблюдения принципа взаимности Онзагера при неравновесных процессах.

При этом в целом по системе при переходе к механизму кластерной агрегации за один акт роста возникает меньшее количество межчастичных связей в единицу времени, чем на предыдущем уровне структурирования системы (ОДА-механизм). Это происходит за счет меньшего значения концентрации в системе структурных элементов второго уровня (фрактальных кластеров) по сравнению с количеством структурообразующих единиц первого уровня (отдельных атомов из расплава). Следствием уменьшения во времени (или при переходе с масштаба на масштаб) числа возникающих в системе связей между фрактальными частицами новой конденсированной фазы и количества выделенной энергии является уменьшение производства энтропии в целом внутри системы. Это полностью соответствует поведению неравновесных самоорганизующихся по иерархическому принципу систем.

Состояние системы на конечном этапе фазового перехода первого рода характеризуется отсутствием как локальных, так и объемных макромасштабных областей, в которых частицы жидкоподобного характера (примеси и другие элементы, не вошедшие ранее в кристаллическую структуру) обладали бы размерностью распределения свойств $D_{\text{класт}} = 3$. Данные области, следовательно, располагаются целиком в граничных межзеренных и межкристаллитных зонах твердой структуры сплава и находятся в более структурированном уплотненном состоянии под воздействием силового поля плотных областей системы. Естественно, что в полупроводниковых структурах картина будет существенно отличаться.

Таким образом, по достижении момента формирования зернистой структуры в системе кристаллизующегося расплава временной интервал фазового перехода первого рода считается завершенным. Качественный скачок при образовании зернистой структуры, трактуемый как фазовый переход первого рода, визуально отображается в потере системой текучести, приобретении устойчивой формы слитка и сохранении ее при деформациях. Кристаллизация из расплава сталей и сплавов относится к фазовым переходам первого рода в открытой неравновесной системе, который осуществляется посредством последовательно-параллельных фазовых переходов второго рода. Управляющим механизмом структурообразования по иерархической схеме является принцип минимума производства энтропии в процессе диссипации энергии. На этапе зарождения и роста фрактальных частиц новой фазы происходит увеличение суммарной поверхности раздела фаз, которая характеризуется величиной свободной поверхностной энергии, что повышает энергетическую составляющую системы. Это является движущей силой для частичного слияния граничных зон кластеров и формирования структур более высокого масштаба.

Управляющим механизмом формирования зернистой структуры из кластеров является стремление уменьшить свободную поверхностную энергию.

Экспериментальные исследования показывают частичное сохранение индивидуальности кластеров, фрагментов и блоков в структуре зерна. Причиной этого является сохранение остаточной пористости на границах структурных элементов каждого масштабного уровня. Именно пористость является носителем энергии границ зерен и структурных элементов других масштабных уровней. При формировании зернистой структуры происходит также перераспределение компонентов системы исходного расплава, заключающееся в концентрации примесей, легирующих элементов и углерода на границах зерен. При этом данные компоненты заполняют некоторый объем пор на границах зерен, что является термодинамически выгодным фактором, так как приводит к снижению энергии границ зерен, и, следовательно, снижается значение свободной энергии в целом по системе твердого сплава.

Наличие пор и различного рода примесных и легирующих компонентов приводит к тому, что имеется существенное различие как в составе, так и в структуре центральной и периферийной частей структурных элементов стали и сплавов. Пористая структура граничных зон является неотъемлемым элементом иерархической структуры, пористость и разрежение структуры вещества закономерно увеличиваются по мере продвижения от центра к периферии. В процессе кристаллизации структурные элементы неизбежно взаимодействуют друг с другом посредством контакта граничных слоев. При этом обязательно будут образовываться участки несплошности и лакуарности между конденсированными центральными областями структурных элементов, что будет оказывать влияние на процессы дальнейшей эволюции при эксплуатации образца. Несплошности играют роль генераторов при образовании субмикротрещин и микротрещин, которые возникают в основном по границам раздела структурных элементов твердого материала.

Величина свободного объема на границе раздела является мерой лакуарности, которая является одновременно мерой отклонения границы раздела от равновесия. Чем больше количество и объем лакун, тем дальше граница от равновесного состояния и тем ближе к состоянию двух не взаимодействующих поверхностей, которое является критическим с точки зрения возможного разрушения системы. С другой стороны, содержание пустот не может быть нулевым, так как тогда граница раздела потеряет свои защитные свойства. Имеется оптимальное значение содержания пустот в граничном слое, соответствующее равновесному состоянию границы раздела. В принципе может существовать не одна, а несколько неравновесных границ (в отличие от равновесной, которая одна), так как свободная поверхность в зависимости от температуры, давления, примесей может находиться в разных структурных состояниях, между которыми возможны структурные фазовые переходы.

На границе фрактального кластера всегда распределено некоторое физическое свойство, ответственное за интенсивность присоединения частиц к кластеру. В идеализированном случае в трехмерной системе процесс роста фрактального кластера должен завершаться в тот момент, когда значение фрактальной размерности распределения этого свойства $D = 2$, т. е. достигает размерности поверхности. При этом формируются фрактальные кластеры определенного размера. В реальности же прекращение роста фрактальных кластеров насту-

пает еще раньше, при достижении в системе критических значений такого параметра, как концентрация кластеров, поэтому формирование граничного слоя фрактальных частиц конденсированной фазы остается незавершенным. Фрактальная размерность граничных слоев остается в пределах $2,5 > D > 2$. Если бы происходила достройка граничных слоев фрактальных кластеров до равновесного значения фрактальной размерности $D = 2$, то стабилизирующее влияние граничного слоя отрицательно сказывалось бы на возможности дальнейшей кристаллизации. На практике же, как известно, наблюдается самопроизвольная кристаллизация расплавов по достижении температуры кристаллизации при нормальном давлении, т. е. без дополнительных нагрузок на систему.

Рассмотрим дальнейшую эволюцию образовавшейся поликристаллической структуры. Образованием зеренной структуры сплавов достигается лишь формирование уплотненной конденсированной фазы, структурированной по иерархическому принципу и имеющей набор масштабных уровней структурных элементов, причем на всех уровнях структура фрактальна. Кристаллическая упорядоченность внутренних областей структуры на данном этапе формирования сталей и сплавов отсутствует. Следующий шаг эволюции — формирование кристаллически упорядоченной внутренней части, которая обособлена и вместе с тем тесно взаимосвязана с фрактально упорядоченной граничной зоной структурного элемента. Данное явление известно как явление посткристаллизации и имеет место при аномально низких температурах — около $2/3$ от температуры плавления. Обнаружено, что это происходит внутри фрактально расположенных пор твердого сплава. Образующиеся в результате рекристаллизации области с упорядоченной кристаллической структурой (кристаллиты) оказываются расположенными так же фрактально, как были расположены поры, а межзеренные границы не изменяют свой фрактальный характер. Фрактальное иерархическое строение поликристаллических сплавов в целом сохраняется. При этом в локальных областях на каждом масштабном уровне происходит трансформация структуры твердого сплава из фрактальной в более плотную и прочную, имеющую трехмерную кристаллическую упорядоченность в расположении частиц. Структура граничных зон кристаллитов является фрактальной, она имеет дробную размерность заполнения веществом сплава трехмерного пространства $2 < D < 3$.

Посткристаллизация по сути является неравновесным диссипативным процессом, который возникает в результате необходимости компенсировать температурный градиент от дальнейшего охлаждения системы. Поскольку одним из свойств фрактальных кластеров является аккумуляция части энергии, выделяющейся при образовании связей между атомами, фрактальные кластеры новой фазы, образующиеся в процессе кристаллизации сплавов, содержат значительное количество дополнительной энергии, что создает напряжение во фрактальном кластере и в итоге приводит к его нестабильности. Можно сказать, что при этом система еще раз включает механизм диссипации энергии, которая была накоплена, но не рассеяна в процессе фазового перехода первого рода. Диссипация этой энергии и проявляется в качестве эффекта посткристаллизации.

Начало процесса посткристаллизации характеризуется достижением критического градиента температуры между внутренней частью фрактальных кластеров, составляющих твердое тело, и температурой окружающей среды, охлаждающей систему. При этом внутренняя часть элементов, составляющих фрактальную структуру твердого сплава, на каждом масштабном уровне претерпевает акт рекристаллизационного упорядочения-уплотнения структуры с образованием трехмерно-упорядоченной объемной части для каждого составляющего звена и масштаба конденсированной иерархической системы. Одновременно происходит «вытеснение» зоны с фрактальной пористой разреженной структурой из внутренней части структурных элементов на их периферийную область. Это объясняет обнаруженный многими исследователями пористый фрактальный характер внутренних межзеренных границ в сплавах при комнатной температуре.

Неотъемлемым свойством фрактальных структур является наличие флуктуации плотности — например, в направлении прямой, проведенной через какую-либо область объекта с фрактальной структурой, плотность вещества кластера будет сильно различаться. В связи с этим процесс посткристаллизации характеризуется значительными флуктуациями многих параметров во времени.

В процессе посткристаллизационной трансформации фрактальной структуры сплава в кристаллическую происходит пространственная перестройка и увеличение количества связей между частицами (уплотнение твердой фазы), а также упорядочение связей по длинам и энергиям. Такие процессы, происходящие с фрактальной структурой, должны быть связаны с флуктуациями выделяющейся в процессе образования дополнительных связей энергии. Поэтому данный тепловой процесс может рассматриваться как фрактальный шум. Фрактальным шумом называется последовательность случайных значений какой-либо величины, лежащей в определенных пределах.

Поликристалл можно рассматривать как перколяционный кластер. Совокупность границ зерен можно представить как арочную конструкцию, состоящую из межкристаллитных химических связей (мостиков) и пустот. Признаком протекания процесса образования уплотненной трехмерно-упорядоченной объемной части структурных элементов кристаллической системы, происходящего за счет рекристаллизации вещества во фрактально расположенных порах, может служить начало резкой усадки твердых тел при некотором их охлаждении ниже температуры кристаллизации (около $2/3$ от температуры плавления сплава). Процесс кристаллизации можно охарактеризовать как уплотнение вещества под воздействием сжимающих напряжений термической природы. Вследствие этого на конечном этапе формирования кристаллически-упорядоченных областей в сплаве остается своего рода память о процессе, который привел к их возникновению. Иначе говоря, в кристаллически-упорядоченных областях структуры всегда имеются «носители памяти» — элементы, которые поддерживают остаточные сжимающие напряжения в кристаллической структуре. Они называются дислокациями и с классической точки зрения считаются дефектами кристаллической структуры.

Фрактальный подход к биологическим структурам для всех нас представляет исключительный и чрезвычайно прагматический интерес, поскольку мы и есть такие структуры. Развитие этого направления подошло уже к грани дозволенного ортодоксальным мышлением. Фрактальность биологических объектов может формироваться как динамическими, так и шумовыми механизмами. Наличие хаоса в биологических системах может приводить к высокой чувствительности биологических объектов, к сверхслабым внешним воздействиям по механизму стохастического резонанса. Сущность этого эффекта состоит в том, что при воздействии на какую-либо нелинейную систему слабого периодического сигнала эффект воздействия значительно увеличивается, если на эту систему действует одновременно и шумовой сигнал (внешний шум или шум внутреннего происхождения). Обнаружено, что участие в организации деятельности мозга низкочастотных шумов включает в себе возможность передачи и обработки сверхслабых, подпороговых сигналов в нервной системе.

В порядке косвенного подтверждения принципа «фрактал — к фракталу» можно привести следующие хорошо известные, но не слишком популярные в массах факты: синтезированная компьютером «человеческая» речь не обладает фрактальными свойствами и плохо воспринимается на слух. Симфоническая музыка обладает фрактальными свойствами и, как правило, хорошо воспринимается среднестатистическим слушателем, тогда как тяжелый рок не обладает фрактальными свойствами, многими слушателями воспринимается тяжело и оказывает угнетающее воздействие на центральную и вегетативную нервную систему. Причина красоты и гармоничности музыки определяется ее фрактальными свойствами. Можно с осторожностью предположить, что по мере нашего понимания роли фрактальных структур и процессов в биологии мы будем иметь дело, по существу, с новым видом информационного взаимодействия в природе — фрактальным взаимодействием. Под этим взаимодействием можно понимать явление передачи биологически значимой информации между процессами разных временных и пространственных масштабных уровней, целиком определяемое их взаимным подобием. Для такого взаимодействия особую значимость имеет диапазон низких частот.

Фрактальные кластеры являются промежуточным звеном между молекулярной формой и конденсированными формами материи и обладают особыми физико-химическими свойствами. Как промежуточная структура вещества кластеры должны играть основную формообразующую роль в формировании свойств и характеристик более высокоорганизованных конденсированных веществ и процессов, что и имеет место в живых системах. С большой достоверностью можно предположить, что фрактальные кластеры играют определяющую роль при формировании в организме дифференцированных (специализированных) тканей. В живых системах имеется огромное количество фрактальных анатомических структур и биологических процессов. Фрактальные структуры в человеческом организме являются результатом медленной динамики эмбрионального развития и эволюции. Динамические фрактальные флуктуации играют большую роль в эмбриогенезе, и фрактальные алгоритмы развития должны включаться на ранних стадиях роста организма — до появления специализированных структур и устойчивых биохимических связей.

Однако нас как специалистов в области электроники и радиотехники в первую очередь интересуют волновые процессы во фрактальных структурах, которые можно условно разделить на два типа. Это, во-первых, распространение волн во фрактальных структурах, когда фрактал является средой распространения. И, во-вторых, генерация и рассеяние волн фрактальными структурами, когда волны распространяются в однородной среде с погруженными в

нее фрактальными неоднородностями. Фрактальные свойства самих волновых полей и сигналов могут проявляться в различных ситуациях, которые также делятся на два класса. В однородных или регулярно неоднородных средах фрактальные свойства волновых полей появляются вследствие нелинейных взаимодействий волн или нелинейной динамики лучей. В статистических волновых задачах фрактальность обусловлена диффузионными или кинетическими процессами.

Исследования волновых явлений во фрактальных материалах привели к понятию фрактонов — локализованных колебательных состояний на фракталах, сменяющих обычные фононные состояния при частотах, превышающих некоторую частоту перехода (кроссовера). Плотность распределения фрактонов по частотам имеет в силу масштабной инвариантности степенной вид. Показатель степени определяется так называемой фрактонной (спектральной) размерностью, которая в случае фрактонов выполняет роль размерности пространства в низкочастотной асимптотике плотности состояний.

Фрактонные свойства, первоначально исследованные для материалов, имеющих фрактальную структуру в малых, не превышающих нескольких микрометров масштабах, могут проявиться в естественных и искусственных фрактальных структурах на существенно больших масштабах. Для фрактальных материалов теория фрактонов исчерпывающе решает проблему определения спектра механических колебаний и условий локализации волн. Структура спектра колебаний фракталов определяется масштабами, ограничивающими диапазон проявления фрактальных свойств материала, и значением спектральной размерности. На больших масштабах колебания имеют обычный фононный спектр. В пределах масштабов фрактальной структуры колебания представляют собой локализованные состояния — фрактоны — со степенной плотностью распределения по частотам, определяемой спектральной размерностью. На меньших масштабах спектр колебаний определяется свойствами составляющих структуру частиц. При конкретных применениях теории фрактонов проблема заключается в определении значения спектральной размерности. Оказалось, что значение спектральной размерности зависит от деталей структуры и природы действующих между ее элементами сил.

Что касается детального изучения формы волновой функции фрактонов, здесь пока нет большого разнообразия подходов. Как правило, применяют модель суперлокализованной волновой функции. Рассмотрение же результатов численного определения форм волновых функций фрактонов показывает, что их структура значительно сложнее, и исследования в этой области должны, по-видимому, развиваться.

Излучение и рассеяние волн фракталами связано с рассеянием волн случайной фрактальной поверхностью. Такая поверхность не дифференцируема и, в отличие от рассеяния гладкой поверхностью, угловое распределение интенсивности рассеянного поля не определяется распределением наклонов поверхности, а имеет степенной вид с показателем степени, определяемым фрактальной размерностью поверхности. Такой же вид угловой зависимости рассеяния имеет место при малоугловом рассеянии света, рентгеновских лучей или нейтронов реальными материалами с фрактальной структурой. Измерение

угловой зависимости рассеяния — практически единственный метод определения фрактальной размерности реальных материалов. Связь показателя угловой зависимости с фрактальной размерностью неоднозначна и зависит от принятой модели структуры. Речь может идти о пористых материалах с развитой внутренней фрактальной поверхностью или о материалах, имеющих структуру фрактального агрегата.

В этих случаях реализуется режим однократного рассеяния. В случае многократного рассеяния фрактальная структура рассеивателя проявляется более ярко. Коррелированность фрактальных структур в широком диапазоне масштабов приводит при многократном рассеянии к возникновению спектра аналогичных фрактонам коллективных возбуждений рассеивателей. Это существенно меняет картину рассеяния на фракталах по сравнению со случаем независимо распределенных в пространстве рассеивателей. В случае резонансных рассеивателей существенно меняется форма резонансной кривой поглощения — поглощение медленнее спадает при отстройке от резонанса. Коэффициент поглощения и сечение рассеяния волн фрактальной структурой в расчете на одну частицу растут. А при достаточно малой фрактальной размерности рост сечения рассеяния настолько велик, что можно говорить о переходе видимость–невидимость.

При излучении волн фрактальными структурами особенности возникают уже в простейшем случае независимых излучателей с фрактальным расположением в пространстве вследствие необычной зависимости интенсивности излучения фрактальной структуры от расстояния. Структура волнового поля имеет выделенный масштаб — длину волны. Фрактальная структура, предполагающая масштабную инвариантность, может проявиться здесь либо на масштабах, превышающих длину волны, либо при наличии самоподобного спектра волн, например стационарных спектров волновой турбулентности. Каких-либо общих представлений (типа теории фрактонов) в этой области нет.

Наличие в волновых полях выделенного масштаба — длины волны — ограничивает масштабы проявления фрактальных свойств. В случае широкого спектра волн речь идет о фрактальной структуре формы волны при наличии самоподобного участка спектра. В общем случае фрактальность может проявиться на масштабах, превышающих характерную длину волны, — в лучевой структуре или распределении интенсивности поля.

3.5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР В МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИИ

В принципе методы получения фрактальных структур ничем не отличаются от обычных технологических методов микро- и нанотехнологии. Более того, фрактальные структуры зачастую получаются без всяких ухищрений, но поскольку существенно отличаются от того, что рассчитывали получить технологи, всегда объявлялись браком и служили объектом бескомпромиссной борьбы и уничтожения, вместо того чтобы служить предметом исследования и источником нобелевских премий. Но, безусловно, получение фрактальных структур имеет свои нюансы и тонкости.

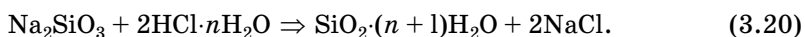
Фрактальные агрегаты металлов получают при испарении металла в атмосфере аргона при давлении 0,25–10 Торр и собирают образовавшийся конденсат металлических частиц в виде фрактальных образований. Осадок имеет пористую структуру, и основной объем его занимают поры. Средний радиус частиц в этих образованиях возрастает с увеличением давления аргона. Фрактальная размерность агрегатов лежит обычно в пределах 1,75–1,9 при давлении аргона в 0,9–8 Торр, средний радиус частиц — менее 0,8 нм.

Фрактальные агрегаты могут быть получены также путем сжигания смеси в горящем пламени, если обеспечиваются условия конденсации и образования твердых частиц. Этот метод используется для получения фрактальных агрегатов SiO_2 путем сжигания в водородно-кислородном пламени SiH_4 . Образующийся при сжигании порошок содержит фрактальные агрегаты, состоящие из частиц с радиусом в пределах 8–10 нм. Фрактальная размерность агрегатов $D = 1,8\text{--}2,0$. Образующиеся частицы имеют внутреннюю структуру, поскольку их удельная поверхность в 1,8–3,0 раза превышает поверхность частиц, являющихся сплошными наночастицами. С ростом размера фрактального агрегата падают его плотность и прочность. Максимальный размер фрактальных агрегатов достигает единиц микронов.

Полученные путем конденсации в газовой среде фрактальные агрегаты имеют очень высокую степень пористости. Объемная доля твердого вещества обычно составляет $10^{-2}\text{--}10^{-4}$. Определение каких-либо свойств твердого тела становится при этом чрезвычайно затруднительным и в большинстве случаев даже невозможным. Поэтому актуальным является поиск способов и методов создания в твердых телах управляемой фрактальной структуры.

Фрактальные агрегаты можно также получать путем изменения дислокационной структуры в металле при возрастающих степенях деформации, приводящих к созданию ячеистой структуры. В начальной стадии пластической деформации образуется значительное количество дислокаций, равномерно распределенных по объему. При более высоких степенях деформации образуются скопления в виде клубков и рыхлых стенок ячеек. В конце концов образуется четко выраженная ячеистая структура. Считается, что скопления дислокаций, формирующие стенки ячеек, являются фракталами, размерность которых сначала увеличивается от $D = 1$ (равномерное распределение дислокаций) до $1 < D < 2$ (рыхлые скопления), а затем достигает $D = 2$ (геометрические стенки ячеек). Таким образом могут быть созданы фрактальные структуры в твердых телах с компактностью, близкой к равновесной [6].

Все больший интерес вызывают пористые фрактальные структуры, относящиеся к классу аэрогелей и представляющие собой макроскопическое твердое тело, состоящее из связанных между собой микрочастиц, образующих жесткий каркас, который занимает лишь малую часть общего объема. В названии «аэро» (воздух) отражен малый удельный вес вещества. Способ производства аэрогеля SiO_2 был разработан еще в 30-х гг. прошлого столетия. В качестве исходного вещества берется силикат натрия Na_2SiO_3 , который помещается в водный раствор соляной кислоты. При этом протекает химическая реакция



Образование аэрогеля происходит следующим образом. На первой стадии выделяется одно из веществ (SiO_2) из раствора в твердую фазу в виде микроскопических частичек на многих центрах конденсации. Диаметр таких микрочастиц на порядок и более превышает диаметр входящих в ее состав молекул. Растущая микрочастица должна приобрести заряд, который препятствует присоединению к ней молекул SiO_2 , которые сами заряжены. Такой процесс возможен всего лишь в небольшом интервале кислотностей раствора. Входящие в состав частицы молекулы должны быть прочно связаны, тогда как в растворе они должны находиться в виде ионов или молекул. Все это может осуществиться, если молекулы в растворе появляются в результате медленных химических процессов и микроскопическая частица образуется в результате химического прилипания отдельных молекул. Химический характер процесса образования аэрогеля играет важную роль.

По мере образования частиц в растворе начинается объединение отдельных частиц, определяющее структуру аэрогеля. Оно идет достаточно медленно, ибо зависит от диффузии микрочастиц в растворе. Очень важное значение имеет последняя стадия процесса формирования аэрогеля, связанная с удалением жидкости, находящейся в его порах. Молекулы жидкости создают высокие давления в порах. Расчеты показывают, что в порах аэрогеля SiO_2 диаметром 2 нм молекулы воды создают давление порядка 20 кбар. Высушивание аэрогеля на воздухе или в вакууме создает большие внутренние напряжения в каркасе, приводящие к его разрушению. Высушенный таким образом аэрогель получил название ксерогеля. Твердый каркас ксерогеля в значительной степени разрушается при удалении воды, и удельный объем внутренних пор в нем значительно ниже, чем у аэрогеля. Чтобы предотвратить разрушение структуры каркаса аэрогеля, воду в порах заменяют этиловым спиртом, молекулы которого создают меньшее напряжение, а удаление спирта облегчается благодаря более низким, чем у воды, критическим точкам. После этого аэрогель высушивается в автоклаве.

Удельная площадь для большинства реальных аэрогелей типа SiO_2 составляет порядка 300–1000 м² на 1 г веса. Структура аэрогеля состоит из фрактальных агрегатов, строение которых обусловлено диффузионным процессом и слипанием отдельных микрочастиц, движущихся в растворе. В процессе образования отдельные агрегаты будут соприкасаться между собой, рост их при этом прекращается.

Фрактальная размерность аэрогеля SiO_2 , определяемая по интенсивности рассеяния рентгеновского излучения, оказалась равной $D = 2,12 \pm 0,05$. Радиус частиц находится в пределах 4–10 нм, а максимальный размер пор составил 35–120 нм. Наиболее характерным свойством аэрогеля является гигантский объем внутренних пор. Поэтому аэрогель можно использовать для хранения различных веществ в виде так называемого наноконтейнера. В частности, аэрогели Al_2O_3 и SiO_2 могут быть использованы для хранения компонент ракетного топлива: азотной кислоты, оксидов азота и диметилгидразина. Кислота и оксиды азота служат окислителями, а диметилгидразин — топливом. Проведенные эксперименты показали, что можно хранить 20 г азотной кислоты и 40 г диметилгидразина в одном грамме аэрогеля. Аэрогель SiO_2 является прозрачным веществом с низкой теплопроводностью, поэтому его можно исполь-

зовать в качестве прозрачных теплоизолирующих стен и перегородок, например в космических кораблях. Поскольку в аэрогелях скорость звука ниже, чем в воздухе, они могут найти применение в акустических линиях задержки, звуконепроницаемых перегородках и т. д.

Структура типичного аэрогеля показана на рис. 3.10 [7]. Аэрогель обычно образуется в растворах из фрактальных кластеров, и одна из основных проблем при этом — освободиться от молекул раствора, которые попадают в малые поры аэрогеля с частицами аэрогеля. Проблема эта решается проведением процесса аэрогелеобразования при сверхкритических условиях. Следуя этой идее, все методы получения аэрогеля используют для этой цели автоклав и осуществляют процесс при высоких температурах и давлении. По этой причине технология производства аэрогелей оказывается непростой, а сам продукт относительно дорогим, что ограничивает использование этого специфического объекта в разных прикладных задачах. Так, средняя плотность материала структур типа аэрогеля порядка 10^{-2} г/см³. Это типичная величина для фрактальных нитей и достижимая величина для аэрогелей (создаются образцы аэрогеля с плотностью 0,005 г/см³). В такой системе основная часть объема внутри объекта занята пустотами. Поэтому некоторые процессы, протекающие внутри этих структур, будут иметь аналогию с процессами в газах, но при этом будут проявлять свою специфику.



Рис. 3.10
Структура аэрогеля [7]

Например, если мы зажгли кусочек спички на воздухе, он будет гореть секунды, причем выделяемая при этом энергия будет в основном уноситься в воздух за счет конвекции. Конвекция воздуха обеспечивает и приток кислорода в зону горения. Если поместить кусочек спички в разреженный аэрогель, находящийся в воздухе, и поджечь, то конвекция будет отсутствовать и подход кислорода в зону горения будет обеспечиваться за счет диффузии кислорода, а уход энергии — за счет излучения пламени и частично за счет теплопроводности воздуха. В результате этого горение того же образца будет протекать не секунды, а минуты, и химическая энергия образца будет превращаться в основном в излучательную энергию [8].

На рис. 3.11 приведена электронная микрофотография (сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50VP (LEO) с системой микроанализа INCA Energy + (Oxford)) ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученного гидролизом

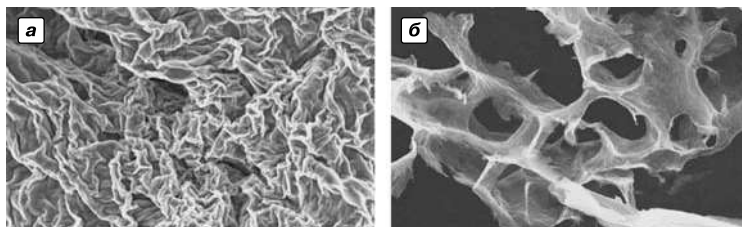


Рис. 3.11
Электронная микрофотография ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (а) и аэрогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (б).

эфира ванадиевой кислоты (3.11a), и аэрогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученного сублимационной сушкой коллоидного раствора полимерных лент геля (3.11б) [9].

Другим объектом, состоящим из фрактальных кластеров и являющимся в чем-то сходным с аэрогелем, являются фрактальные нити (см. рис. 2.2), полученные при лазерном облучении металлических поверхностей. Начало этому процессу дает образование плотной плазмы вблизи поверхности (давление — десятки-сотни атмосфер, температура — несколько тысяч градусов), которая разлетается в окружающее пространство и в процессе эволюции при охлаждении превращается во фрактальные нити.

Принципиальное значение для образования фрактальных нитей имеет приложение внешнего электрического поля, которое наводит индуцированные дипольные моменты на фрактальные кластеры, и они объединяются, образуя в конечном итоге фрактальные нити. Фрактальные нити являются аналогами аэрогелей, но в отличие от аэрогелей фрактальные нити анизотропны, ибо образуются во внешнем поле (диаметр нити в эксперименте составляет 30–40 мкм, длина — несколько сантиметров). Существенно, что нити формируются в свободном пространстве и далее прилипают к электродам, причем одновременно в эксперименте образуются несколько десятков фрактальных нитей.

Для образования фрактальных нитей должны быть выполнены два требования: во-первых, испаренное вещество должно быть в состоянии атомов и плазмы (а не капель), во-вторых, последняя стадия процесса эффективно протекает только во внешнем электрическом поле. Фрактальные нити могут образовываться из разного материала поверхности, в разных буферных газах и при разных способах воздействия на поверхность — лазерном облучении, электрическом пробое или разряде, взаимодействии поверхности с электронными или ионными пучками и в других случаях, когда это воздействие приводит к испарению атомов и ионов материала поверхности.

Действие потоков энергии на поверхность материала вызывает появление слабоионизованного плотного пара, эволюция которого во внешнем электрическом поле может привести к образованию совокупности фрактальных нитей. Такая форма вещества соответствует новому состоянию вещества и заслуживает внимательного изучения. Поскольку образование такого состояния вещества имеет универсальный характер, оно может возникать при разных физических явлениях в случае воздействия потоков энергии на твердые поверхности.

В зависимости от характера взаимодействия между нитями возможны два фазовых состояния. При слабом взаимодействии между нитями фрактальная нить не связана с соседями, а только сталкивается с ними. В конечном итоге такая система фрактальных нитей распадается на отдельные фрагменты. В другом предельном случае совокупность нитей образует жесткую конструкцию. Система связанных фрактальных нитей — фрактальный клубок — является своеобразным состоянием вещества, которое может быть образовано при разных способах воздействия потоков энергии на материалы во внешнем электрическом поле. Это состояние по своему удельному весу соответствует газам, а по поведению — жидкостям и твердым телам. Фрактальный клубок в силу жесткости конструкции обладает поверхностным натяжением, однако из-за мало-

го удельного веса поверхностное натяжение относительно невелико. Поэтому под действием потока газа вблизи отверстия сферическая форма поверхности фрактального клубка нарушается; из него вырывается цилиндрическая струя, с помощью которой все вещество перетекает по другую сторону отверстия. Там, вдали от отверстия, под действием поверхностного натяжения восстанавливается сферическая форма системы.

Другое свойство фрактального клубка связано с тем, что фрактальная нить состоит из нанометровых частиц и поэтому обладает развитой внутренней поверхностью. Размеры частиц в структуре фрактальных нитей заданы самим процессом их образования — рост частиц на последней стадии определяется их коагуляцией и заканчивается, когда температура расширяющейся плазмы сравнивается с температурой плавления вещества. А скорость коагуляции частиц резко падает с их размерами, так что размеры частиц в структуре слабо зависят от условий ее образования. Развитая внутренняя поверхность создает поверхностную энергию структуры. Эта энергия выделяется при сокращении площади внутренней поверхности, когда поверхностные молекулы оказываются внутри вещества и образуют новые химические связи.

Удельная внутренняя энергия может быть достаточно высокой (2–5 кДж/г), совпадающей с удельной химической энергией лучших порохов. Получается, что система фрактальных нитей является эффективным взрывчатым веществом, однако, к счастью, проявляются эти свойства при достаточно высоких температурах. Если в некоторой области фрактальной нити создать высокую температуру, то возникнет тепловой взрыв, который будет распространяться в виде тепловой волны вдоль нити и переходить на другие нити в точках пересечения.

На фронте тепловой волны структура плавится, распадаясь на отдельные капли. Объединение капель приводит к выделению энергии, которая идет на испарение молекул с поверхности образуемой капли. Эти молекулы переходят в соседние области структуры и, конденсируясь на ней, переносят туда энергию. Так тепловая волна переносится вдоль фрактальной нити. За фронтом тепловой волны охлаждение происходит за счет теплопроводности воздуха или газа, в котором находится нить. Тепловая волна разрушает соответствующую фрактальную нить, ее фронт в силу высокой температуры будет наблюдаться в виде движущейся светящейся точки, а по мере ветвления волн число таких точек будет возрастать.

3.6. КОНЦЕПЦИЯ МУЛЬТИФРАКТАЛА

В физике твердого тела реальные фрактальные структуры типа дислокаций, пор или трещин начали изучаться сравнительно недавно. Хотя наблюдение самих многомасштабных структур затруднительно, их последовательное описание может быть достигнуто только в рамках фрактальной идеологии. Такие неравновесные системы представляются как суперансамбли, состоящие из иерархически соподчиненных статистических ансамблей, которые, в свою очередь, состоят из набора подансамблей и т. д. Поэтому, говоря о фракталах в конденсированной среде, следует иметь в виду скорее использование

концепции, а не описание наблюдаемого геометрического образа, хотя первоначально фрактал был введен как геометрический объект в обычном физическом пространстве.

Как показывает опыт исследования турбулентности, фрактальные множества, представляющие реальные физические образования и процессы, характеризуются не одним значением размерности D , а целым их спектром. Это приводит к необходимости введения концепции мультифрактала, который можно представить как суперпозицию монофракталов с разными величинами D . Причем свойство неоднородности распределения проявляется с изменением характерных линейных масштабов измерения или наблюдения. Переход от фрактального описания к мультифрактальному означает переход от исследования масштабно-инвариантных свойств объектов, обладающих скейлинговой симметрией, к изучению особенностей распределений физических свойств или каких-нибудь других величин на геометрических носителях.

Рассмотрим некоторое множество или некоторую «популяцию», занимающую область с характерным линейным размером L или объемом L^3 . Элементы этого множества могут быть распределены по нему неравномерно, научно выражаясь, они могут быть подвержены флуктуациям.

Многие переменные подвержены флуктуациям. Например, золото встречается в высоких концентрациях лишь в очень немногих местах (наиболее известное место — Форт Нокс), в более низких концентрациях, в существенно большем числе мест и в очень низких концентрациях — почти повсюду. Важно отметить, что это утверждение остается в силе независимо от линейного масштаба, будь он глобальным, порядка нескольких метров, или микроскопическим.

С исследованием распределения физических или каких-нибудь других величин на геометрическом носителе связаны мультифрактальные меры. Они связаны также и с необходимостью разработки методов количественного описания (параметризации) внешне хаотических (сложных) структур и субструктур материалов — границ зерен, скоплений дислокаций, совокупностей точечных дефектов, пор, мелкодисперсных частиц вторичных фаз и др. Под параметризацией понимается способ описания различных систем с помощью некоторых количественных характеристик (метрик), таких как размер, размерность, площадь, масса, температура и др. Введение количественных характеристик, позволяющих так или иначе различать подобные друг другу системы, является инструментом научного исследования, которое полностью определяется способом и уровнем описания объекта исследования.

Мультифрактальная параметризация структур основана на генерации тем или иным способом (и/или с использованием того или иного распределения) меры. Для этого исследуемый объект с неупорядоченной структурой «помещается» в евклидово пространство, которое разбивается на ячейки характерного размера. Ячейкам приписываются «веса» в соответствии с распределением, которым характеризуется объект. Каждой ячейке сопоставляется мера (вес) в виде некоторого положительного числа, а полученная совокупность (матрица) значений задает глобальную меру на том или ином масштабе дискретизации изображения структуры. Основной идеей мультифрактального подхода к количественному описанию структур различной природы является построение

тем или иным способом меры множества, аппроксимирующего изучаемую структуру. Разбиение пространства, охватывающего множество, на элементарные гиперячейки и суммирование непустых, т. е. содержащих элементы множества, ячеек в определенном смысле эквивалентно покрытию исследуемого множества, называемого носителем меры.

Разбивая на ячейки евклидово пространство, охватывающее изучаемую структуру, можно приписать каждой ячейке свою меру (вес) соответственно природе объекта (доли массы, площади, энергии и пр.). Таким образом, исследуемое самоподобное множество моделируется набором взаимопроникающих множеств сингулярностей α , каждое из которых имеет соответствующую размерность.

Изучение скейлинговых свойств обобщенной корреляционной функции меры при некоторых предположениях относительно скейлинга самой меры (или без них) предоставляет исследователям широкие возможности для довольно тонкой идентификации объектов со сложной структурой, часто неразличимых (или плохо различимых) при традиционных способах описания. Под скейлингом понимается свойство масштабной инвариантности измеряемых характеристик, что математически выражается степенными зависимостями характеристик от масштаба измерения. В общих чертах такой подход к количественному описанию структур дает возможность ставить в соответствие изучаемой структуре кривые (графики зависимостей) характерного вида. Некоторые параметры этих кривых вычисляются довольно точно даже при достаточно грубой обработке компьютерных изображений структур, поэтому их можно использовать для количественного описания, а сам подход получил название мультифрактального формализма.

Даже относительно грубые оценки мультифрактальных параметров структур в соединении с их качественной нагрузкой на основании информационной интерпретации мультифрактального формализма позволяют извлекать дополнительные сведения о различных процессах, например разрушений в реальных материалах. Значения фрактальных размерностей структур поверхностей изломов лежат в довольно узком диапазоне ($1,9 < D < 2,0$), что свидетельствует об ограниченности параметризации структур с помощью лишь одной величины фрактальной размерности.

Мультифрактальный формализм может служить основой эффективной количественной параметризации структур материалов, количественно отражая такие свойства структур, как сложность, упорядоченность и неоднородность. Мультифрактальный формализм предоставляет дополнительные возможности для прогнозирования механических свойств материалов и предсказания возможных путей эволюции структуры при внешних воздействиях, а также для оптимизации структур материалов.

Идея о том, что фрактальная мера может быть представлена взаимосвязанными фрактальными подмножествами, изменяющимися по степенному закону с различными показателями, открывает новый простор для применений фрактальной геометрии к физическим системам. Исследование мультифракталов представляет собой быстро развивающуюся область физики фракталов. Ведущее положение и приоритет в использовании концепции фракталов

в исследовании металлических материалов принадлежит школе профессора В. С. Ивановой. Первый вариант методики мультифрактальной параметризации структур материалов был создан в 1993 г. в Лаборатории прочности металлических материалов ИМЕТ РАН Г. В. Встовским, А. Г. Колмаковым и В. Ф. Терентьевым.

Возможны два пути генерации мультифрактала: 1) геометрическое построение, в процессе которого исходный фрагмент делится на несколько блоков, число и взаимное положение которых затем изменяются, и процесс многократно повторяется; 2) метод свертывания, где в отличие от предыдущего построения остаются постоянными как число блоков, так и полная величина их физической меры (например, масса); сам же процесс построения сводится к сжатию блоков (свертыванию).

Особый интерес представляет генерация меры по «рельефу» плоского изображения структуры (микрофотографии). Современные компьютерные технологии позволяют любую микрофотографию представить в оцифрованном виде, даже если она изначально не была получена именно таким образом, как матрица дискретных, одинаковых по размеру элементов изображения — пикселей. Пикселы — это «точки» различных цветов, уровней серости и пр. Каждому пикселу приписываются три числовые характеристики (координаты): две из них задают положение пиксела на плоскости изображения, а третья — его полутоновую характеристику или цвет. Цветовые характеристики пикселей задаются целыми числами: от 0 до 256 — для цветных изображений, от 0 до 256 — для серых изображений и 0–1 — для черно-белых изображений (бинарные матрицы из нулей и единиц). «Координаты» пикселей на плоскости представляют собой номера рядов и колонок в матрице пикселей (с помощью которой представляются изображения в цифровом виде) и также задаются целыми числами. Значение цветовой характеристики можно интерпретировать как высоту рельефа в данной точке (пикселе) изображения. Таким образом, используя цветовую характеристику пиксела как обычное число, можно представить себе плоское изображение в виде рельефа поверхности в трехмерном пространстве. Причем координаты точек этой поверхности имеют целочисленные значения.

При изучении топографических структур вместо характеристик цвета можно использовать и непосредственно значение высоты рельефа изучаемой поверхности (после нормировки и/или дискретизации для получения целочисленных значений высоты). Примером таких структур могут служить трехмерные цифровые изображения поверхности материалов, полученные с помощью туннельного зондового, атомно-силового или растрового электронного микроскопа. Генерируемая по характеристике цвета или высоты на множестве элементарных ячеек мера может непосредственно использоваться для мультифрактального анализа изображений. Таким образом, при разбиении охватываемого пространства, в котором содержится изучаемый объект, на нем можно генерировать меру, распределение некоторой эффективной не меняющей свой знак величины. Сам объект называется носителем меры. Такая интерпретация мультифрактального формализма не является единственной. Имеются интерпретации Мандельброта, термодинамическая и информационная. Послед-

няя дает ряд дополнительных возможностей и позволяет вводить характеристики упорядоченности и однородности упорядоченных структур и измерять относительную величину степени нарушения фрактальной симметрии.

Для практических расчетов применяется метод генерации мер огрубленных разбиений (МГМОР). При использовании данного метода охватывающее изучаемую структуру пространство разбивается на как можно более «мелкие» равные элементарные ячейки определенного размера. Их величина может определяться условиями эксперимента, способом представления наблюдаемой структуры, чувствительностью аппаратуры и пр. Форма ячеек предполагается кубической в трехмерном пространстве или квадратной для изучаемой структуры на плоскости. Размеры элементарных ячеек во всех направлениях предполагаются равными, что является дополнительным условием, наложенным на равноячеечное разбиение. Число элементарных ячеек должно быть достаточно большим. Практически во всех случаях исследования мультифрактальных свойств реальных объектов введение такого разбиения и вычисление на нем меры соответственно природе изучаемых объектов, реально осуществимы.

Конкретный практический алгоритм выглядит следующим образом. Оцифрованные изображения представляют собой матрицы точек — пикселей, каждый со своей цветовой характеристикой, которая фактически является целым числом. Если каждое такое число разделить на сумму всех чисел на фотографии, то получится мера для каждого пикселя. Теперь на основе этой меры можно сгенерировать меры огрубленных разбиений изображения на большие ячейки из 2×2 , 3×3 и т. д. пикселей, просто складывая меры отдельных пикселей в укрупненных ячейках. Таких разбиений можно сделать довольно много, если удачно выбрать размер изображения в пикселах.

Для случая плоских бинарных структур после дискретной аппроксимации их изображений получаются двумерные матрицы нулей и единиц, и далее проводится ряд последующих разбиений матриц на более крупные ячейки построением для каждого разбиения характеристической меры в виде равноячеечного распределения единиц. Для вычисления мультифрактальных характеристик пределы при переходе к бесконечно измельченным разбиениям заменяются на производные, или наклоны, которые можно оценить в логарифмических или полулогарифмических осях методом наименьших квадратов, посчитав суммы по нескольким огрубленным разбиениям для каждого q из заданного интервала с заданной частотой.

Способ вычисления мультифрактальных характеристик состоит в том, что, используя набор огрубленных разбиений с их мерами для каждого разбиения, рассчитывается его обобщенная корреляционная функция для всех заданных величин q из некоторого диапазона. Далее для каждой такой обобщенной корреляционной функции строится аналог графика Ричардсона в двух логарифмических осях и по методу наименьших квадратов определяется его наклон. В результате получается оценка экспоненты обобщенной корреляционной функции. После численного построения функции для некоторого диапазона значений q , взятых с заданной частотой, численно берется производная и рассчитываются спектры размерностей.

3.7. ФРАКТАЛЫ В РАДИОЭЛЕКТРОНИКЕ

В ИРЭ РАН, начиная с 80-х гг. XX в., разрабатывалась концепция новых информационных технологий в радиолокации и радиофизике с использованием текстурных и фрактальных мер на основе принципов нелинейной динамики, были введены понятия текстурных сигнатур, фрактальных сигнатур и фрактальных кепстров. Термины «фрактальная радиофизика», «фрактальная радиолокация», «фрактальные радиосистемы» отражают принципиально иной подход к представлению информационных составляющих электрических сигналов и электромагнитного поля в целом [10–13]. В начале этого цикла исследований рассматривались фильтрации сверхслабых радиосигналов и изображений в оптическом и миллиметровом диапазонах длин волн при существенно негауссовских помехах, но, в отличие от зарубежных работ, в работах ИРЭ РАН с самого начала была заложена идея фрактальной цифровой обработки малоконтрастных изображений, в том числе и фракталов на фрактальном фоне.

Этот подход базируется на идее нетривиальной масштабной инвариантности скейлинга и разделах современного функционального анализа, которые связаны с теорией множеств, теорией дробной размерности, общей топологией, геометрической теорией меры и теорией динамических систем [14].

В этом случае открываются большие потенциальные возможности и новые перспективы в обработке многомерных сигналов и в родственных научных и технических областях. В настоящее время можно уверенно сказать, что наиболее адекватным языком современной радиофизики является язык нелинейной динамики, дробной (фрактальной) меры и топологии, а также информационно открытых диссипативных систем. Теория фракталов хорошо вписывается в методы адаптивной обработки сигналов когерентной и некогерентной радиолокации (пример — синтез фрактальных непараметрических обнаружителей радиосигналов в условиях сильного радиопротиводействия). Теория фракталов рассматривает вместо целочисленных мер дробные и базируется на новых количественных показателях в виде дробных размерностей D и соответствующих фрактальных сигнатур. Фрактальные дробные размерности D не только характеризуют топологию объектов, но и отражают процессы эволюции динамических систем и связаны с их свойствами. Теория фракталов и нелинейность составляют геометрию хаоса. По-видимому, фракталы — это не только язык хаоса, но и язык природы. По содержанию контуры всех природных объектов суть динамические процессы, внезапно застывшие в физических формах и объединяющие в себе устойчивость и хаос [15].

Согласно всем геометрическим понятиям фрактал — это абстракция, теоретическая модель, результат предельного перехода, недостижимый в действительности. Как отмечено в [16], «Любой портрет фрактала — не более чем условное, выполненное с конечной разрешающей способностью и потому огрубленное изображение основной тенденции — тренда, своего рода карикатура, обладающая портретным сходством с оригиналом, но отличающаяся от портрета, выполненного в реалистической манере».

В соответствии с этим А. А. Потапов предлагает следующее достаточно формализованное математическое определение фрактала. «Фрактал — это функциональное отображение или множество, получаемое в результате бесконечного рекурсивного процесса и имеющее следующие свойства: 1) самоподобие, или масштабную инвариантность (бесконечный скейлинг), т. е. фракталы на малых масштабах выглядят в среднем так же, как и на больших; 2) дробную размерность (называемую размерностью Хаусдорфа) строго бóльшую, чем топологическая размерность; 3) недифференцируемость и оперирование дробными производными и интегралами». Физическое определение фрактала следующее: «Фракталы — это геометрические объекты (линии, поверхности, тела), имеющие сильно изрезанную структуру и обладающие свойством самоподобия в ограниченном масштабе» [15].

Основываясь на полученных результатах, можно говорить о проектировании новых систем — фрактальных радиосистем [17, 18]. Такие фрактальные радиосистемы содержат (начиная со входа) фрактальные антенны и фрактальные обнаружители, основаны на фрактальных методах обработки информации, а в перспективе могут использовать фрактальные методы модуляции и демодуляции радиосигналов. Очевидно, что при таком «фрактальном» подходе к проектированию необходимо сосредоточить внимание на описании, а также на обработке радиофизических сигналов (полей) исключительно в пространстве дробной меры с применением гипотезы скейлинга и распределений с «тяжелыми хвостами» или устойчивых распределений. Применение рекурсивного процесса позволяет создавать самоподобную иерархическую структуру вплоть до отдельных проводящих дорожек в микросхеме и в наноструктурах. Фрактальные методы обработки сигналов, волновых полей и изображений в широком смысле основаны на той части информации, которая при классических методах обработки безвозвратно терялась. Иначе говоря, классические методы обработки сигналов принципиально выделяют только ту составляющую информации, которая описывается целой мерой. Фрактальные методы могут функционировать на всех «уровнях» сигнала: амплитудном, частотном, фазовом и поляризационном. Фрактальные радиосистемы и фрактальные радиоэлементы значительно расширяют возможности современной радиоэлектроники и могут быть перспективны для практического применения модернизации современных радиосистем [15]. Возможно применение различных принципов фрактальной модуляции, когда любые модулируемые параметры высокочастотного сигнала формируют по фрактальному закону с заданным скейлингом. Можно использовать классические фрактальные функции и множества (канторово и т. п.) на основе i -й и k -рекурсии. Применяя фрактальные законы изменения параметров гармонического колебания и электромагнитной волны, можно получить фрактальные: амплитудную (ФАМ), частотную (ФЧМ), фазовую (ФФМ) и поляризационную (ФПМ) модуляции. Также осуществляется двойная модуляция с поднесущей. Для дискретных систем передачи информации можно реализовать следующие виды фрактальной модуляции: амплитудно-импульсную (ФАИМ), широтно-импульсную (ФШИМ), частотно-импульсную (ФЧИМ), фазо-импульсную (ФФИМ), импульсно-кодovou (ФИКМ). Для радиоканалов вторая ступень модуляции может быть и традиционной (АМ,

ЧМ, ФМ, поляризационная). Аналогично вводится [19] новый класс фрактальных шумоподобных сигналов — когда в качестве переносчика информации используется случайный процесс с распределением мгновенных амплитуд по закону «устойчивого паретиана», т. е. с применением фрактального распределения с «тяжелыми хвостами». Существует возможность синтеза фрактальных шумоподобных составных сигналов. Можно также использовать известное стохастическое кодирование информации, в котором необходимо выделить участки скейлинга. В синтезе новых классов простых и сложных сигналов очень интересным и чрезвычайно перспективным направлением является применение операторов дробного интегродифференцирования.

В современных микро- и нанотехнологиях широко используются синергетические принципы самоорганизации [20]. В таких технологиях важными являются разработка и исследование свойств соответствующих материалов, объектов и структурных элементов, а также способов их размещения. Немаловажное значение для этих областей имеют и фрактальные структуры. При этом необходима разработка методов получения информации о структуре и свойствах исследуемых материалов.

В связи с интенсивным развитием методов обработки концентрированными потоками энергии (КПЭ): лазерной, плазменной, электроэрозионной — а также нанотехнологий (химическая сборка, золь-гель процессы, парофазное осаждение металлов, молекулярно-лучевая эпитаксия) возникают значительные трудности в описании и оценке шероховатости профильным методом. На основе проведенных экспериментов в ИРЭ РАН были впервые предложены методы оценок с использованием различных фрактальных характеристик качества поверхности изделий и свойств микрорельефа современных конструкционных материалов [21, 22]. В современных методах обработки материалов форма элементов шероховатости, их распределение на площади обработки сильно отличаются от традиционных, сформированных в рамках процесса обработки резанием в виде периодического чередования «выступов» и «впадин», описываемых в рамках евклидовой геометрии.

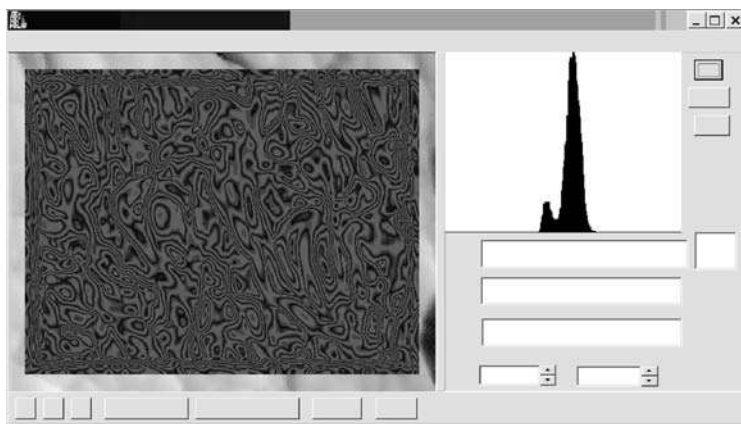


Рис. 3.12
Поле и гистограмма локальных фрактальных размерностей

Проблемы формирования качества поверхности, в частности шероховатости, в настоящее время особенно актуальны в связи с созданием новых технологий обработки материалов. Эти проблемы отчетливо видны в области нанотехнологий, для которых топология шероховатостей рассматривается не как вторичная характеристика, являющаяся «откликом» структуры поверхностного слоя на воздействие того или иного физического процесса (как в обработке резанием), а как свойство самой структуры, тем более что размеры таких слоев сопоставимы с длиной свободного пробега в них электронов. В работах ИРЭ РАН было доказано существование на уровне микрорельефа обработанных поверхностей фрактальных кластеров с распределением неровностей по степенным законам с «тяжелыми хвостами» (рис. 3.12).

На рис. 3.13 представлены примеры фрактального анализа поверхности образцов с плазменно-напыленным покрытием из гидроксиапатита. В зависимости от режимов напыления изменяется как содержание крупных и мелких пор, так и сама морфология покрытия, что приводит к соответствующим вариациям значений фрактальной размерности и поведения фрактальных сигнатур. Фрактальная размерность D весьма чувствительна к изменению технологических режимов.

Широкий разброс значений D , определяемый из гистограммы локальных фрактальных размерностей (рис. 3.14), позволяет говорить о многочисленных кластерных образованиях и указывает на нарушение процессов макрообразования. В этом случае объект следует отнести к мультифрактальным структурам. Микроструктура в этом случае характеризуется значительной неоднородностью и содержит участки частиц, успевших как частично, так и полностью кристал-

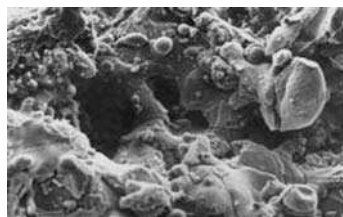


Рис. 3.13
Фрактальный анализ поверхности образцов с плазменно-напыленным покрытием из гидроксиапатита, изображение поверхности образцов

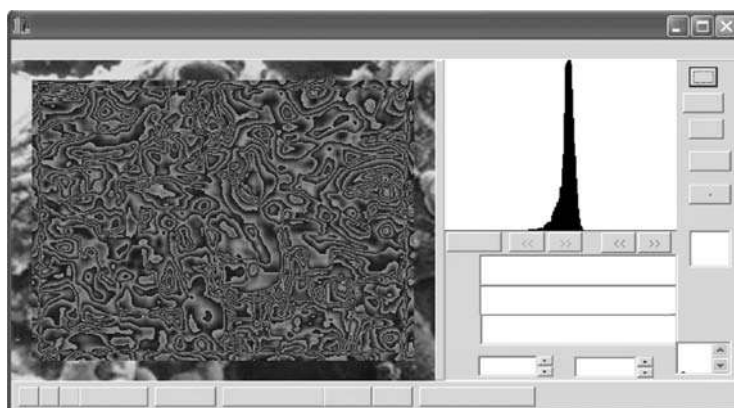


Рис. 3.14
Фрактальный анализ поверхности образцов с плазменно-напыленным покрытием из гидроксиапатита (справа гистограмма локальных фрактальных размерностей)

лизироваться до попадания на напыляемую деталь. На рис. 3.13 также видны поры больших размеров, которые ослабляют связь между частицами и ухудшают функциональные свойства детали.

При оптимизации режимов напыления (расстояния до плазматрона, тока дуги) поверхность покрытия становится однородной, исчезают многочисленные выступы и впадины, а распределение пор более равномерное. Гистограмма локальных фрактальных размерностей при этом сужается, что свидетельствует о преобладании структур (кластеров) с небольшим разбросом значений D . Полученную структуру можно уже использовать в качестве эталона для напыления последующих изделий. Таким образом, используя методы теории фракталов при оптимизации и автоматизации процессов плазменного напыления материалов на детали различного назначения, можно получить количественные характеристики структуры (изрезанность, извилистость, пористость) плазменно-напыленного покрытия и установить зависимость фрактальной размерности и фрактальных сигнатур покрытия с его физико-технологическими свойствами [15].

Как видно из вышеприведенных данных, программная реализация методов вычисления фрактальных характеристик (разработанных в ИРЭ РАН) позволяет непосредственно на экране компьютера отображать экспериментальные распределения локальных фрактальных размерностей. В режиме кластеризации, задавая требуемый диапазон локальных фрактальных размерностей ΔD , на экране компьютера получаем поле фрактальных размерностей, для которых все значения $D_i \in \Delta D$ отображаются определенным цветом. При этом на двумерном изображении поверхности образца псевдоцветом выделяются все кластеры с заданной величиной D фрактальной размерности. Таким образом, созданный в ИРЭ РАН комплекс программ позволяет автоматизированно и в режиме реального времени проводить анализ мультифрактальных характеристик любых исследуемых образцов и поэтому является достаточно уникальным. Актуальной является разработка фрактально-синергетической модели процесса формирования рельефа поверхности, основанной на анализе заложенных в методах группового воздействия процессов самоорганизации. При этом шероховатость поверхности и поверхностный слой материала необходимо рассматривать как единую иерархическую фрактальную или мультифрактальную структуру. Такая модель позволит не только прогнозировать механизмы формирования шероховатости и физико-механических свойств поверхностного слоя, но и управлять ими [15].

Современные и перспективные радиопоглощающие покрытия и материалы должны обеспечивать ослабление широкого спектра электромагнитного излучения при произвольных углах зондирования и поляризации падающего излучения. С этой точки зрения наиболее перспективно применение фрактальных искусственных композитов и метаматериалов, которые можно отнести к «интеллектуальным», или «умным». Для рассматриваемых задач в ИРЭ РАН предложены и используются в настоящее время следующие основные направления применения миниатюрных фрактальных антенн: использование фрактальных структур в фотонных и магнонных кристаллах, физическое моделирование фрактальных импедансов и дробных операторов, перколяционный

синтез наноструктурированных композитов [23, 24]. Данные фрактальные структуры могут иметь разнообразное функциональное назначение. Вначале проводится расчет коэффициентов отражения и пропускания таких материалов, затем решается обратная задача, т. е. определяются эффективные диэлектрические и магнитные проницаемости фрактальной многослойной среды, которые могут быть и тензорами в случае анизотропных материалов. При этом необходимо использовать многократное обращение к прямой задаче.

Фрактальные фотонные и магнонные кристаллы [25, 26] имеют ряд преимуществ перед классическими аналогами и являются принципиально новыми средами для передачи информации. В традиционных материалах с фотонными запрещенными зонами (ФЗЗ) используют брэгговское рассеяние, чтобы создать запрещенные зоны. Из-за брэгговского механизма рассеяния толщина и поперечные размеры фотонных кристаллов должны составлять несколько длин волн. Частотно-избирательные поверхности (ЧИП) селективно отражают электромагнитную волну заданной частоты. Они функционируют по принципу резонанса ряда взаимодействующих металлических элементов, расположенных периодически. Системы ФЗЗ и ЧИП работают обычно в единственном частотном диапазоне с подходящей длиной волны, затухающей в объеме периодически расположенных базовых функциональных блоков.

Применение планарных проводящих фракталов дает возможность создавать сложные отражающие и пропускающие зоны в широком диапазоне частот. В этом случае фрактальная структура может быть сверхволновой. При конструировании фрактальных фотонных и магнонных кристаллов удобно использовать детерминированные геометрические фракталы, которые имеют легко прогнозируемые характеристики и могут быть достаточно просто сгенерированы. Именно они и применяются чаще всего во фрактальных антеннах и аналогичных устройствах.

Из работ школы А. А. Потапова следует, что резонансные длины волн могут быть намного больше, чем размеры образца. При этом низкочастотный резонанс определяется самой длинной металлической линией во фрактале, а такая линия намного превышает линейные размеры фрактала. Это обеспечивает его «сверхволновые» свойства, т. е. фрактальная пластина может эффективно отражать электромагнитные волны с длинами, намного большими, чем поперечные размеры.

Например, экспериментально и численно было показано, что пластина размерами 28×29 мм, содержащая фрактал шестого порядка, почти полностью отражает электромагнитные волны частотой 3,85 ГГц (совпадающие с одной из резонансных линий фрактального образца), в то время как медной пластине такого же размера не удастся преградить путь этой волне, поскольку она (пластина) гораздо меньше длины волны, приблизительно равной $\lambda = 78$ мм. Такие «сверхволновые» свойства означают, что фрактальная пластина может действовать как компактный отражатель. Для таких нанотехнологий в ИРЭ РАН были разработаны алгоритмы и программы, позволяющие рассчитывать различные конфигурации реально действующих фрактальных структур рассматриваемых кристаллов [25, 26]. Следует отметить, что единственный резонанс низкой частоты может быть также достигнут в периодически резонирующей системе, например в «высокоимпедансной поверхности», в то время как фрактал имеет многочисленные низкочастотные резонансы.

Фрактальные картины всегда имеют самоподобный ряд резонансов, приводящих к логарифмической периодичности рабочих зон. Связанная топологическая фрактальная структура обеспечивает модулирование коэффициента пропускания электромагнитных волн. Самая нижняя частота ослабления соответствует длинам волн, которые значительно превышают внешние размеры фрактальной пластины, при этом такие фрактальные структуры становятся сверхволновыми отражателями.

Для управляемых интеллектуальных покрытий также можно использовать принцип реконфигурируемых фрактальных антенных решеток с электронной коммутацией подрешеток. Чрезвычайно широкополосный охват частот плюс компактные универсальные форм-факторы позволяют фрактальным антеннам контролировать коммуникации при распознавании сигналов, не обнаруживая себя. Широкополосные фрактальные антенны способствуют появлению наиболее передовых мобильных тактических коммуникаций, комбинируя полосу пропускания, способность к взаимодействию, регулирование мощности и компактную форму.

Таким образом, работы в области создания новой элементной базы на основе фрактальных фотонных и магннных кристаллов и их модификаций являются важными, поскольку именно такая база позволит синтезировать новейшие устройства обработки и передачи информации. Проведенный анализ показывает, что физические фракталы допускают ряд самоподобных резонансов, которые приводят к сложным запрещенным зонам и серии полос пропускания электромагнитных волн в широком частотном диапазоне.

Многополосный режим функционирования, перекрытие обширного спектрального диапазона и полосы пропускания, соответствующие длинам волн, которые значительно больше размеров образцов, способствуют тому, что фрактальные пластины становятся чрезвычайно интересной и полезной частотно-избирательной средой. В частности [27], появляются перспективы создания оптического компьютера с использованием фотонно-кристаллической элементной базы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое континуум вообще и числовой континуум в частности?
2. Как формулируется понятие фрактала?
3. Что такое инициатор и генератор?
4. Что является инициатором для построения кривой Коха?
5. В реальных физических системах фрактальная размерность D выполняется для любых масштабов длины?
6. Какой физический смысл имеет фрактальная размерность?
7. Что такое канторова пыль?
8. Примеры природных фракталов.
9. Какой реальный физический объект можно сопоставить с канторовой пылью?
10. Что такое перколяция?
11. Что такое фрактальный кластер?
12. В чем отличие фрактального кластера от обычного кластера?
13. Что такое «вязкие пальцы»?
14. Какие существуют физические методы определения фрактальной размерности?
15. Какие существуют геометрические методы определения фрактальной размерности?

16. В чем сущность метода ОДА?
17. В чем сущность метода ККА?
18. В чем сущность дисперсионного метода определения фрактальной размерности?
19. В чем сущность метода островов среза определения фрактальной размерности?
20. В чем сущность метода вертикальных срезов определения фрактальной размерности?
21. Какие существуют типы фрактальных размерностей?
22. Как описать процесс кристаллизации с помощью фрактального подхода?
23. В чем заключается метод ртутной порометрии?
24. Что такое фрактоны?
25. Какие существуют методы получения фрактальных структур?
26. Что такое аэрогель и ксерогель?
27. Что такое фрактальная нить и фрактальный клубок?
28. Зачем нужна концепция мультифракталов?
29. На чем основана мультифрактальная параметризация структур?
30. Что такое метод генерации мер огрубленных разбиений?
31. В чем преимущество фрактальных антенн?

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Кузнецов, Б. Г.* Развитие физических идей от Галилея до Эйнштейна в свете современной науки. — 3-е изд. — М. : Книжный дом ЛИБРОКОМ, 2010. — 520 с.
2. *Баранцев, Р. Г.* Синергетика в современном естествознании. — М. : Едиториал УРСС, 2003. — 144 с.
3. *Короленко, П. В.* Новационные методы анализа стохастических процессов и структур в оптике : учеб. пособие / П. В. Короленко, М. С. Маганова, А. В. Меснянкин. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д. В. Скобельцына, 2004. — 82 с.
4. *Золотухин, И. В.* Новые направления физического материаловедения : учеб. пособие / И. В. Золотухин, Ю. В. Калинин, О. В. Стогней. — Воронеж : Издательство Воронежского государственного университета, 2000. — 360 с.
5. *Кабалдин, Ю. Г.* Методика оценки фрактальной размерности наноструктур / Ю. Г. Кабалдин, А. А. Просолович, А. С. Хвостиков // Тр. Пятого Междунар. междисциплинарного симпозиума ФиПС-08 «Прикладная синергетика в нанотехнологиях», 17–20 ноября 2008. — М. : МАТИ, 2008. — С. 407–409.
6. *Золотухин, И. В.* Фракталы в физике твердого тела // СОЖ. — 1988. — № 7. — С. 108–113.
7. *Aerogels* / Ed. J. Frieke. — Berlin a. o. : Springer Verlag, 1986.
8. *Смирнов, Б. М.* Энергетические процессы в макроскопических фрактальных структурах // УФН. — 1999. — Т. 161. — № 6. — С. 171–200.
9. *Смирнов, Б. М.* Аэрогели // УФН. — 1987. — Т. 152. — Вып. 1. — С. 133–157.
10. *Потапов, А. А.* Синтез изображений земных покровов в оптическом и миллиметровом диапазонах волн : дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М. : ИРЭ РАН, 1994. — 436 с.
11. *Потапов, А. А.* Фракталы в радиофизике и радиолокации. — М. : Логос, 2002.
12. *Потапов, А. А.* Фракталы в радиофизике и радиолокации: топология выборки. — М. : Университетская книга, 2005.
13. *Потапов, А. А.* Фракталы и хаос как основа новых прорывных технологий в современных радиосистемах. Дополнение к кн. : Кровер, Р. Фракталы и хаос в динамических системах / пер. с англ. / под ред. Т. Э. Кренкеля. — М. : Техносфера, 2006. — С. 374.
14. *Новейшие методы обработки изображений* / под ред. А. А. Потапова. — М. : Физматлит, 2008.
15. *Потапов, А. А.* Системные принципы и элементная база фрактальной радиоэлектроники. Ч. I. Этапы становления и состояние / А. А. Потапов, А. Х. Гильмутдинов, П. А. Ушаков // Радиотехника и электроника. — 2008. — Т. 53. — № 9. — С. 1–46.
16. *Данилов, Ю. А.* Лекции по нелинейной динамике. — М. : Постмаркет, 2001.

17. *Потапов, А. А.* Синергетические принципы нелинейной динамики и фракталы в разработке новых информационных технологий для современных радиосистем // Радиотехника. — 2005. — № 8. — С. 73.
18. *Потапов, А. А.* Синергетика. — М. : Изд-во МГУ, 2006. — Т. 8. — С. 163.
19. *Потапов, А. А.* Нелинейный мир. — 2007. — Т. 5. — № 78. — С. 415.
20. Сб. материалов XIII Междунар. науч.-тех. конф. «Высокие технологии в промышленности России» и XX Междунар. симп. «Тонкие пленки в электронике» (Москва, МГТУ им. Н. Э. Баумана, 6–8 сентября, 2007), посвященные 50-летию освоения космоса. — М. : ОАО ЦНИТИ Техномаш, 2007.
21. *Булавкин, В. В.* Синергетический подход на основе фрактальных сигнатур в задачах качественной и количественной оценки микрорельефа обработанных поверхностей изделий / В. В. Булавкин, А. А. Потапов, О. Ф. Вячеславова // Нелинейный мир. — 2005. — Т. 3. — № 1–2. — С. 128–145.
22. *Потапов, А. А.* Исследование микрорельефа обработанных поверхностей с помощью методов фрактальных сигнатур / А. А. Потапов, В. В. Булавкин, В. А. Герман [и др.] / ЖТФ. — 2005. — Т. 75. — № 5. — С. 28–45.
23. *Потапов, А. А.* Фрактальный конденсатор, дробные операторы и фрактальные импедансы / А. А. Потапов, А. А. Потапов-мл., В. А. Потапов // Нелинейный мир. — 2006. — Т. 4. — № 4–5. — С. 172–187.
24. *Потапов, А. А.* // Мат. I Междунар. научн. конф. «Наноструктурные материалы-2008: Беларусь — Россия — Украина (НАНО-2008)» (Минск, 22–25 апреля 2008). — Минск : Белорус. наука, 2008. — С. 532.
25. *Гуляев, Ю. В.* Фракталы в новых средах передачи информации / Ю. В. Гуляев, С. А. Никитов, Е. Н. Матвеев [и др.] // Тр. XLVI науч. конф. МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (Долгопрудный, МФИТ, 28–29 ноября 2003). — М. : МФТИ, 2003. — Ч. V. — С. 105.
26. *Гуляев, Ю. В.* Фракталы в фотонных и манонных кристаллах / Ю. В. Гуляев, С. А. Никитов, А. А. Потапов [и др.] // Тр. XII Междунар. конф. по спиновой электронике и гироевекторной электронике (Фирсановка МО, 19–21 декабря 2003). — М. : МЭИ, 2003. — С. 7.
27. *Гуляев, Ю. В.* Фотонные и магнитофонные кристаллы — новая среда для передачи информации / Ю. В. Гуляев, С. А. Никитов // Радиотехника. — 2003. — № 8. — С. 26–30.
28. *Мандельброт, Б.* Фрактальная геометрия природы. — М. : Институт компьютерных исследований, 2002. — 656 с.
29. *Иванова, В. С.* Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов. — М. : Наука, 1992. — 160 с.
30. *Иванова, В. С.* Синергетика и фракталы в материаловедении / В. С. Иванова, А. С. Балланкин, И. Ж. Бунин [и др.] — М. : Наука, 1994. — 383 с.
31. *Встовский, Г. В.* Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г. В. Встовский, А. Г. Колмаков, И. Ж. Бунин. — М. ; Ижевск : НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001. — 116 с.
32. *Федер, Е.* Фракталы / пер. с англ. — М. : Мир, 1991. — 254 с.
33. *Смирнов, Б. М.* Физика фрактальных кластеров. — М. : Наука, 1991. — 136 с.
34. *Золотухин, И. В.* Фракталы в конденсированных средах: полимеры и биологические структуры : учеб. пособие / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин. — Воронеж : Воронеж. гос. техн. ун-т, 2002. — 89 с.
35. Фракталы в физике / пер. с англ. / под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти // Тр. VI Междунар. симпозиума по фракталам в физике. — М. : Мир, 1988. — 672 с.
36. *Зосимов, В. В.* Фракталы в волновых процессах / В. В. Зосимов, Л. М. Лямшев // УФН. — Т. 64. — № 4. — 1995. — С. 361–401.
37. *Морозов, А. Д.* Введение в теорию фракталов. — М. ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2002. — 160 с.
38. *Олемской, А. И.* Синергетика конденсированной среды / А. И. Олемской, А. А. Кацнельсон. — М. : Едиториал УРСС, 2003. — 336 с.

4.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИНАМИКИ

С точки зрения особенностей взаимодействия с внешней средой все системы (от маленького вируса до гигантской звездной системы) делятся на открытые, закрытые и изолированные. Открытая система обменивается с внешней средой веществом, энергией и информацией, вследствие чего в ней происходят различные процессы, изменяющие ее состояние во времени. Такая система, во-первых, находится в состоянии неустойчивого равновесия, поскольку обмен веществом, энергией и информацией с внешней средой все время изменяет ее состояние и она просто не успевает должным образом отреагировать на все эти изменения. Она достигает равновесия с изменившейся средой, как приходит новое изменение. Во-вторых, по указанным причинам и потому, что процессы, происходящие в ней, необратимы, она эволюционирует во времени, причем в зависимости от изменения начального состояния системы ее эволюция может протекать различным образом. В отличие от этого изолированная система идеально изолирована от внешней среды и не обменивается с ней ни энергией, ни веществом, ни информацией и пребывает в состоянии равновесия и покоя. Поэтому наблюдать ее невозможно, для стороннего наблюдателя она как бы и не существует. С точки зрения классической термодинамики закрытая система обменивается с окружающей средой тепловой энергией, а в общем случае — просто энергией. Если вывести каким-либо образом закрытую систему из положения равновесия путем внешнего энергетического воздействия, то через некоторое время за счет релаксационных процессов равновесное состояние в системе восстановится. В связи с этим термином (закрытая) в последнее время появились некоторые тонкости. В частности, вследствие обмена информацией с окружающей средой — если имеет место такой обмен, то на энергетической или вещественной основе? И возможна ли трансформация энергии в вещество и наоборот? И какой вид энергии соответствует закрытой системе, а какой открытой? Поэтому наблюдается некоторый разброд в умах по поводу закрытости и изолированности систем. Иногда стали под закрытой системой подразумевать изолированную, которая тем не менее в какие-то моменты обменивается с окружающей средой энергией (или инфор-

мацией), а потом «закукливается» и начинает релаксировать в изолированном состоянии.

Классическая физика в основном рассматривает закрытые системы в классическом понимании, а если на такую систему подается какое-то возмущение, то часто рассматриваются только два состояния — до возмущения и после него, когда система придет в равновесие. В остальных случаях приходится оговаривать, с какими приближениями, упрощениями и допущениями систему можно считать закрытой.

Биологические системы принципиально не могут быть закрытыми, они эволюционируют с уменьшением энтропии до момента прекращения своего существования и с ее увеличением после смерти (процесс разложения). Переход к изучению открытых систем означает не только ломку сложившихся научных стереотипов, но и изменение подхода к анализу и применение каких-то новых приемов.

Поскольку для открытых систем непригоден принцип временной инвариантности, описание процессов, происходящих в открытых системах, отличается от такового для закрытых. Для описания закрытой системы используются уравнения, обратимые во времени, и, соответственно, обратимы во времени все происходящие в ней процессы, а время является обратимым. В открытых системах происходящие процессы необратимы во времени, а время получает в них направление.

Один из существующих подходов, вызывающий особый интерес, это изучение так называемых динамических систем. Под динамической системой понимают любой объект или процесс, для которого однозначно определено понятие состояния как совокупности некоторых величин в данный момент времени и задан оператор, описывающий эволюцию из начального состояния во времени. Такой системой может быть объект любой природы (физической, химической, биологической и даже социальной или экономической), состояние которого изменяется во времени, дискретно или непрерывно.

Теория динамических систем, которую развивали такие математики, как Пуанкаре, Андронов, Колмогоров, Арнольд, стала применяться для описания самых разных объектов. Понятие динамической системы, первоначально возникшее как обобщение понятия системы механической природы, было существенно расширено. Динамические системы — это механические, физические, химические и биологические объекты, вычислительные процессы и процессы преобразования информации, совершаемые в соответствии с конкретными алгоритмами. Описание динамических систем в смысле задания оператора эволюции также допускает большое разнообразие: оно осуществляется с помощью дифференциальных уравнений, дискретных отображений, с помощью теории графов, теории марковских цепей и т. д. Выбор одного из способов описания задает конкретный вид математической модели соответствующей динамической системы.

Все системы делятся на линейные и нелинейные. Геометрическим образом линейной функции на плоскости будет прямая линия, а геометрическим образом нелинейной функции — любая кривая. Для линейной функции одинаковые приращения независимой переменной (x) вызывают одинаковые приращения значений функции (y), в какой бы части области определения ни нахо-

дилось то значение независимой переменной, которой придается приращение, как это показано на рис. 4.1а. Нелинейные функции ведут себя совершенно иначе, как это демонстрирует рис. 4.1б. На приведенном графике вначале вообще проявляется «безразличие» к приращениям x , затем падение, потом на малое приращение x следует мощный рост y и т. д.

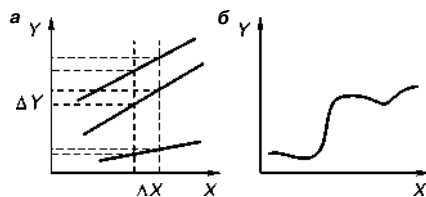


Рис. 4.1
Линейные и нелинейные функции

Надо признать, что даже если на каком-то этапе эксперимента мы сталкиваемся с линейной зависимостью, то рано или поздно линейный характер нарушается. Например, удлинение нити под действием нагрузки сначала носит линейный характер, а потом нить рвется; или путь, пройденный автомобилем при постоянной скорости, линейно зависит от времени, но только до момента встречи со светофором или возникновения ДТП и пр.

То, что точно описывает характерные особенности одного класса нелинейных функций, может быть абсолютно неприменимо к другому их классу. При переходе в нелинейный мир навсегда утрачивается краеугольный камень предыдущей физики — принцип суперпозиции, позволявший конструировать любую задачу как набор частных решений, к примеру, всем известная кусочно-линейная аппроксимация.

Принцип суперпозиции, он же принцип наложения, — это допущение, согласно которому если составляющие сложного процесса воздействия взаимно не влияют друг на друга, то результирующий эффект будет представлять собой сумму эффектов, вызываемых каждым воздействием в отдельности. Принцип суперпозиции строго применим к системам, поведение которых описывается линейными соотношениями, т. е. для линейных систем. К примеру, если среда, в которой распространяется волна, линейна, то ее свойства не меняются под действием возмущений, создаваемых волной, или внешних условий (например, температуры или давления). Соответственно, все эффекты, вызываемые негармонической волной, могут быть определены как сумма эффектов, создаваемых каждой из ее гармонических составляющих. С помощью преобразования Фурье любую негармоническую функцию можно представить как комбинацию гармонических.

Нелинейность в мировоззренческом смысле означает многовариантность путей развития, наличие выбора из альтернатив путей и определенного темпа эволюции, а также необратимость эволюционных процессов. Нелинейность в математическом смысле означает определенный вид математических уравнений (нелинейные дифференциальные уравнения), содержащих искомые величины в степенях больше единицы или коэффициенты, зависящие от свойств среды. Т. е. в случае применения классических моделей будущее объекта однозначно детерминировано и его можно предсказать, зная прошлое объекта (исходные данные для моделирования). А фракталы применяются в том случае, когда объект имеет несколько вариантов развития и состояние системы определяется положением, в котором она находится на данный момент, что является попыткой смоделировать хаотичное развитие.

Реальный мир весьма далек от идеалистического линейного существования и описывается совершенно нелинейными функциями. Причем это относится даже к таким наукам, как социология и экономика. Для описания нелинейного мира необходима не только новая математика (она уже есть), но и способность воспринимать новое и непривычное. Однако самое болезненное для большинства, так сказать пик формы, — это соединение нелинейных и открытых систем.

Речь идет о системах, имеющих выход и вход, т. е. обменивающихся с окружающей средой потоками энтропии (энергии, вещества, информации), благодаря чему система оказывается выведенной из состояния термодинамического равновесия. Система становится неравновесной, в ней происходят необратимые процессы, которые могут самопроизвольно протекать только в одном определенном направлении. Нелинейность означает, что распространяющиеся через систему потоки энтропии изменяют ее параметры в настолько большей мере, чем интенсивней эти потоки. Поэтому динамику системы описывают нелинейные модели, например нелинейные дифференциальные уравнения. Они имеют не одно, а несколько возможных решений, т. е. система может эволюционировать несколькими путями. Изменение параметров системы способно вызывать ветвление пути эволюции, т. е. бифуркацию. Сложность означает, что система является иерархией подсистем, образующих целостность, и протекающие процессы имеют кооперативный (коллективный) характер. К числу названных систем относятся самые разнообразные: живая клетка, организм, город, лазер, популяция животных, человеческое общество, государство и социум и т. п. Причем совершенно не обязательно, чтобы процесс эволюции системы шел по линии повышения ее структурной организации. Система может в процессе эволюции и деградировать, в чем каждый может убедиться, выглянув в окно или включив телевизор. Физическим примером служит эволюция газа к равновесному состоянию, которое согласно Больцману является наиболее хаотическим.

Физика открытых систем — междисциплинарное научное направление. Для его характеристики можно привести краткий перечень ключевых слов и понятий: хаос и порядок; открытые системы; критерии относительной степени упорядоченности состояний открытых систем; норма хаотичности; деградация и самоорганизация; диагностика открытых систем; конструктивная роль динамической неустойчивости движения атомов; переход от обратимых уравнений к необратимым. Благодаря сложности открытых систем в них возможно образование различного рода структур. Диссипация играет при образовании структур конструктивную роль. Это кажется, на первый взгляд, удивительным, так как понятие диссипации ассоциируется с затуханием различного рода движений, с рассеянием энергии, с потерей информации. Однако, и это чрезвычайно существенно, диссипация необходима для образования структур в открытых системах. Чтобы подчеркнуть это, И. Пригожин ввел термин «диссипативные структуры». Это чрезвычайно емкое и точное название объединяет все виды структур: временные, пространственные и, наконец, наиболее общие пространственно-временные структуры [1].

Хаос и порядок — понятия, которые играли существенную роль уже в мировоззрении философов древности, в частности представителей школы Платона. По представлениям Платона и его учеников, хаос — состояние материи, которое остается по мере устранения возможностей проявления ее свойств. С другой стороны, из хаоса возникает все, что составляет содержание мироздания, т. е. из хаоса может рождаться порядок. В физике понятия «хаос» и «хаотическое движение» являются фундаментальными, но все же недостаточно четко определенными. Согласно Больцману, наиболее хаотическим является движение в состоянии равновесия. Хаотическими, однако, называют и движения, далекие от равновесного. Это, например, «движения» в генераторах шума,

предназначенных для подавления сигналов. Хаотическими называют, как правило, и различного рода турбулентные движения в газах и жидкостях. Примером служит турбулентное движение потоков жидкости или газа. Оно возникает из ламинарного движения при достижении скорости потока определенного значения. При этом представление о турбулентном движении как более хаотичном, чем ламинарное, кажется само собой разумеющимся. Такой вывод основан, однако, на смешении понятий сложности и хаотичности. При наблюдении турбулентного движения проявляется именно сложность движения. Вопрос же о степени хаотичности требует дополнительного анализа, и для количественных оценок необходимы соответствующие критерии.

Традиционно таким критерием является критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{v \cdot d}{\nu},$$

где v — скорость потока; d — характерный размер, например диаметр трубы; ν — кинематическая вязкость жидкости).

Так, например, для течения жидкости в трубе при $Re < 2200$ поток ламинарен, при $2200 \leq Re \leq 2300$ наступает так называемый переходный режим, когда возникают и сразу затухают отдельные небольшие вихри и, наконец, при $Re > 2300$ поток становится турбулентным. Рейнольдс проводил эксперименты с турбулентными потоками, и официально считается, что явление турбулентности открыто им в 1883 г.

Трудности введения относительной меры упорядоченности (или, напротив, хаотичности) открытых систем связаны в первую очередь с отсутствием четких определений самих исходных понятий, таких как хаос, порядок, деградация, самоорганизация. Определения этих понятий являются в большой мере условными и зависят от личных пристрастий исследователя. Слово «хаос» является, как правило, негативным как в физике и биологии, так, например, и в экономике. Это понятие, однако, очень многогранно. Так, жизнь невозможна как при полном хаосе, так и при полном порядке. Для нормального организма нужна некоторая норма степени хаотичности. Для ее определения и поддержания необходимы количественные оценки относительной степени хаотичности. Среди различных макроскопических функций только энтропия S обладает совокупностью свойств, позволяющих использовать ее в качестве меры неопределенности (хаотичности) при статистическом описании процессов в макроскопических системах. Энтропия первоначально была введена в термодинамике как функция состояния, изменение которой определяет количество переданного системе тепла $dQ = TdS$. Это равенство выражает второй закон термодинамики для квазистатических, т. е. обратимых процессов. При обратимом адиабатическом процессе, когда $dQ = 0$, энтропия неизменна. Больцман дал статистическое определение энтропии как для равновесных, так и для неравновесных (необратимых) процессов и доказал знаменитую H -теорему. Она гласит: при временной эволюции к равновесному состоянию энтропия системы возрастает и остается неизменной при достижении равновесного состояния. Поскольку энтропия является мерой неопределенности (хаотичности), по теореме Больцмана при временной эволюции к равновесному состоянию степень хаотичности монотонно возрастает и имеет максимальное значение в состоянии равновесия. При этом существенно следующее. В процессе эволюции в замкнутой системе по уравнению Больцмана к равновесному состоянию средняя энергия E остается неизменной. Сохранение средней энергии в процессе эволюции не является, однако, общим свойством всех кинетических уравнений. Так, для броуновского движения она меняется в процессе эволюции к равновесному состоянию. По этой причине H -теорема Больцмана неприменима непосредственно для этого случая. Роль энтропии при броуновском движении играет функция, которая является аналогом термодинамической свободной энергии при неравновесных процессах. Однако свободная энергия не обладает набором необходимых свойств, чтобы служить мерой неопределенности состояния системы. Таким набором свойств обладает только энтропия [1].

Хаос может выступать в роли конструктивного начала, когда движение системы неустойчиво, т. е. когда малые воздействия способны перевести ее в другое макроскопическое состояние либо когда система застигнута вблизи точки бифуркации и флуктуация параметра системы обуславливает выбор ее движения по одному из возможных путей эволюции, что сопровождается или разрушением порядка, или переходом к новому упорядоченному состоянию.

Возникшая в прошлом веке наука синергетика занимается построением математических и компьютерных моделей процессов в системах любой природы, изучением условий, механизмов, типов переходов структуры, выяснением свойств структуры и хаоса, их связи с процедурами обработки информации, возможности управления сложными системами посредством стимулирования оптимальных процессов самоорганизации и др.

Если подводимый к системе поток, например энергии, превышает некоторое пороговое значение, при котором компенсируются потери энергии в системе, в ней образуются пространственно-временные структуры, т. е. происходит самоорганизация. Так, в лазере, когда подводимая к лазерному веществу энергия накачки мала, его атомы испускают свет несогласованно, создавая излучение, характеристики которого изменяются хаотически. Достижение порогового значения приводит — скачком — к возникновению упорядоченной структуры, т. е. волны когерентного излучения, характеристики которой постоянны. Иначе говоря, имеет место переход «хаос–структура». Дальнейший рост подводимой к лазерному веществу энергии при условии сильных ее потерь способен вызвать переход «структура–хаос». Существенно, что такой хаос, называемый динамическим или детерминированным, структурен, т. е. обладает той или иной степенью упорядоченности.

Математическая модель динамической системы считается заданной, если введены параметры (координаты) системы, определяющие однозначно ее состояние, и указан эволюционный оператор, позволяющий решать задачу определения изменения состояния во времени.

Описывать эволюцию динамической системы во времени можно по-разному, в зависимости от того, какой аспект ее эволюции представляет интерес для исследователя. Если интерес представляет конфигурация системы, ее положение в пространстве или состав, то принято пользоваться конфигурационным пространством, в котором каждая точка описывает какую-то конфигурацию системы. Но для описания эволюции системы во времени информации, содержащейся в конфигурационном пространстве, недостаточно. Пространство, каждая точка которого соответствует состоянию динамической системы, называется фазовым пространством.

Для определения динамической системы необходимо указать объект, допускающий описание состояния заданием величин x_1, x_2, \dots, x_N в некоторый момент времени $t = t_0$. Величины x_i могут принимать произвольные значения, причем двум различным наборам величин $\{x_i\}$ и $\{x'_i\}$ отвечают два строго разных состояния. Закон эволюции динамической системы во времени записывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{dt} = \dot{x}_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_N), \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (4.1)$$

Если рассматривать величины $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ как координаты точки x в N -мерном пространстве, то получается наглядное геометрическое представление состояния динамической системы в виде этой точки. Эту точку обычно называют фазовой точкой, а пространство состояний — фазовым пространством динамической системы. Изменению состояния системы во времени (эволюции системы) отвечает движение фазовой точки в фазовом пространстве вдоль некоторой линии, которая называется фазовой траекторией. Совокупность всех возможных фазовых траекторий представляет собой так называемый фазовый поток, или поток фазы. При этом далеко не всегда движение точки в фазовом пространстве отвечает ее движению в трехмерном евклидовом пространстве.

Важным понятием является степень свободы системы и число степеней свободы. Под степенью свободы принято понимать независимую координату, связанную с описывающим систему параметром, а под числом степеней свободы — наименьшее число независимых координат, необходимых и достаточных для однозначного определения состояния системы. Каждому состоянию $x(t_0)$ в фазовом пространстве ставится в соответствие то единственное состояние $x(t)$ для $t > t_0$, куда за время $t - t_0$ переместится фазовая точка, движущаяся в соответствии с вышеприведенным уравнением, которое можно переписать в виде

$$\dot{x} = F(x), \quad (4.2)$$

тогда

$$x(t) = T_t x(t_0),$$

где T_t — оператор отображения фазового пространства на себя. Это означает, что, изменяя начальные условия в момент времени, равный нулю, мы изменяем эволюционную фазовую траекторию точки. В качестве примера рассмотрим тигель с расплавом, находящийся неподвижно и в обычном, метрическом пространстве не перемещающийся. Под действием различных причин он будет охлаждаться и его температура t будет медленно падать. Эту температуру примем за первую фазовую координату. Будем добавлять в расплав какую-нибудь примесь, причем не монотонно. Тогда концентрация примеси C_1 будет меняться тоже не монотонно — это вторая фазовая координата. Также по другому закону будем добавлять вторую примесь, ее концентрация C_2 — это третья фазовая координата.

В этих координатах (t, C_1, C_2) построим график в полученном таким образом трехмерном пространстве. Начнем облучать полученную нами систему модулированным лазерным излучением. Под действием этого излучения начнут меняться конфигурация и количество кластеров в жидкой фазе — это будет четвертая координата, но ее мы на графике уже изобразить не сможем, а сможем дать только математическое описание этой четырехмерной системы. Далее мы точно так же можем вводить различные физические воздействия и факторы и, соответственно, фазовые координаты. Наглядно мы можем описать эволюцию в фазовом пространстве только трехмерной системы. Для наглядного изображения систем высокого (> 3) порядка пользуются их проекциями на трехмерное или двумерное пространство. Одним из видов таких проекций, позволяющим изучать некоторые особенности эволюции, является так называемое отображение или сечение Пуанкаре.

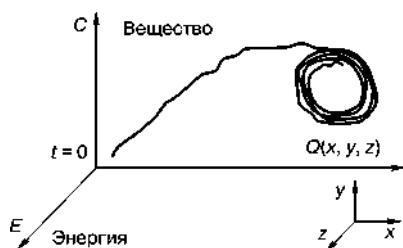


Рис. 4.2
Эволюция системы
в фазовом пространстве

Рассмотрим эволюцию во времени некоей открытой абстрактной системы, эволюционирующей во времени и в самом общем случае движущейся в трехмерном евклидовом пространстве и попутно обменивающейся с внешней средой веществом, энергией и информацией (рис. 4.2). По оси абсцисс (x) будем откладывать изменение во времени пространственных координат системы в евклидовом пространстве и обозначим изменение координат во времени через Q , где одна

точка на фазовой оси обозначает совокупность трехмерных евклидовых координат для данной системы в данный момент времени.

По оси ординат в общем виде обозначим изменения какой-либо другой характеристики системы — пусть количества вещества C , которым система обменивается с окружающим миром.

Тогда по оси y можем отложить либо изменения энергии системы E , что мы и сделали, либо информации, что мы не сделали, так как не захотели, потому что для информации в трехмерном фазовом пространстве места, увы, не осталось. Для любой нормальной системы игнорирование информационного обмена может быть катастрофичным — точно так же, как игнорирование обмена веществом или энергией. Из этого следует вывод, что для изображения эволюции системы даже в самом общем виде не хватает трехкоординатной евклидовой сетки, а оперировать с большим числом координат в евклидовом пространстве мы не умеем. Поэтому реальную полноценную нелинейную открытую систему даже в самом общем виде наглядно изобразить невозможно, ее можно лишь описать с помощью математических уравнений.

Рассмотрим далее наш график. Эволюция системы началась для нас с временной точки $t = 0$, но поскольку система уже располагалась в пространстве и имела в своем составе какое-то вещество и обладала какой-то энергией, эволюция пойдет не из начала координат.

В каждый последующий момент времени за счет обмена с внешней средой веществом и энергией система будет перемещаться в фазовом пространстве (и в метрическом тоже) и каждая новая совокупность всех трех координат в фазовом пространстве будет отображаться одной точкой.

Эволюция во времени большинства систем приводит к тому, что фазовая траектория начинает эволюционировать вокруг некоей области притяжения, называемой аттрактором, как это и показано на графике (рис. 4.2).

Для простоты понимания представим фазовое пространство в виде двумерного метрического, в котором течет река и впадает в озеро. Бросим в реку теннисный мячик (или еще какой-нибудь плавающий объект) и будем отслеживать его перемещение. В зависимости от того, как мы его бросим (начальных условий), его траектории в фазовом пространстве (реке) будут разными, т. е. эволюция системы будет происходить по-разному, в зависимости от начальных условий, но подчиняться она будет определенным закономерностям. Например, на берег мячик не выскочит. Попадая в озеро, берега которого являются границей аттрактора, мячик будет все время перемещаться по озеру, описывая динамические траектории, как показано на рис. 4.2, но за

пределы озера так и не выйдет. Берега озера мы можем трактовать как границы аттрактора. Точно так же в любом фазовом пространстве ведет себя любая динамическая система, важно только понять, что является берегами озера и как кинули мячик.

По энергетическому признаку динамические системы классифицируются как консервативные и неконсервативные. Консервативные системы характеризуются неизменным во времени запасом энергии. В механике их называют гамильтоновыми. Для консервативных систем с n степенями свободы определяется гамильтониан системы, который полностью характеризует динамическую природу системы и с физической точки зрения в большинстве случаев представляет собой ее полную энергию. Эволюция во времени консервативных систем описывается уравнениями механики Гамильтона. Движение изображающих точек в фазовом пространстве в данном случае можно интерпретировать как стационарное течение несжимаемой жидкости, подчиняющееся уравнению непрерывности. Отсюда следует, что элемент фазового объема в консервативных системах не изменяется во времени.

Динамические системы с изменяющимся во времени запасом энергии являются неконсервативными. Системы, в которых энергия уменьшается во времени ввиду наличия, например, трения или рассеяния, называются диссипативными. А системы, энергия которых нарастает, получили название систем с отрицательным трением или отрицательной диссипацией. Принципиальной особенностью диссипативных систем является зависимость элемента фазового объема от времени. В системах с поглощением энергии фазовый объем во времени уменьшается, в системах с отрицательным трением — увеличивается. Это обстоятельство приводит к тому, что в диссипативных нелинейных системах могут существовать так называемые области притяжения, из которых фазовые траектории всегда попадают на аттрактор. Динамические системы называются автономными, если они не подвержены действию внешних сил, зависящих от времени. Уравнения автономных систем явной зависимости от времени не содержат. Та или иная форма воздействия на систему делает ее неавтономной и приводит к явной зависимости уравнений от времени.

Большинство реальных колебательных систем в физике, радиофизике, биологии, химии и других областях знаний являются неконсервативными. Среди них выделяется особый класс так называемых автоколебательных систем. Автоколебательной называют динамическую систему, преобразующую энергию источника в энергию незатухающих колебаний, причем основные характеристики колебаний (амплитуда, частота, форма колебаний и т. д.) определяются параметрами системы и в определенных пределах не зависят от выбора исходного начального состояния. Введение диссипации энергии в колебательную систему приводит к качественной перестройке структуры фазовой траектории, но стационарные незатухающие колебания в диссипативных системах невозможны, так как нет условий для поддержания колебаний — энергия, расходуемая на преодоление сил трения, не восполняется.

Реакция динамической системы на малое возмущение определяется ее состоянием, и в одних случаях возмущающие факторы влияют на режим функционирования системы незначительно, а в других — приводят к резкому

отличию характера возмущенного движения от исходного. В первом случае состояние системы устойчиво, во втором — нет.

Большинство интересных физических задач при их математическом описании приводит к дифференциальным уравнениям, зависящим от параметров. Изменение параметра может вызвать потерю устойчивости одним режимом движения и переход системы в другое состояние. Это явление называется бифуркацией, а значение параметра, при котором оно происходит, — точкой бифуркации. Особо интересны такие бифуркации, в результате которых при прохождении точки бифуркации в системе возникают новые устойчивые режимы движения.

Иерархия смены одних устойчивых состояний системы другими с изменением управляющих параметров вызывает последовательность фазовых переходов от одних структурно устойчивых режимов к другим и осуществляется через переходное состояние в точке бифуркации. Таким образом, с точки зрения нелинейной динамики не только история и исторические процессы не имеют сослагательного наклонения, но и большинство физических и космологических процессов тоже.

С практической точки зрения можно утверждать, что вследствие нелинейного характера развития процессов в открытых физико-химических системах получение многих химически сложных продуктов и материалов с воспроизводимыми составом, структурой и свойствами затруднено. Эту задачу можно попытаться решить при оптимальной организации реакционной зоны, которая включает применение максимально гомогенных прекурсоров, предпочтительно с молекулярным типом связи (алкоголяты), или комплексных соединений в форме растворов, расплавов, паров; использование оптимальных воздействий на прекурсор, обеспечивающих получение рентгеноаморфных промежуточных состояний и формирование конечных кристаллических продуктов при возможно более низких температурах благодаря синергизму различных воздействий (низкое давление, интенсивный помол, ультразвук и сверхвысокочастотные поля); применение темплатов или приемов направленного химического усложнения системы, обеспечивающих предпочтительное образование заданной структуры продукта. В общем случае для реконструкции аттрактора системы, характеризующейся низкой воспроизводимостью, необходимо предпринять следующие шаги: 1) измерить максимально возможное число параметров процесса так, чтобы оно заведомо превышало число фазовых переменных; 2) выделить независимые переменные; 3) реконструировать аттрактор путем построения корреляции между независимыми переменными. В силу того что фундаментальные фазовые переменные системы, как правило, неизвестны, реконструированный аттрактор может иметь искаженную форму. Такая ситуация является обычной и при традиционном восстановлении аттрактора по временному ряду. Другой важной проблемой является число экспериментальных точек, необходимых для получения корректных результатов, потому что даже тысячи экспериментальных точек может оказаться недостаточно. Это служит серьезным препятствием, так как проведение, например, 1000 экспериментов по синтезу монокристаллов — обычно невыполнимая задача. Однако следует отметить, что существует возможность получения более одной точ-

ки в отдельном эксперименте. Так, в расплавной технологии получения сверхпроводящих купратов в одном эксперименте получают около 100 монокристаллов, характеризующихся, как правило, различными параметрами (размер, состав и т. д.). В другом способе решения данной проблемы предусмотрено изучение статистики по качеству продукции на крупных производствах. Такой анализ имеет большое значение для указанных производств, так как тесная корреляция низкой воспроизводимости с хаосом дает возможность путем подавления хаоса с помощью ряда известных методов значительно улучшить воспроизводимость конечных продуктов [2].

4.2. ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ И СИНЕРГЕТИКА

Вопрос о том, как устроена природа, как природные объекты развиваются и эволюционируют и каким образом материя самоорганизуется, волновал еще Демокрита с Люципом. Тогда же существовала и точка зрения Платона, который полагал, что материальный мир есть проекция структуры более высокого порядка идеального сверхъестественного мира, что избавляло от необходимости задумываться о многих вещах, поскольку они есть проекция совершенно непостижимых для нас явлений этого самого сверхъестественного мира. Поскольку мы не придерживаемся концепции влияния сверхъестественного мира и сверхъестественных явлений на физико-химические процессы и явления, по крайней мере, в научной, технической и прочей деятельности, вопрос самоорганизации материи и эволюционных путей ее развития является для нас исключительно важным.

Понятия самоорганизации, самосборки и самосогласования являются совершенно обычными и привычными для биологии в частности и для наук, изучающих живую природу, в целом. Действительно, без интуитивного представления о возможности самоорганизации, саморазвития невозможно представить себе, каким образом из двух клеток образуется, постепенно развиваясь, исключительно сложная структура биологического организма, в свою очередь состоящая из 250 типов различных клеток, причем функционирующих согласованно. В венце своем, человеке «разумном», эта система обладает исключительной приспособляемостью и толерантностью. Взаимодействие таких организмов между собой приводит к созданию социума, что также не вызывает какого-либо недоумения. Весь биологический мир построен на принципах самоорганизации. Однако, как и положено науке, мы можем лишь фиксировать факты и проявления эффектов самоорганизации, тщательно избегая попыток их объяснить, чтобы случайно не попасть в число антиученых и антинаучных деятелей. Тем более что надо признать, что экспериментальные факты обнаружения процессов самоорганизации в неживой природе встречали ранее крайне негативную реакцию научного сообщества по принципу «этого не может быть, потому что этого не может быть никогда». Достаточно вспомнить печальную историю реакции Белоусова–Жаботинского.

Появление, однако, более тридцати лет назад (доклад на конференции в 1973 г. и программная статья «Кооперативные явления в сильно неравновесных и нефизических системах» в 1975 г.) работ Германа Хакена, в которых он излагал основы новой науки, изучающей процессы самоорганизации в неживой природе и названной им синергетикой, было отчасти одобрительно встречено научным сообществом. В конце семидесятых годов «Синергетика» Хакена была

переведена на русский язык. Изучение сложных и сверхсложных систем на основе синергетики начало развиваться и даже наметился сдвиг от изучения состояний систем к изучению происходящих в них процессов.

Хакен предложил называть систему самоорганизующейся, если она без специфического воздействия извне обретает какую-либо пространственную, временную или функциональную структуру. Под специфическим внешним воздействием понимается такое воздействие, которое навязывает системе структуру или функционирование. В случае же самоорганизации система испытывает извне неспецифическое воздействие. Например, жидкость, совершенно равномерно подогреваемая снизу, приобретает в результате самоорганизации специфическую макроструктуру, образуя шестиугольные ячейки Бенара, которые мы рассмотрим далее.

В физике синергетика занимается изучением систем, далеких от теплового равновесия. Химические и биологические системы допустимо рассматривать как разновидность физических систем и применять к ним синергетический подход. Согласно Хакену в синергетике основное внимание сосредотачивается на качественных макроскопических изменениях, которые сопровождаются появлением новых структур или функций. Однако при этом надо иметь в виду, что в физике синергетика начинается с микроскопической формулировки, такой как микроскопические уравнения состояний, к примеру. В нанотехнологии, биологии и химии более уместен мезоскопический подход, начинающийся с подходящих подсистем. Предполагается, что на рассматриваемую систему наложены внешние связи, такие как определенное количество энергии, подводимой к системе. При изменении этого управляющего параметра может возникнуть неустойчивость, вследствие чего система перейдет в новое состояние. Синергетика показывает, что в такой точке потери устойчивости неустойчивыми становятся небольшое количество коллективных мод, которые служат параметрами порядка, описывающими макроскопическую структуру. Однако эти параметры порядка (макроскопические переменные) определяют поведение микроскопических частей системы в силу принципа подчинения. Поэтому возникновение параметров порядка и их способность подчинять позволяют системе находить свою структуру. При изменении управляющих параметров в широком диапазоне системы могут проходить через иерархию неустойчивостей и сопровождающих их структур.

По большому счету, надо признать, что Хакен не сделал никакого открытия, он лишь обобщил имеющийся научный материал и обратил внимание на сходство процессов самоорганизации в различных системах, на согласованность действия элементов самоструктурирующихся систем. В рамках синергетики произошло кооперирование различных дисциплин в противовес развивавшейся по мере развития науки дифференциации наук и их все большего дробления. Вопросы, изучаемые отдельными науками, становились все более узкоспециализированными, а уровень затрат (финансовых, интеллектуальных, времени и сил) все более возрастал. Синергетика представляет собой объединение на более высоком уровне знаний и методов различных наук, связанных с процессами самоорганизации. Своеобразие и оригинальность синергетики связаны с тем, что она лежит на пересечении трех сфер в научном пространстве — предметного знания, философской рефлексии и математического моделирования [3].

Развитие и углубление синергетического подхода к окружающему миру привело к тому, что в настоящее время существуют три научные школы, которые являются корневыми для синергетики. Во-первых, это российская школа нелинейной динамики (Л. И. Мандельштам, С. П. Курдюмов, Г. Г. Малинецкий, С. П. Капица, В. С. Анищенко, Ю. Л. Климонтович, Ю. А. Данилов); во-вторых, это так называемая бельгийская школа диссипативных процессов, которую возглавлял И. Р. Пригожин (бельгийский гражданин русского происхождения, лауреат Нобелевской премии за работы в области синергетики и процессов самоорганизации); и в-третьих, это синергетическая школа Г. Хакена, занимающаяся в основном процессами лазерной физики.

Известные варианты определения синергетики опираются на такие свойства системы, как нелинейность, когерентность и открытость, которые необходимы для процессов самоорганизации.

Свойство нелинейности подразумевает нарушение одномерной упорядоченности, характеризуется уравнениями, содержащими неизвестные величины в степени выше первой и даже в дробных степенях. Качественный аспект нелинейности проявляется в таких феноменах самоорганизации, как неустойчивость, неоднозначность и необратимость. Бифуркационный кризис, пороговые эффекты, странные аттракторы являются элементами нелинейной динамики и служат для описания эволюционных процессов. Понятие когерентности в синергетике принимает более общий характер, нежели в волновой физике. Оно означает такую согласованность взаимодействия элементов, которая проявляется в масштабе всей системы, при этом согласование может осуществляться не обязательно через фазы колебаний, а вообще через корреляции. Когерентность можно рассматривать с привлечением механизма резонанса либо на основе явлений кооперативности, когда в системе при наличии многих реагирующих единиц реакция первой единицы облегчает ответ второй, реакция второй — ответ третьей и т. д.

В процессе самоорганизации осуществляется связь структурных уровней разного масштаба, а сам процесс можно рассматривать как вертикальный переходной слой, в котором формируются параметры порядка, регулирующие процесс на системном уровне. Открытость системы означает возможность и необходимость ее обмена с окружающей средой веществом, энергией и информацией, что имеет место в пространстве, времени и масштабе. Причем наличие обмена еще не означает открытости, если этот обмен контролируем, как это бывает при математической постановке задачи, когда задание граничных, начальных условий и масштабных коэффициентов обеспечивает однозначную разрешимость.

По аналогии с колебаниями структуры можно классифицировать как свободные, вынужденные и автоструктуры. В качестве примера свободных структур можно привести вихревые кольца при истечении из сопла. Под автоструктурами предлагается понимать локализованные пространственные образования, устойчиво существующие в диссипативных неравновесных средах и не зависящие от граничных и начальных условий. Основной акцент при этом делается на независимость от конечного изменения граничных и начальных условий, которая может существовать только в средах с диссипацией. В диссипативных

средах при достаточно большой степени неравновесности возникают ансамбли структур. Наличие границ, действие внешних полей, неоднородность неравновесной среды порождают неоднородные ансамбли структур, среди которых типичными являются ансамбли автоструктур, невзаимно связанные друг с другом. Невзаимная связь характерна для потоковых систем, в которых сложные изменения в ансамбле, включая хаотические, развиваются в пространстве и времени. Для образования структур условия на периферии неравновесной диссипативной среды не так существенны, как в случае автоколебаний. Поэтому самым широким является определение самоорганизации как установления в диссипативной неравновесной среде пространственных структур, эволюционирующих во времени, параметры которых определяются свойствами самой среды и слабо зависят от пространственной структуры источника неравновесности (энергии, массы и т. д.), начального состояния среды и условий на границах. В рамках этого широкого определения, напоминающего классическое определение фрактала, явления самоорганизации весьма разнообразны, поскольку разворачиваются в пространстве и времени [4].

С точки зрения классической физики мир вокруг нас однозначно детерминирован и инвариантен во времени. Детерминистическое мировоззрение можно символизировать бильярдным столом, на котором соударяются шары, получившие определенный импульс количества движения. Траектория движения каждого шара однозначно определена в предыдущий момент времени взаимодействием с другими шарами, поверхностью стола и бортами. Классическая наука свято верила, что будущее такой системы жестко и однозначно определено ее прошлым и, при условии знания прошлого, неограниченно предсказуемо, потому что шары идеально круглые, борта стола идеально плоские, поверхность стола идеально ровная.

Однако современная математика показала, что в некоторых случаях это не так: например, если шары ударяются о слегка выпуклую стенку, то ничтожно малые различия в их траекториях будут неограниченно нарастать, так что поведение системы становится в определенный момент непредсказуемым. Тем самым позиции однозначного детерминизма оказались подорванными даже в классических простых ситуациях. И оказалось, что в неравновесных условиях, в условиях притока энергии различные системы склонны к самоорганизации, т. е. спонтанно увеличивают степень организации своей структуры. Одна из первых таких структур, обратившая на себя внимание просвещенного человечества, была обнаружена еще в 1900 г. и получила название ячеек Бенара.

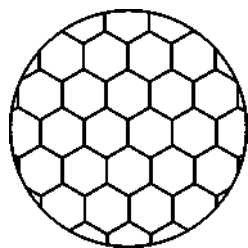


Рис. 4.3
Схема образующихся
ячеек Бенара

Если взять горизонтальный слой какой-либо жидкости, например глицерин, налитый в чашку Петри, и подогреть его снизу, то будет создан вертикальный градиент температур, называемый инверсным, потому что жидкость внизу чашки вследствие теплового расширения имеет меньшую плотность, чем на поверхности. Пока разность температур невелика, жидкость неподвижна.

При плавном увеличении температуры до какого-то момента ситуация сохраняется неизменной. Но из-за разности плотностей система оказывается неустойчивой, потому что легкий нижний и тяжелый верхний слои стре-

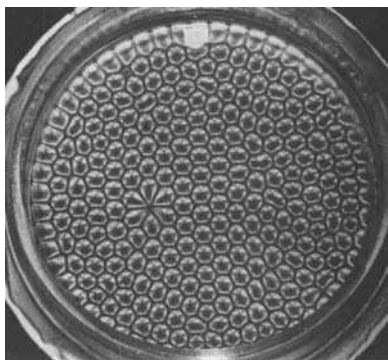


Рис. 4.4
Фотография ячеек Бенара

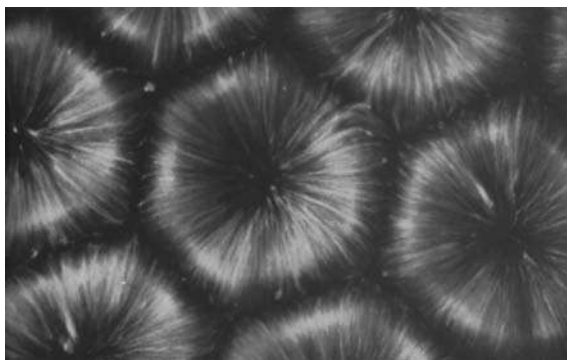


Рис. 4.5
Фотография ячеек Бенара при большем увеличении

мятся поменяться местами. С ростом разности температур выше определенного предела вся среда разбивается на правильные шестигранные ячейки, в центре каждой из которых жидкость движется вверх, а по краям — вниз, образуя сложную пространственно организованную систему, схема которой показана на рис. 4.3. По достижении порогового значения градиента температуры перенос тепла от нижнего слоя к верхнему уже не обеспечивается теплопроводностью, а возникает конвекционное движение. Фотография ячеек Бенара приведена на рис. 4.4, а эта же структура при большем увеличении на рис. 4.5 [5].

Само понятие «синергетика» означает совместное действие. Гипотеза об упорядочении в сложной системе за счет ее внутренней динамики высказывалась еще Рене Декартом и была им достаточно разработана, но потом забыта учеными-потомками. Сам термин «самоорганизация» впервые появился в трудах Уильяма Эшби в 1947 г., а термин «синергетика» ввел в научный оборот ее создатель Герман Хакен и определил ее в 1980 г. как науку о самоорганизации. Сам Хакен определил самоорганизацию так: «Самоорганизация — процесс упорядочения (пространственного, временного или пространственно-временного) в открытой системе, за счет согласованного взаимодействия множества элементов, ее составляющих».

При развитии и становлении нанотехнологии как междисциплинарной науки выяснилось, что, как ни странно, термин «самоорганизация», в области супрамолекулярной химии и эволюционной биологии определен иным образом для других феноменов, нежели в синергетике. Кроме того, определение, данное в рамках синергетики, благодаря междисциплинарности этой науки, расплылось по разным дисциплинам, потеряв свою четкость. Методы синергетики нашли применение во всей области научного познания, от физики и химии до социологии, филологии, семантики и криптологии. К примеру, образование городов или нейронных сетей описывается как результат процессов самоорганизации в диссипативных структурах.

В 1987 г. Ж. М. Лен, один из основателей супрамолекулярной химии, употреблял термины «самоорганизация» и «самосборка» вследствие необходимости описания явлений упорядочения в системах высокомолекулярных соединений при равновесных условиях, в частности образование ДНК. Изучение вещества

в наносостоянии и образование сложной структуры и ее эволюции во времени при процессах кристаллизации без внешнего воздействия также потребовало описания этих явлений как самоорганизации. Однако в отличие от синергетического подхода эти явления происходят в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

Мировоззрение, основанное на теории самоорганизации, можно ассоциировать с образом горной страны с долинами, по которым текут реки, и хребтами — водоразделами. В этой стране действуют мощные обратные связи — как отрицательные, так и положительные. Если тело скатывается вниз по склону, то между его скоростью и положением существует положительная обратная связь, если оно пытается взобраться вверх, — отрицательная. Нелинейные (достаточно сильные) обратные связи — неременное условие самоорганизации. В теории самоорганизации эта горная страна обязана изменяться во времени, т. е. эволюционировать.

При этом важно выделить переменные различного порядка. Такая иерархия переменных по времени является необходимым условием упорядочения самоорганизации. Смещение иерархии приведет к хаосу (пример — землетрясение, когда сдвиги геологического порядка происходят за считанные минуты, а должны — за несколько тысячелетий). Самыми важными оказываются наиболее медленные по времени переменные, их называют параметрами. Именно значения параметров определяют, каким набором устойчивых решений будет обладать система и, таким образом, какие структуры могут быть в ней вообще реализованы. В то же время более быстрые (динамические) переменные отвечают за конкретный выбор реализуемых устойчивых состояний из числа возможных.

В теории самоорганизации важное место занимает область, связанная с автоволнами, под которыми принято понимать самоподдерживающиеся нелинейные волны в активных средах, сохраняющие свои характеристики (амплитуду, длину волны, период колебания и форму) постоянными за счет распределенного в среде источника энергии. В установившихся режимах эти характеристики зависят только от локальных свойств среды и не зависят от начальных условий, а при достаточном удалении от границ среды не зависят и от краевых условий и линейных размеров системы. В процессах обработки информации в коре головного мозга главную роль играют процессы взаимодействия между волнами возбуждения и торможения, которые захватывают большие участки мозга. Можно считать доказанным, что обработка информации в мозге происходит не на уровне отдельных нейронов, чем мозг и отличается принципиально от цифровых компьютеров. Стабилизирующее действие на существование устойчивых пространственных волновых структур может оказать диффузия, хотя возможна и диффузионная неустойчивость, порождающая пространственные структуры конечной амплитуды. Существование незатухающих бегущих волн конечной амплитуды как решение соответствующего уравнения с диффузией было показано А. Н. Колмогоровым, Г. И. Петровским и Н. С. Пискуновым [4].

Процесс самоорганизации можно рассматривать как переход от беспорядочного движения и хаотического состояния через нарастание флуктуаций к новому порядку. Такое состояние является не статическим порядком равнове-

сия, а динамическим состоянием, которое поддерживается притоком извне, через границы системы вещества, энергии или информации. Отличием самоорганизованных структур от статичного порядка являются присущие им коллективные эффекты. Принадлежащий Пригожину термин «диссипативные структуры», касающийся спонтанно самоорганизующихся состояний, акцентирует внимание на значении диссипации в возникновении нового режима при переходе через критическую точку. Флуктуации увеличиваются, перестают быть малыми поправками к средним значениям и распространяются на всю систему, а величина их амплитуды сравнивается по порядку величины с макроскопическими значениями, и различие между флуктуациями и средними значениями стираются.

При термодинамическом равновесии вероятность того, что макроскопическое число молекул спонтанно организуется в регулярный поток или структурированный ансамбль, чрезвычайно низкая. Система может образовать упорядоченные структуры только вследствие того, что внешние ограничения (температурный градиент, поле излучения) удерживают систему вдали от равновесия. Во всех этих явлениях самоорганизации проявляется новый принцип упорядочения, не сводимый к больцмановскому принципу хаотизации.

Открытые системы имеют вход и выход и благодаря обмену с внешней средой оказываются выведенными из состояния термодинамического (а в общем случае и не только термодинамического) равновесия, и в них начинают самопроизвольно происходить необратимые процессы, которые могут протекать только в одном определенном направлении. Нелинейность открытых систем означает, что распространяющиеся через систему потоки энтропии изменяют ее параметры тем сильнее, чем интенсивнее потоки. Еще одна особенность процессов самоорганизации связана с формированием структуры более сложной, чем первоначальная. Такой переход сопровождается понижением симметрии. Если рассмотреть в качестве примера пространство в состоянии равновесия по Больцману, то оно в высшей степени симметрично, любая точка подобна любой другой и ни в одной точке нет внутреннего различия между разными направлениями. Появление структуры сразу же понижает порядок симметрии. Возникновение кубических или гексагональных ячеек приводит к тому, что уже не все точки пространства и не все направления эквивалентны.

Безусловно, в системе возникает новый порядок, но он может быть как более совершенным (связанным с упорядочением и более высоким структурированием системы), так и менее совершенным, связанным с ее деградацией, являясь тем не менее для системы новым порядком. Для повышения степени организованности системы необходимо привести в нее некоторую энергию для инициации начала процесса структурной перестройки. Но при этом, как мы полагаем, необходимо параллельно ввести в систему также структурирующее организующее информационное начало, каковым, к примеру, в процессах кристаллизации является затравка, вносимая в расплав. Понятно, что это вносимое информационное начало должно иметь уровень структурной организованности и информационной насыщенности существенно больший, чем сама система. При осмысленном и управляемом введении в систему информационной составляющей можно в определенной степени прогнозировать параметры

нового организованного порядка [6]. Из этого можно сделать вывод, что простое наращивание мощности, интегрируемой в систему, без информационной составляющей, хотя и приведет к созданию нового порядка, но порядок этот будет менее организованным.

В физических замкнутых системах эволюция во времени приводит к равновесному состоянию, которому отвечает максимальное значение энтропии и максимальная степень хаотичности. В открытых же системах временная эволюция приводит к неравновесному стационарному состоянию или процесс эволюции осуществляется через последовательность неравновесных стационарных состояний открытой системы. При этом эволюция может либо вести к деградации, либо представлять собой процесс самоорганизации, в ходе которого возникают более сложные и более совершенные структуры. Таким образом, можно сказать, что самоорганизация является лишь одним из возможных путей эволюции, причем наиболее важным является сравнительный анализ относительной степени упорядоченности (или хаотичности) различных состояний открытой системы, что и может дать ответ на вопрос, является ли рассматриваемый в открытой системе процесс самоорганизацией или деградацией. Поэтому не всегда констатация по выбранному критерию уменьшения степени хаотичности означает наличие самоорганизации, а увеличение степени хаотичности означает наличие деградации. Это правомерно только в тех физических системах, в которых за начало отсчета степени хаотичности можно принять состояние теплового равновесия. Поскольку нормальное функционирование биологического организма возможно лишь при некоторой норме хаотичности, которая отвечает существенно неравновесному состоянию, точка отсчета от равновесного состояния здесь не существует, поэтому в биологии объективная информация об изменении степени хаотичности еще недостаточна, чтобы делать вывод о наличии процесса самоорганизации или деградации. Трудности введения относительной меры упорядоченности или хаотичности открытых систем связаны в первую очередь с отсутствием четких определений самих исходных понятий, таких как хаос, порядок, деградация, самоорганизация [1].

В разрабатываемых физических моделях должен быть сразу определен алгоритм эволюционного поведения системы. Направление преимущественного развития системы и ее возможное изменение во времени (после перехода на более высокий уровень организации) должно контролироваться изменением значений некоторых универсальных параметров системы, которые необходимо четко определять. Моделирование формирующейся сетки связей в глобальных периодических структурах следует проводить с использованием принципа максимального комплементарного связывания локальных структур при переходе на более высокий уровень структурной самоорганизации системы.

В материаловедении, однако, чаще всего пользуются макротермодинамикой [7], которая базируется на представлениях локального равновесия, а для описания эволюционных процессов в сложных системах используют удельную энергию Гиббса открытой подсистемы (энергия Гиббса, отнесенная к локальному объекту). В результате макротермодинамика рассматривает сложные системы в виде замкнутой системы, содержащие открытые подсистемы,

для которых сама такая система является окружающей средой (термостатом). Описание физико-химических процессов, определяющих образование структур в равновесных и неравновесных условиях, требует решения дифференциальных уравнений, содержащих множество переменных. Понятно, что если в системе n химических соединений, каждое со своей концентрацией и другими параметрами, изменяющимися во времени, то решать такую систему исключительно сложно даже при современном уровне вычислительной техники. Поэтому для моделирования самоорганизации структур перспективно использовать параметры порядка и принцип иерархии времени (если общая скорость процесса определяется наиболее медленной стадией, то появляется временная иерархия процессов, являющаяся их объективным свойством), что позволяет строить модели неравновесных процессов при ограниченном числе переменных и параметров, достаточно хорошо отражающих основные свойства явления. Для группы быстро изменяющихся переменных можно использовать метод итерации, основанный на рассмотрении циклического процесса, контролируемого обратной связью [8].

В работе [9] рассматривается авторская концепция хаотизированных частиц для твердого, жидкого и газообразного состояний, на основе которой предлагается выделять для изучения три сорта частиц, имеющих энергию выше или ниже барьеров плавления и кипения: кристаллоподвижные (*crystal mobile*) с энергией ниже теплоты плавления, пароподвижные с энергией выше теплоты кипения (*vapor mobile*) и жидкоподвижные с энергией между теплотой плавления и кипения (*liquid mobile*), находящиеся в том или ином соотношении в каждом из агрегатных состояний вещества при любой температуре. Подобный подход, по мнению авторов, позволяет разработать модели пластичности твердых тел, вязкости расплавов, испаряемости конденсированных веществ в дополнение к известным моделям, основанным преимущественно на структурном подходе, и исследовать равновесное образование, взаимное превращение и долевое распределение кластеров по числу входящих в них кристаллоподвижных частиц в жидкости, которое служит источником дальнейшего формирования устойчивых нанотел при отклонении от равновесия. Показано, что доля кристаллоподвижных частиц, имеющих запас тепловой энергии меньше теплоты плавления, будет составлять около 0,66, т. е. две трети, тем самым представляя собой некоторое критическое большинство частиц, способных удерживать вещество в твердом состоянии с обеспечением дальнего порядка связи [10].

Эта доля также весьма близка к пропорции золотого сечения, ссылки на которую в последнее время стали весьма модными и которая, по мнению философов, воплощает более универсальный инвариант устойчивости систем по структурной составляющей. Бесструктурная часть вещества представлена в кристалле жидкоподвижными и пароподвижными частицами, создающими предрасположенность к плавлению и испарению, а также пластичность, растворимость и равновесное давление пара. Эти частицы виртуально выходят из узлов кристаллической решетки в междоузлия с возвратом в образовавшиеся вакансии после соударений с менее энергоемкими кристаллоподвижными частицами решетки. Доля хаотизированных частиц с понижением температуры

уменьшается, а кристаллоподвижных — увеличивается вплоть до единицы при абсолютном нуле температуры. Выше точки плавления доля кристаллоподвижных частиц становится меньше критической, и теперь они уже сами образуют в жидкости хаос из виртуальных зародышей твердой фазы, создавая вязкую консистенцию в этом агрегатном состоянии вещества. Знание общей доли кристаллоподвижных частиц, ранее не известной, облегчает решение задачи по распределению кластеров в зависимости от числа частиц в них, а следовательно, и от их размеров. Вследствие большой частоты соударений атомов даже при обычных температурах реализация малых вероятностей образования кластеров с большим числом частиц становится вполне возможной. Статистические особенности подобных распределений могут быть использованы для расчета тех или иных групп кластеров и для других целей, связанных с возможностью дальнейшего сравнения с результатами квантово-химических, рентгеноструктурных, акустических и других структурочувствительных методов исследований растворов и расплавов, а учет массы вещества — с минимальными размерами кластеров в микрокаплях или нанопленках в момент их кристаллизации [9]. Но пока все эти интересные идеи осуществляются на уровне компьютерных расчетов.

Современный дизайн наноматериалов связан с поиском путей ограничения степеней свободы открытых сложных систем, используемых для получения нанообъектов. К характеризующим наносистему параметрам следует относить топологическую размерность (0D, 1D, 2D или 3D, D — *Dimension*, размерность), упорядочение элементов в рамках определенной симметрии, функциональные свойства исходных фаз, измененные вследствие существования размерных наноэффектов. Стратегически важным направлением получения таких материалов является использование принципов самоорганизации и самосборки, позволяющих достичь эффективного формирования наноматериала. Ключевым моментом такого подхода является использование различных темплатов (*template*) — промежуточных образований, контролирующих взаимодействия на определенном структурном уровне и иницилирующих элементы сложной системы определенным образом самоорганизовываться (темплатный синтез). Высокоэффективно использование в качестве темплатов ионов, молекул, комплексов, поверхностно-активных веществ, мицелл и лиотропных жидкокристаллических матриц для получения наноструктурированных функциональных материалов с заданной морфологией, варьировавшейся от сферической и пластинчатой до игольчатой [11].

Актуальной задачей физики конденсированного состояния является моделирование процессов самоорганизации в неравновесных системах и, в конечном результате, объяснение протекающих процессов самоорганизации на микроскопическом, кластерном уровне как комплементарную, высокоселективную сборку структур из микроматриц с различным химическим составом атомов.

Эволюция физико-химической системы на пути от атомарного пара к твердому телу зависит от ее состава. Если система состоит из атомов одного и того же элемента, то сначала образуются двухатомные молекулы с ковалентной связью, затем ассоциаты и кластеры, содержащие большее число атомов, да-

лее — наночастицы, нередко стабилизируемые в инертной матрице в форме нанокомпозитов. На первом этапе весь процесс по временной шкале занимает пикосекунды, но эта начальная стадия многое определяет в дальнейшей эволюции системы.

Конечным продуктом сборки является кристалл с ковалентной (алмаз), молекулярной (иод) или металлической (щелочные и щелочноземельные металлы) связью, который при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, испытывает разупорядочение с образованием (в простейшем случае) точечных дефектов типа вакансий или атомов, внедренных в междоузлия кристаллической решетки. Таким образом, эволюция, конечным продуктом которой является элементарный кристалл, может быть представлена следующей схемой:

атомарный пар → молекулы → ассоциаты → кластеры →
→ наночастицы и нанокомпозиты →
→ реальный кристалл с точечными дефектами → совершенный кристалл.

Для более сложной в химическом отношении системы взаимодействие разнородных атомов приводит к образованию молекул с преимущественно ковалентной или смешанной ковалентно-ионной связью, степень ионности которой возрастает по мере увеличения разности электроотрицательностей элементов, образующих молекулы. Следующей стадией взаимодействия является образование так называемых супрамолекулярных соединений и супрамолекулярных материалов с межмолекулярной нековалентной связью. В качестве движущей силы процесса образования супермолекул обычно рассматривают стремление системы к минимуму энергии Гиббса, доминирующей составляющей которой является энтальпия образования супермолекул из индивидуальных молекул или молекул и ионов. Несмотря на значительное число публикаций по супрамолекулярной химии, природа самоорганизации в супермолекулах и супрамолекулярных кристаллах остается практически неизученной. Эта неопределенность относится даже к терминологии, используемой в супрамолекулярной химии. В первую очередь речь идет о так называемых процессах самосборки и самоорганизации, которые иногда (но далеко не всегда) различают. Термин «самосборка» имеет более широкое содержание. Он включает любые виды спонтанного связывания компонентов с использованием как ковалентного, так и нековалентного взаимодействий. Самоорганизация, по определению, данному Леном:

- 1) включает взаимодействие систем, способных к спонтанному возникновению порядка в пространстве и/или во времени;
- 2) включает пространственный (структурный) и временной (динамический) порядок как в равновесных, так и в неравновесных диссипативных структурах;
- 3) затрагивает только нековалентный, супрамолекулярный уровень;
- 4) приводит к образованию полимолекулярных ансамблей за счет специфических взаимодействующих актов распознавания молекулярными компонентами друг друга.

Чем выше степень и размерность пространственной организации фрагментов, тем с большим основанием их можно рассматривать как организованные (молекулярные слои, мембраны, мицеллы, коллоиды, жидкие кристаллы,

молекулярные кристаллы). Таким образом, самоорганизация включает взаимодействие между частями и интеграцию этих взаимодействий, обуславливающие коллективное поведение системы (наблюдаемое, например, при фазовых переходах или при возникновении пространственных и временных волн).

Соотношение консервативной и диссипативной самоорганизации в процессах эволюции физико-химических систем с образованием супермолекул пока не изучено, хотя лишь сложная комбинация диссипативной и консервативной самоорганизации, основанной соответственно на случайности и необходимости, помогает осуществить такую эволюцию. Важную роль в образовании супермолекул играет предыстория, или топохимическая память, равно как и темплатный эффект, осуществляемый центральным ионом или молекулой по отношению к другим фрагментам образующихся супермолекул. В результате самосборки последних возможно создание новых функциональных материалов [2].

4.3. РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМАХ

Только в последнее время было осознано, что дальнейший прогресс всей цивилизации напрямую связан с феноменом самоорганизации. Открытое в России в конце XX в. явление самоорганизации иерархического ряда диссипативных нанофаз со свойствами «нанореактора» при интенсивных пластических деформациях твердотельных гетероструктур на этапах производства и эксплуатации изделий различного назначения совершило прорыв в технологии и заложило основы наноиндустрии машиностроения, строительных, добывающих и перерабатывающих отраслей. Сейчас нанотехнология самоорганизации становится междисциплинарной и может быть рассмотрена как обобщенное понятие, конкретизируемое в решении актуальных задач в электронике, оптоэлектронике, вычислительной технике, аэрокосмическом, энергетическом и транспортном машиностроении. Появилась новая технологическая парадигма «синергетики объемного наноструктурирования гетерофазного материала», в основу которой положен континуум когерентных наносостояний: «метастабильная матричная фаза» — кластер (наночастица) — ансамбль наночастиц (нанофаза) [12].

Для метастабильных пространственно неоднородных наноструктур ближний порядок локально лишь незначительно отличается от ближнего порядка генерирующей их матричной фазы, а объединение фрагментов в единое целое происходит когерентно по общим граням и ребрам составляющих их координационных полиэдров [13].

При кристаллизации сплавов исследование метастабильных состояний и механизмов самоорганизации сильно усложняется, так как при каждом температурном, давлении и флуктуациях состава должно существовать свое основное состояние системы. Очевидно, что и скорости релаксационных процессов могут быть существенно различными. При синтезе супраструктур из несоразмерных элементов в различных условиях самоорганизация супраструктуры

должна сопровождаться созданием иерархии разных вариантов ансамблей — конформеров. Основной из них, обладающий самой низкой энергией в данных условиях, должен соответствовать случаю предельной самоорганизации, а все остальные будут неравновесными или метастабильными. Поэтому на одних и тех же эвтектических диаграммах состояния разными авторами могут быть получены различающиеся данные.

Организация супраструктур из несоразмерных элементов может проходить по трем вариантам. В первом осуществляются жесткие субструктуры, которые относительно слабо взаимодействуют друг с другом. Вследствие незначительности энергетических эффектов и процессы самоорганизации могут быть также незначительны. В таком случае вероятно развитие по сценарию «механической смеси» фаз, свойства которой аддитивно зависят от свойств составляющих структурных элементов. Во втором варианте нежесткость субструктур или внешние механические воздействия могут скомпенсировать их небольшую несоразмерность при образовании неавтономной фазы главным образом за счет изменения межатомных расстояний и образования дефектов. При этом может наблюдаться неаддитивность теплоемкости и некоторых других физико-химических характеристик. С помощью этого варианта можно объяснять процессы образования твердых растворов. В третьем варианте, когда потенциал взаимодействия компонентов и их жесткость и/или несоразмерность достаточно велики, самоорганизация ансамблей может происходить за счет больших деформаций подрешеток, которые становятся критическими. Поэтому формирование неавтономных фаз может сопровождаться образованием нанокomпозитов, возникновением большого числа дефектов и характеризоваться существенной неаддитивностью и значительными морфологическими изменениями при росте кристаллов [14].

Наиболее простыми случаями формирования сильно неравновесного состояния твердого тела являются процессы, происходящие при взаимодействии излучения с веществом, когда вещество находится в радиационном поле. В этом случае реализуется классическая открытая система, подвергающаяся притоку энергии извне. Простейший вид такого воздействия — это облучение системы потоком заряженных частиц или квантов высокой энергии электромагнитного поля. При этом в объеме облучаемого вещества в результате внешнего воздействия создаются дефекты, однако вследствие происходящих в твердом теле процессов они исчезают, в результате чего реализуется баланс этих процессов.

При облучении сплава Fe-Cr ионами аргона с энергией 20 кэВ вместо имевшей место гладкой и однородной поверхности образуется упорядоченная структура, состоящая из двух систем полос, напоминающих цепи из пересекающихся звеньев, природа которых пока не ясна. В данном случае мы имеем воздействие на систему как потоком вещества (ионов), так и энергией, которой эти ионы обладают. Поскольку поток ионов монокинетический и распределение плотности ионного тока по сечению пучка стремятся сделать П-образным, какая-либо информационная составляющая в данном случае отсутствует. Такая пространственно организованная структура имеет характерные размеры порядка 3 мкм, однако при анализе в электронном микроскопе с увеличением

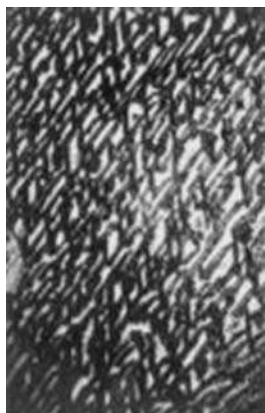


Рис. 4.6
Самоорганизация
при облучении
ионами сплава Fe-Cr



Рис. 4.7
Самоорганизация
при облучении лазером
сплава Fe-Cr-Ni

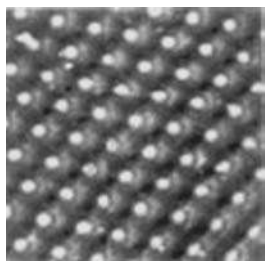


Рис. 4.8
Самоорганизация
наноостровков
на кремниевой
подложке.
Скан 1,7 мкм

×45000 наблюдается пространственно организованная структура с характерными размерами 500–1000 Å, как это показано на рис. 4.6. Подобное превращение однородной системы в неоднородную, гетерогенную наблюдались и в других пространственно организованных структурах. При этом в облученном материале наблюдается иерархия самоорганизованных структур и их упорядочение на различных масштабных уровнях, т. е. такие системы можно отнести к фрактальным.

Лазерная обработка используется для модифицирования свойств металлических поверхностей и создания пространственно организованных структур, которые формируются начиная с некоторого количества импульсов.

На рис. 4.7 показан пример самоорганизованной структуры, спонтанно возникшей при облучении сплава Fe-Cr-Ni лазерным излучением. До облучения поверхность сплава была однородной. Если при облучении потоком заряженных частиц в материале образуются области, в которых вещество находится в различных состояниях, то при лазерном воздействии на материал посылается мощный пучок когерентного светового излучения, однако каждый отдельный квант не в состоянии сместить атом из положения равновесия, так как энергия смещения составляет примерно 14 эВ. Лазерное излучение одного лазера в состоянии подействовать только на электроны твердого тела, которые вносят изменение в состояние ионов и атомных остовов. В данном случае имеется несомненное доказательство существования коллективных эффектов, и при образовании пространственно упорядоченных структур явно проявляется когерентное поведение системы.

Управляющим параметром, при достижении порогового значения которого система переходит в сильно неравновесное состояние, при лазерном облучении является определенное количество импульсов, после достижения которого система переходит к когерентному поведению. При облучении ионами состояние структуры металла, которому соответствует образование пространственно организованных структур, формируется при определенной совокупности внешних параметров: доз, интенсивности и температуры облучения. Возможно, при этом управляющим параметром будет концентрация дефектов [15].

Пример самоорганизации возникающих наноостровков кремния (выпуклостей) на кремниевой подложке при воздействии XeCl-лазером показан на рис. 4.8. Изображение получено в атомно-силовом микроскопе, размер скана 1,7 мкм.

Поперечные размеры островков — 60–100 нм при высоте порядка 6–12 нм. Видна хорошая двумерная периодичность в пространстве возникшей структуры островков. Минимальный размер образовавшихся островков в 5–10 раз меньше периода стоячей волны лазерного излучения, хотя обычно размер области модификации составляет 50% от периода стоячей волны.

По-видимому, образование самоорганизованных периодических структур связано с локальным лазерным нагревом и стимулированием диффузии атомов в поле упругих напряжений в поверхностном слое, что реализует условия самоорганизации нанометровых островков с размерами существенно меньшими, чем пространственный период стоячей волны излучения.

Когда характерные размеры системы оказываются сравнимыми с масштабом когерентности электронной волновой функции, проявляется квантовый размерный эффект: свойства системы становятся зависимыми от ее формы и размеров. Способность современной полупроводниковой технологии производить структуры, в которых реализуется квантовый размерный эффект, делает реальным исследование поведения подобных систем пониженной размерности (с почти двумерным, одномерным и даже нульмерным характером электронных состояний) и открывает широкие перспективы их использования в электронике и оптоэлектронике. Более подробно это будет рассмотрено далее.

Приложение сосредоточенной механической нагрузки в виде алмазной иглы приводит к переструктуризации материала. При воздействии такой нагрузки наблюдается интенсивная миграция дефектов из зоны обработки, возникающая за счет воздействия иницируемых нагрузкой механических напряжений [16].

Особо интересными представляются экспериментально обнаруженные факты, свидетельствующие о том, что после снятия нагрузки структурные дефекты возвращаются в зону воздействия. Как показали проведенные в ИК РАН в группе М. Ш. Акчурина методом катодолюминесценции исследования, скорость убегания дефектов весьма значительна и достигает нескольких мм/с. Интересными в этом плане являются и работы по анализу процессов термодиффузии (возникновение градиента концентраций за счет градиента температур), возникающей как в жидких, так и в твердых телах и иницирующей процессы самоорганизации [17].

Явление термодиффузии относится к так называемому классу перекрестных эффектов, когда градиент одного свойства вызывает градиент, а следовательно, и поток другого свойства. Объяснение этим эффектам может быть получено на основании теории Онзагера, согласно которой поток какого-либо свойства линейно зависит от всех термодинамических сил, действующих в системе, в случае векторных потоков эти силы всегда оказываются связанными с градиентами свойств.

На рис. 4.9 приведена микрофотография, полученная методами атомно-силовой микроскопии

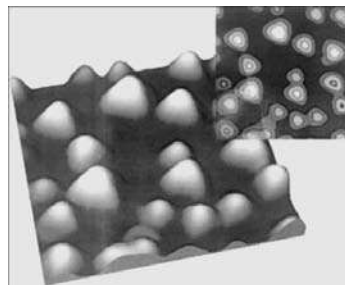


Рис. 4.9
Массив самоорганизованных
квантовых точек.
Размер скана по X, Y —
282 нм, по Z — 23 нм

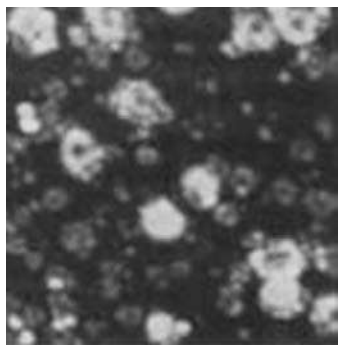


Рис. 4.10
АСМ микрофотография
теллурида свинца на селениде
галлия. Скан по оси X —
0,5 мкм

массива квантовых точек — трехмерных наноразмерных образований теллурида свинца, выращенных на подложке фторида бария из паровой фазы в вакууме в условиях, близких к равновесному состоянию, что характерно для нанобъектов, как упоминалось ранее. Равновесная форма такого нанообразования представляет собой трехгранную пирамиду с треугольником в основании. Боковые грани пирамиды образованы пересечениями плоскостей, соответствующих минимальным значениям свободной поверхностной энергии для солей свинца. В качестве источника пара использовался предварительно синтезированный материал теллурида свинца стехиометрического состава, который соответствует минимальному

общему давлению паров компонентов при температуре сублимации. Аналогичные самоорганизованные структуры теллурида свинца, полученные на подложке из селенида галлия, показаны на рис. 4.10. Методика исследования та же — атомно-силовая микроскопия.

Изучение процессов эволюции в системах «кристалл–раствор» и «кристалл–расплав» на микро- и макроуровнях показывает, что в таких системах возникают пространственно-временные диссипативные структуры как в объеме среды (раствор, расплав), так и в пограничном слое у поверхности кристалла и в кристаллической матрице.

Эти структуры оказывают влияние на динамику среды вблизи кристалла, на кинетику роста или растворения и дефектность матрицы кристалла. Методами голографической интерферометрии было доказано возникновение в объеме раствора его кристаллогенетического расслоения и образование пространственно-временной структуры, состоящей из чередующихся устойчивых конвективных и концентрационных градиентных зон, генерируемых растущим или растворяющимся кристаллом (или сообществом кристаллов) и внешними условиями.

Пространственно-временные изменения окружающего кристалл раствора влияют на пограничную зону около кристалла. Зона эта является самоорганизующейся системой, которая состоит из взаимосвязанных слоев: динамического, концентрационного, температурного и адсорбционного. Параметры пограничного слоя определяются вязкостью, коэффициентом диффузии, зависимостью плотности раствора от концентрации и величиной градиента стратификации окружающего раствора. В стратифицированном по концентрации растворе образуется стационарный пограничный слой, исследования распределения концентрации и толщины в котором проводились на основе наблюдения интерференционной картины при прохождении лазерных лучей параллельно растущей грани сквозь пограничный слой.

Раствор-расплав нельзя рассматривать как квазиизотропный объект, в котором во всем объеме сохраняется более или менее одинаковая совокупность параметров. Наоборот, эта система представляет собой сложное структурное и пространственно-временное образование, эволюционирующее во времени и

пространстве. Такую структуру можно рассматривать и как информационно насыщенную, и содержащаяся в ней структурная информация будет, безусловно, определяющим образом влиять на процессы роста отдельных кристаллов и всего кристаллического сообщества.

Традиционный материаловедческий подход основан на управлении свойствами материалов путем изменения их дислокационной структуры. Развивающееся в настоящее время фрактальное материаловедение основывается на управлении свойствами материалов на основе управления фрактальной структурой, возникающей в условиях нелинейной динамики. Переход от стадии термодинамической самоорганизации к динамической является неравновесным фазовым (кинетическим) переходом, в процессе которого происходит самоорганизация диссипативных структур, обусловленная стремлением системы к минимуму производства энтропии. При рассмотрении свойств универсальности фрактальных структур следует иметь в виду явление самоорганизации в открытых неравновесных системах диссипативных структур, приводящее к зарождению и самокопированию фрактальных структур на различных пространственно-временных уровнях. В точках неустойчивости системы фракталы проявляют свои информационные свойства в максимальной мере, поскольку среда находится в сильно возбужденном состоянии, что сопровождается возникновением нелинейных волн и вихрей при переходе от старой (на данном пространственно-временном уровне), потерявшей устойчивость фрактальной структуры к новой. Если сигналы приносят информацию, значит существует информационное взаимодействие. Информация, содержащаяся в структурах или процессах, изменяет состояние пространства, т. е. порождает информационное поле.

На рис. 4.11 показана микрофотография лидерного разряда, возникающего над поверхностью воды, — структура типичного фрактального кластера, рассмотренного ранее. Такие системы используются для обеззараживания воды.

Образующаяся структура фрактальна с величиной фрактальной размерности $D = 0,95$ и $1,85$ соответственно для квазиодномерного и двумерного разрядов, а динамика их развития носит самосогласованный характер. Самоорганизация в такой системе возникает как следствие необходимости увеличения через нее потока энергии внешнего источника с ростом градиента на границах системы. При этом самоорганизация приводит к смене механизма передачи энергии через систему на более интенсивный. В данном случае увеличение потока энергии через систему происходит за счет ее экстенсивного развития в форме лидерного разряда, при этом не только создаются его структурные элементы, но и обеспечивается нелинейный характер взаимодействия всей структуры с источником энергии, поддерживающий неустойчивость структуры [18].

В открытых неравновесных системах, для которых характерна высокая упорядоченность, стабилизация самоорганизующихся состояний требует наличия флуктуаций, в отличие от равно-

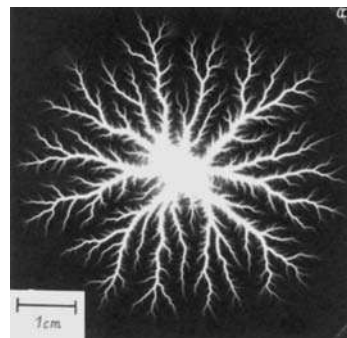


Рис. 4.11
Лидерный разряд
над поверхностью воды

весных систем, в которых флуктуации играют дезорганизирующую роль, так как приводят к развитию случайных процессов. В морфологии обнаружен широкий круг фрактальных структур на всех уровнях иерархии и наличие динамического хаоса. Пребывание самоорганизующейся системы вблизи критической точки определяет ее чувствительность к случайным возмущениям, которые распространяются в системе, захватывая пространственные области расширяющегося масштаба. Управляемая лавинно протекающим процессом система эволюционирует к новому, более высокоорганизованному состоянию, для которого характерно, что пространственные и временные характеристики обладают свойствами масштабной инвариантности. При этом пространственно неуправляемый массив элементов самоорганизуется в систему статистически самоподобных кластеров, а случайные некоррелированные возмущения во фрактальные флуктуации [19].

Для наноэлектроники большой интерес представляет гетероэпитаксиальный рост напряженных полупроводниковых структур, поскольку он связан с явлением самоорганизации и образованием псевдоэпитаксиальных островков (квантовых точек) в таких системах. Рост островков начинается с образования пирамидальных островков, после чего появляются куполообразные островки без явно выраженной огранки, но с фиксированным латеральным размещением. Причем возможен взаимный переход одних структур в другие. Переход «пирамидка–купол» энергетически выгоден, так как энергия купола меньше энергии пирамидки-кластера с тем же объемом, а обратный переход происходит за счет увеличения латеральных размеров куполообразных кластеров и развития фасеток. Этот переход также возможен в связи с коалесценцией двух куполообразных кластеров во время увеличения их латеральных размеров. При коалесценции в островках образуются дислокации несоответствия, что приводит к частичному снятию упругих напряжений в островке, что, в свою очередь, понижает суммарную энергию этих островков и вызывает их быстрый рост. Этот рост происходит за счет отрыва атомов от бездефектных островков и их поверхностной диффузии к дислокационным островкам. При таком механизме роста дислокационных островков часть когерентных островков исчезает, что приводит к уменьшению суммарной поверхности плотности островков [20].

При исследовании процесса синтеза дилицида кобальта из потока ионов (CoSi_2) было обнаружено, что структурное совершенство сформированного слоя и его электрофизические свойства немонокотонно изменяются с ростом плотности ионного тока. На поверхности кремния, облученного при различных плотностях ионного тока ионами Co , наблюдались эффекты самоорганизации поверхности, проявляющиеся в возникновении на ней структур, подобных друг другу и определенным образом ориентированных. Обычно на микронных масштабах поверхность не структурирована, а структуризация проявляется на субмикронных диапазонах, где структура поверхности образована кластерами шириной 20–60 нм, длиной 80–170 нм и высотой 5–10 нм. На некоторых образцах наблюдаются структурные единицы, представляющие собой нитевидные образования длиной около 8 мкм, шириной 2 мкм и высотой порядка 150 нм, которые ориентированы друг относительно друга вдоль одного направления. Также отмечено появление холмов, ориентированных друг относительно друга вдоль одного направления. Относительно природы самоподобных и самоорганизованных структур на субмикронном уровне можно предположить, что их возникновение связано с перестройкой собственной структуры поверхности кремния при участии радиационных

дефектов, а возникновение протяженных самоорганизованных структур связано с выходом на поверхность синтезированной фазы дисилицида кобальта, которая принимает участие в формировании таких структур [21].

Основанный на принципах самоорганизации подход к жидкофазной кинетике в ассоциированных средах, реализованный на примере реакций, содержащих алифатические спирты в качестве компонента смешанного растворителя, позволяет рассматривать такие растворы как самоорганизованные микрогетерогенные системы, состоящие из «мерцающих» псевдополимерных цепей и кластеров. Наблюдающиеся аналогии в поведении растворов гибкоцепных макромолекул и самоорганизованных за счет водородных связей систем позволяют применять развитый в физике полимеров скейлинговый подход к описанию многих закономерностей реакций в ассоциированных средах. Кинетические уравнения молекулярных реакций в таких растворах отличаются от обычных уравнений жидкофазной кинетики и учитывают фрактальную структуру водородносвязанных кластеров [22].

Примером межфазной границы, при формировании которой можно наблюдать эффект самоорганизации, является граница полупроводника и электролита. Такая граница включает в себя прилегающий к поверхности полупроводника ионный слой электролита, область чужеродных фаз на поверхности, область с измененной или нарушенной кристаллической структурой собственно полупроводника и область локализации пространственного заряда, сохраняющую объемную кристаллическую структуру полупроводника, но с иными, чем в объеме, электронными характеристиками. Специфические свойства такой поверхности определяются как процессами, протекающими в каждой из этих областей, так и их взаимным влиянием друг на друга. Важная особенность, которая служит предпосылкой возникновения эффекта самоорганизации, состоит в том, что граница формируется в результате взаимодействия электронной подсистемы полупроводника с ионной подсистемой электролита, имеющего нелинейный характер. Эффекты, происходящие при поляризации полупроводников и при адсорбции на их поверхности ряда молекул, чаще всего имеют характер фазовых переходов и приводят к скачкообразному изменению заряда межфазной границы. В ряде случаев эти процессы сопровождаются необратимым изменением заряда, характерным для поверхности полупроводников с низкой плотностью поверхностных состояний. Например, в результате этого эффекта возможно снятие пиннинга уровня Ферми на поверхностях GaAs и GaP и увеличение диапазона значений поверхностного потенциала, что может быть использовано на практике при разработке и создании МДП-транзисторов (металл–диэлектрик–полупроводник) [2].

4.4. САМООРГАНИЗАЦИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Практически все технологические процессы получения материалов для целей электроники представляют собой переход от хаотической структуры (расплав, раствор, электролит, газовая среда) к упорядоченному когерентному состоянию, что можно трактовать как процесс самоорганизации, поскольку для этого реализуются необходимые и достаточные условия.

Реактор, в котором протекает образование твердотельной фазы, является открытой системой и обменивается с окружающей средой энергией, веществом и информацией, причем процессы протекают в условиях, далеких от равновесного состояния, что вызвано резкими границами концентраций и температур между твердой фазой и окружающей средой, жидкой или газообразной, разницей между скоростями роста и достижения равновесия на границе роста. Эволюция системы имеет неустойчивый характер и может развиваться разными путями, определяемыми механизмами роста и условиями диссипации энергии. Эти неустойчивости могут иметь различную природу — химическую, гидро- и газодинамическую, смешанную и т. д. При нарушении равновесия в хаотической структуре (газ, жидкость) при переходе через точку бифуркации в системе останется устойчивым небольшое количество коллективных мод, что и определит спонтанное возникновение упорядоченной структуры, т. е. процесс самосборки частей в структуру [23].

Хотя при синтезе кристаллов структура материала воспроизводится достаточно хорошо, существует соотношение между равновесной упорядоченной кристаллической структурой и дефектами в ней. Чем это соотношение больше, тем в более близких к состоянию равновесия условиях получается материал и тем меньше разброс в концентрации дефектов от процесса к процессу. Но это совершенно не означает, что расположение дефектов каждый раз будет одинаковым, а означает, что около состояния глобального равновесия, соответствующего кристаллу, существуют отличные от него локальные устойчивые состояния, соответствующие дефектам кристаллической структуры. Эти состояния заполняются с ненулевой вероятностью и их распределение в пространстве каждый раз неповторимо из-за индивидуальности условий получения материала. При синтезе материала в условиях, далеких от равновесия, структура содержит большое количество дефектов и подсистем разных масштабов, что позволяет говорить о зависимости воспроизводимости от степени удаления от равновесия. Применение идей самоорганизации к проблемам твердотельных материалов позволяет получать принципиально новую информацию о материалах и механизмах их роста при использовании традиционных методов исследования, так как любая характеристика материала является «репликой» суммы всех процессов, имевших место в период его роста. Поэтому представляется наиболее перспективным разработка новых алгоритмов обработки информации об эволюционных процессах в материалах, получаемых традиционными методами, чем создание новых методов и инструментов. В качестве критериев самоорганизации предлагается использовать фрактальную размерность, S -теорему Климонтовича (позволяет делать заключения о степени упорядочения различных состояний вещества путем сравнения энтропии этих состояний, перенормированных к среднему значению эффективной энергии) и анализ временной последовательности переменных параметров системы, которая носит следы всех других переменных и позволяет безмодельным способом идентифицировать ключевые особенности динамики системы [23].

При изучении мезодинамики приходится считаться со склонностью к разнообразным коллективным и нелинейным самоорганизующимся модам поведения громадного числа частиц и квазичастиц и их высокой подвижностью,

а также отсутствием информативных методик с адекватным пространственно-временным разрешением. Стремление интенсифицировать технологические процессы и режимы эксплуатации материалов ставит их в условия, все более далекие от термодинамического равновесия, что делает изучение динамических и самоорганизующихся процессов на мезоуровне, связывающем микро- и макрохарактеристики, еще более актуальным. Опыт показывает, что наиболее интересный интервал характерных времен эволюции мезодефектов соответствует радиодиапазону частот. Радиочастотные методы получения информации о быстро протекающих процессах на мезоскопическом структурном уровне слабо развиты, но очевидные потенциальные преимущества — максимально возможное в природе быстроедействие, универсальность (все виды связей в твердых телах имеют электромагнитную природу), легкость реализации пассивных бесконтактных способов — делают их весьма перспективными [24].

Особый интерес представляют явления самоорганизации в газовом разряде, поскольку он является основой для многих технологических методов как микро-, так и нанотехнологии, в частности магнетронного ионного распыления. Классическое описание газового разряда берет за основу линейные процессы, однако такие явления, как экзоэмиссия, память о прошедшем ранее в системе разряде, и ряд других убеждают, что на самом деле необходимо для описания газового разряда прибегать к аппарату нелинейной динамики и учитывать протекающие в нем процессы самоорганизации и нелинейные проявления как апериодического, так и колебательного характера. Необходимо понять, что послужило причиной достаточно долговременных изменений в разряднике и почему при определенных условиях по мере развития разряда меняются такие его характеристики, как, например, коэффициент вторичной ионно-электронной эмиссии. Наличие памяти должно отразиться на кинетике газового разряда и развитии его во времени, причем особый интерес вызывают ангармонические колебания, которые при сочетании особых условий возникают в разряде.

Руководящей гипотезой, выдвигаемой рядом исследователей [25], является предположение о существовании в газовом разряде химической субстанции, названной авторами этой гипотезы активным веществом (АВ). Ответственность за возникновение АВ несут молекулы остаточных газов и адсорбированные молекулы различных веществ, всегда имеющиеся на стенках камеры и на конструктивных элементах. За счет поступления в открытую неравновесную систему, какой является газовый разряд, надтеплового потока энергии и возникают АВ. Существует экспериментальное подтверждение правомерности идеи об образовании в открытых неравновесных системах сложных молекулярных структур из простых газовых молекул, что имеет место в космических газопылевых облаках.

Одним из проявлений нелинейности в газовом разряде является его вспышка с последующим самогашением, для которого видимых причин не имеется. По мере накопления АВ возникают благоприятные условия для периодических процессов, приводящих к образованию многомерной (по обратным связям) области (или областей), благоприятной для возникновения нелинейных колебаний. Эффект памяти, обнаруженный в этих экспериментах,

связан с рождением в определенных условиях в атмосфере разряда химических соединений, воздействующих определенным образом на параметры разряда. Поскольку активность этих соединений подавляется разрядом, это приводит к возможности самоорганизации, выражающейся в появлении различных нелинейных периодических процессов, лежащих в рамках идей Пригожина о самоорганизации в биологических и химических диссипативных системах. Моделирование процессов в газовом разряде подтвердило возможность рождения в газовом разряде при определенных условиях химических соединений, вносящих элементы существенной нелинейности в характер разряда, и существование в этих соединениях каскадных переходов со все возрастающим запасом энергии. Активное вещество имеет конечную летучесть, образует пленку на поверхности, способно к дистилляции, а высокие температуры и ультрафиолетовое облучение приводят к его деструкции. Все это создает благоприятные условия для возникновения самоорганизации в разряде, проявляющейся, в частности, в появлении ангармонических колебаний разрядного тока.

Получение субмолекулярных пленок на различных подложках является одной из актуальных технических задач нанотехнологии. Для ее реализации применяют различные технологические методики, в том числе и управление движением молекул с помощью электрического поля, обычно перпендикулярного к поверхности подложки.

Под действием таких полей на основе принципов самоорганизации на поверхности подложки создается упорядоченная структура, представляющая собой сеть из адсорбированных молекул, как это показано на рис. 4.12. В данном случае роль подложки играла сфера из вольфрама диаметром 1 мкм. Наиболее эффективно процесс самоорганизации проходит при комнатной температуре. При нагреве сеть размывается, а при охлаждении признаки упорядоченности исчезают. Такое поведение адсорбированных молекул может быть следствием электрического взаимодействия большого количества диполей, один конец которых свободен, а другой может передвигаться по подложке с трением.

Решение конкретной технологической задачи зачастую достигается созданием систем необходимого уровня, имеющих информационное обеспечение достаточного объема и качества. При этом, не нарушая целостности системы, ее информационная и управляющая части должны иметь минимально необходимые размеры, что может быть достигнуто применением микросистемной технологии, которая включает в себя элементы других базовых технологий (микро- и нанoeлектроники, опто- и акустоэлектроники, лазерных и механотронных технологий, генодиагностики и т. д.).

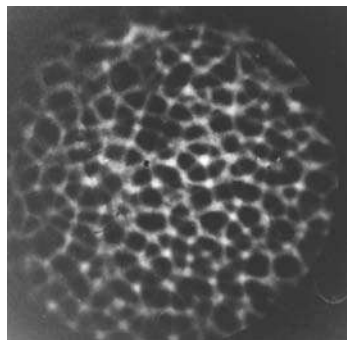


Рис. 4.12
Самоорганизованная сеть
молекул, адсорбированных
на сфере диаметром 1 мкм

Для микросистемной техники, в отличие от субмикронной и нанотехнологии, базовыми являются размеры в единицы, десятки и иногда сотни микрон, но с отдельными элементами в доли микрона (в частности, для производства

сенсоров). Совместить в технологическом цикле элементы с критическими размерами, отличающимися на 3–4 порядка, возможно с использованием методов самосовмещения и самоформирования с использованием групповых методов обработки [26].

Изучение процессов самосборки ряда ключевых групп краунсодержащих непредельных соединений, таких как стириловые и бутадиеновые красители, дифенилэтилены и гетарилфенилэтилены, в супрамолекулярные комплексы привело к обнаружению эффектов взаимодействия хромофорных групп и фотоиндуцированной рекомбинации металлов. Обнаружено явление самосборки транс-изомеров красителей и ионов металлов в димерные комплексы и фотоуправляемое ионселективное образование анион-«накрытых» комплексов цис-изомерами красителей с ионами щелочноземельных металлов, ртути и свинца. Еще один тип молекулярных устройств возникает в результате межмолекулярного связывания с участием водородных связей терминальной группы NH_3^+ N-заместителя гетероциклического остатка одной молекулы непредельного соединения с краун-эфирным фрагментом другой, что приводит к образованию фотопереключаемого димерного комплекса [27].

Получение неравновесного состояния металлов и сплавов путем быстрого охлаждения — закалки — известно давно. Для сплавов закалка фиксирует пересыщенный по отношению к низким температурам твердый раствор. Принципиально новой является использующая принципы самоорганизации лазерная закалка из жидкости, при которой на поверхности детали фиксируется не только равномерное распределение элементов, но и высокотемпературная структура жидкого металла, которая в предельном случае характеризуется как аморфная. Между аморфной структурой и обычной дендритной структурой кристаллизации расположен ряд промежуточных диссипативных структур с различным уровнем неоднородности. Высокоскоростная кристаллизация сопровождается рядом структурных, морфологических, композитных эффектов, таких как диспергация зерна, образование новых кристаллических фаз, повышение концентрации вакансий, частичное или полное подавление кристаллообразования. Характерными признаками переходных структур, образующихся при увеличении скорости кристаллизации, являются: ослабление ветвления дендритных структур, что способствует уменьшению ликвидационных процессов, получению более высокой структурной однородности и гомогенности; существенное превышение растворимости элементов в твердом растворе выше предельной равновесной растворимости. Самоорганизующиеся процессы отвечают условиям лазерного воздействия, при которых переходы «устойчивость–неустойчивость–устойчивость» определяются внутренними динамическими взаимодействиями между подсистемами, контролируруемыми автоколебаниями [28].

Процессы самоорганизации ярко проявляют себя и при выращивании гетероструктур, например методом МОС-гидридной эпитаксии. Появление сверхструктурной фазы упорядочения в составе твердого раствора неизбежно будет проявлять себя и в морфологии поверхности МОС-гидридных эпитаксиальных слоев. В работе [29] проведено исследование гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ методами зондовой и электронной микроскопии. Поверхность исследованных образцов содержит два типа рельефа. Первый тип (см. рис. 4.13а) может быть охарактеризован как шероховатая поверхность с неупорядоченным нанорельефом.

Второй тип имеет упорядоченный рельеф с периодом упорядочения порядка 115 нм при средней высоте элементов рельефа около 30 нм (рис. 4.13б) и небольшой шероховатостью вдоль гребня волны наноструктуры. Угол сопряжения наноструктурированных областей составляет 80° , что не характерно для равновесных структур. По данным, полученным методами атомно-силовой и электронной микроскопии, области упорядочения твердого раствора, обнаруженные на поверхности образца, проявляются в виде упорядоченного нанорельефа с периодом порядка 115 нм, кратным параметру ячейки слоистой тетрагональной фазы AlGaAs_2 . Существуют два возможных варианта расположения атомных слоев в элементарной ячейке соединения AlGaAs_2 . В первом варианте верхний, средний и нижний слои занимают атомы алюминия, в то время как в промежутке между ними расположены слои галлия. И те и другие разделены слоями мышьяка, образующими с атомами металла верхнего и нижнего слоя ковалентно-ионные связи. В этом случае реализуется фаза AlGaAs_2 . Во втором варианте атомы металлов располагаются в обратном порядке, т. е. атомы галлия находятся в верхнем, среднем и нижнем слоях, а атомы алюминия располагаются между ними, и таким образом образуется противофаза GaAlAs_2 . Таким образом, полученные данные свидетельствуют о структурной неустойчивости твердых растворов $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ в эпитаксиальных гетероструктурах. Их распад сопровождается образованием самоорганизованных периодических наноструктур.

Разработка на принципах самоорганизации алмазоподобной композитной нанокерамики SiC функционального назначения позволила получить качественно новый уровень эксплуатационных свойств металлообрабатывающего инструмента и пар трения. Особенностью данной нанотехнологии является то, что при каждом замкнутом цикле имплантации кремния и углерода из паровой фазы низкотемпературной аргоновой плазмы на металлических или металлокерамических подложках в условиях закаливания в результате хемосорбции самоорганизуется алмазоподобная наноструктура с новыми химическими свойствами, которая может рассматриваться как молекула, но обладающая поверхностью, что является признаком твердого тела. В условиях когерентности границы перестают быть препятствием для формирования структурных единиц твердого вещества следующей ступени иерархии. Подобные технологии предполагается использовать при разработке малых космических аппаратов, микро- и наноспутников и при реализации проекта «Стеклянные спутники» [30].

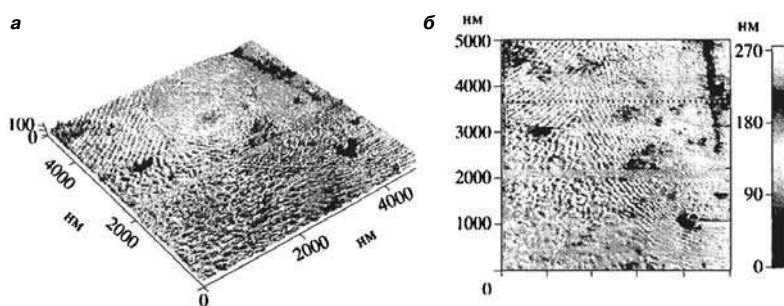


Рис. 4.13
Рельеф поверхности гетероструктур. Скан 5×5 мкм

Самоорганизация и пространственная структура рибонуклеиновых кислот (РНК), имеющих одонитевые молекулы (в отличие от двойных спиралей дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК)), регулируется так же, как и для ДНК, за счет одинаковых сил, например водородных связей. Молекула ДНК обеспечивает копирование всего генетического материала клетки (репликация). Проявляющийся в процессе синтеза природных биологических молекул матричный эффект, или темплатный синтез, с развитием супрамолекулярной химии стал привлекать все больший интерес, во многом за счет возможности получения катенанов — молекул, состоящих из продетых друг в друга циклов и построенных по принципу чисто механического соединения колец и называемых структурами «без связи». Получение катенанов стало возможным на основе процессов самоорганизации, протекающих на матрице, роль которой играет, например, ион меди, который потом удаляется.

Природные и рукотворные нанотехнологии самоорганизации, осуществляемые на атомно-молекулярном уровне, являются комплементарными, дополняющими друг друга: улучшение экологии водной и воздушной среды с использованием глобулярного шунгитового углерода, обладающего феноменальной бактерицидной и антивирусной активностью, мицеральных коллоидных растворов, содержащих наночастицы серебра. Физика взаимодействия «наночастица–бактерия», «наночастица–вирус», «наночастица–клетка» позволяет сделать предположение, что бактерицидная и антивирусная активность свойственна наночастице любого вещества.

В отличие от антибиотиков действие наночастиц избирательно: уничтожая бактерии и вирусы, они не убивают клетку живого организма. Цепи ДНК это метастабильные, но устойчивые в нашем классическом микромире наноразмерные фазы, принцип самоорганизации которых пока не понят. Это завершающие нанообъекты в цепочке природной самоорганизации когерентных наносостояний: «кластер (наночастица) — ансамбль наночастиц (нанофаза) — упорядоченные в жидкой пространственно-временной гетеросреде сложные трехмерные структуры». Возможно конструирование наноустройств и наномашин на основе ДНК, что связано с простотой ее синтеза и взаимодействием спиралей ДНК-программируемым образом. Многообразие и склонность «липких» концов ДНК соединяться согласованной последовательностью позволяет конструировать жесткие молекулы, состоящие из множества цепей. Используя переходы от одной структуры ДНК к другой можно конструировать движущиеся наномеханизмы.

К сожалению, надо признать, что главный вопрос самоорганизации — каков механизм реализации процесса самоорганизации и каковы его движущие силы — пока остается без ответа. Некоторые представления о механизме процессов самосборки развиваются в работе [31], в которой анализируется хорошо изученный процесс сборки вируса бактериофага Т4. В процессе его сборки участвуют 54 типа белков, которые строго в определенной последовательности агрегируются в субагрегаты различных уровней, которые далее собираются в завершленную вирусную частицу, включающую более тысячи белковых молекул. Представлять этот согласованный, разветвленный иерархический процесс в качестве продукта стохастических представлений о случайно сталкивающихся молекулах совершенно бессмысленно. Совершенно очевидно, что процесс сборки вируса детерминирован и каким-то образом запрограммирован,

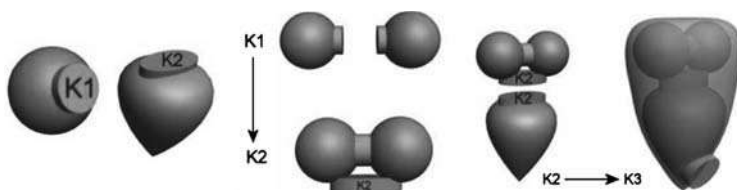


Рис. 4.14
Гипотетический алгоритм процесса самосборки

и даже для частичного понимания этого процесса необходимо определить механизмы управления. Данные эксперимента позволяют утверждать, что в процессе самосборки отсутствует управляющий элемент и никаким образом не обнаруживается знаковая система, описывающая порядок следования монтажных актов или порядок расположения элементов в структуре продуктов самосборки. Специфика феномена самосборки заключается в том, что процесс несомненно детерминирован, но механизм детерминации не вписывается в простой и понятный метод сосредоточенного управления. Самосборка есть реализация метода распределенного управления, при котором управляющие функции реализованы во внутренней структуре элементов, участвующих в процессе, а управляющая информация, детерминирующая процесс, распределена по всем элементам. Следовательно, носителем детерминации при распределенном управлении являются специфические знаковые системы, кардинально отличающиеся от простейших императивных линейных языков, подобных компьютерным или системе ДНК-белок. Главная задача исследования самосборки — определение логики взаимоотношений элементов и поиск знаковых систем, носителей распределенного управления. Авторы цитируемой работы предлагают такой формализованный алгоритм процесса самосборки (рис. 4.14).

В сборке простейшей конструкции — трубки, участвуют молекулы двух типов: шар и амфора. При этом, естественно, рассматривается только логический аспект самосборки без физико-химических основ взаимодействия. Шар и амфора это абстракции, наделенные способностью к некоторой монтажной активности.

В состав элемента вводится абстракция «кодовый замок». Монтажный акт возможен только при совпадении кодов замков. Амфора и шар имеют разные кодовые замки K1 и K2, поэтому на первом шаге сборки сцепляются два шара. В результате образуется субагрегат с новым кодовым замком K2. Далее к субагрегату пристыковывается амфора, имеющая кодовый замок K2, и образуется субагрегат «зуб» с кодовым замком K3. Далее из зубов, как из секторов, строятся диски, а диски собираются в трубку. Для того чтобы выстроить такой алгоритм, необходимо постулировать процедуру элементарного акта сборки. Определим элементарный акт сборки как процедуру, состоящую из четырех шагов — активирование кодового замка, поиск и сближение двух элементов с совпадающими кодами замков, срабатывание замков и погашение их активности, образование нового кодового замка для продолжения процесса. Таким образом, на каждом шаге сборки монтажные акты определяются состояниями

кодовых замков, а выполнение монтажного акта завершается порождением нового кода и нового замка. Если прорисовать весь алгоритм сборки, то все шаги кодовых переходов образуют ориентированный граф, имеющий структуру бинарного дерева. Вопрос о поиске детерминанта процесса самосборки сводится к поиску математической конструкции, способной динамически породить деревья с заданной структурой кодовых переходов [31]. Такой подход позволяет использовать имеющиеся математические инструменты, способные описывать логический аспект процессов самосборки.

Как отмечает Ю. Д. Третьяков [2], благодаря малому числу атомов в наноразмерных частицах их свойства можно удовлетворительно описать с использованием подходов квантовой механики. 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 уникальных физико-химических свойств большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. В последнее время особое внимание уделяется магнитным и полупроводниковым наноматериалам. Это связано с огромной практической значимостью этих классов материалов для развития информационных технологий. Так, суперпарамагнитные материалы на основе нанокристаллов переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) применяются в устройствах памяти со сверхвысокой плотностью записи информации. Наноматериалы на основе полупроводников (например, типа A^2B^6 и A^4B^6) обладают уникальными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для активных элементов лазеров с перестраиваемой длиной волны, элементов нелинейной оптики и устройств наноэлектроники. Прогресс в изучении наносистем тесно связан с совершенствованием методов автоионной, туннельной, атомно-силовой и электронной микроскопии высокого разрешения, с помощью которых возможны визуализация и определение свойств отдельных наночастиц, а также с развитием вычислительных методов до уровня, позволяющего приступить к моделированию молекулярного движения в больших коллективах молекул.

Обобщая опыт исследования наносистем для технологии, Ю. Д. Третьяков делает следующие выводы.

1. Современные теоретические представления о наносистемах слишком приближены для того, чтобы стать основой использования наносистем на практике. Теорию наносистем необходимо существенно уточнить и детализировать. Большинство наносистем находится вдали от равновесия, и их состояние непрерывно изменяется во времени. Поэтому важнейшей задачей является установление законов физико-химической эволюции наносистем. Данные о такой эволюции пока единичны.

2. Методической основой изучения свойств наносистем должно быть сочетание эксперимента с математическим моделированием. Именно путем сочетания «натурного и вычислительного экспериментов» получены основные данные о наносистемах, допускающие однозначную интерпретацию.

3. Характеризация наносистем остается сложнейшей задачей. Количественные данные о свойствах отдельных наночастиц труднодоступны. Важной является информация о поведении наночастиц в измерительных приборах. Наиболее информативными оказываются исследования научных коллективов, которые имеют возможность не только использовать, но и модифицировать измерительные устройства и перенастраивать их в процессе измерений. В настоящее время исследования наносистем сосредоточены в основном на следующих направлениях:

- разработка теории получения и функционирования наноматериалов, в том числе сверхпрочных металлов и сплавов, керамики и пленочных композиций, материалов с особыми оптическими, магнитными и электрическими свойствами;
- создание физико-химических основ нанотехнологий, включая разработку способов получения и характеристики технологических наносистем, а также изучение их поведения в производственных условиях [2].

4.5. ПРОБЛЕМЫ НЕВОСПРОИЗВОДИМОСТИ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Теперь рассмотрим очень важный, на наш взгляд, вопрос о воспроизводимости получаемых в нанотехнологии структур и объектов. Проблема состоит в том, что если в макро- и микротехнологии исследователи имели место в подавляющем большинстве случаев со средними и среднестатистическими величинами, характеризующими тот или иной объект, то в нанотехнологии произошел качественный переход от интегральных величин к индивидуальным, характеризующим конкретный, отдельно взятый нанообъект. И если ко всей совокупности нанообъектов (наночастиц, ультрадисперсных частиц и кластеров) вполне закономерно подходить со средними характеристиками, то для отдельно взятой наночастицы такой подход неприемлем. Представляется весьма сложным и практически невозможным, например, получать ультрадисперсные частицы с одинаковым количеством атомов и одинаковым их расположением в наночастице. Следовательно, и свойства отдельных наночастиц будут различными в той или иной степени, особенно если речь идет о кластерах с магическим числом атомов. Если в микро- и макром мире эти различия нивелировались средними (интегральными) характеристиками вещества, то в наном мире каждая частица является отдельно взятым субъектом со своими, как получается, индивидуальными свойствами. В связи с этим можно предложить даже новое понятие шкалы наномира. Эта та область размеров частиц, где их индивидуальные свойства являются доминирующими. Выход за пределы этой шкалы означает либо переход в атомный мир, в котором все атомы одного типа абсолютно одинаковы, как подметил еще Демокрит, либо в макром мир, где начинают действовать усредненные интегральные характеристики.

Именно в этой довольно узкой области и реализуется особое состояние вещества — **наносостояние**, а само вещество демонстрирует новое качество и новые свойства.

Наличие дефектов структуры (вакансии, дислокации, внедренные атомы и т. п.) в материалах микроэлектроники неприятно, но не катастрофично, а вот в наночастице они могут кардинально менять ее свойства. Принято считать, например, что не бывает двух абсолютно одинаковых снежинок, которые растут и формируются в естественных условиях примерно по тем же принципам, что и наночастицы. В технологии, особенно в массовом производстве, воспроизводимость связана с понятием выхода годных и опирается исключительно на среднестатистические величины. При производстве резисторов определенного номинала, к примеру, производится их отбраковка по величине этого самого номинала, хотя технологический процесс максимально отлажен, тем не менее существует разброс по номиналу, и на стадии контроля резисторы разделяются по классам точности соответствия этому номиналу, а следовательно, и по стоимости. В наномире такой подход, увы, не приемлем.

Воспроизводимость в технологии и технике обычно относится не ко всем возможным и контролируемым характеристикам материала или конкретного изделия, а только к значимым и определяющим. Естественно, что и диапазон воспроизводимости зависит от конкретных потребностей и практических соображений. Принято почему-то полагать, что невоспроизводимость является всего лишь следствием наших несовершенных возможностей как в технике и технологии, так и в теоретическом осмыслении окружающего мира. Если точность контроля за параметрами процессов беспредельно увеличивать, то можно добиться идеальной воспроизводимости. Общепринятую точку зрения можно сформулировать следующим образом: проблема воспроизводимости является чисто технической задачей, а не фундаментальной научной проблемой, требующей своего особого подхода.

На самом деле, в отличие от такой утилитарной и прагматичной точки зрения, проблема невоспроизводимости должна рассматриваться как относящаяся к фундаментальным физическим процессам межатомного взаимодействия и анализироваться на основе рассмотрения вещества в процессе формирования твердотельной структуры как нелинейной самоорганизующейся системы. При этом предполагается, что причины невоспроизводимости связаны не только с неточностью задания технологических параметров, а прежде всего с особенностями динамики процессов роста, которая может быть проанализирована на основе принципов нелинейной динамики. Известно, что характерной особенностью хаотической динамики является неустойчивость и, как следствие, непредсказуемость и невоспроизводимость движения. Это означает, что начальные отклонения с течением времени нарастают и в итоге малые причины приводят к большим следствиям. Неустойчивость движения в сочетании с неточностью поддержания параметров технологии и неустраняемыми флуктуациями является причиной невоспроизводимости структуры и свойств многих некристаллических полупроводников, а в некоторых случаях и кристаллических материалов.

При увеличении точности задания управляющих параметров и начальных условий выше некоторого уровня самой главной, и причем неустраняемой, причиной невоспроизводимости становятся флуктуации. К ним относятся неустраняемые полностью ни при каких обстоятельствах тепловые и «квантово-механические» флуктуации, а также различные внешние поля и потоки (электромагнитные, гравитационные, нейтринные и др.), от воздействия которых

нельзя полностью защитить растущий материал. Поскольку вещество в процессе отвердевания неустойчиво, оно становится усилителем этих флуктуаций, т. е. по существу генератором случайных процессов. Сочетание двух указанных факторов — наличие неустраняемых микрофлуктуаций, с одной стороны, и неустойчивости процесса фазового перехода — с другой, видимо, следует считать фундаментальной причиной невоспроизводимости. Следует отметить, что невоспроизводимость возможна потому, что у каждого вещества существует большое, если не бесконечное, число вариантов структуры, особенно если учесть дефекты этой самой структуры (примеси, вакансии, дислокации, сколы и пр. во всем их многообразии), которые тем не менее являются вполне полноправными ее составляющими. Например, структура микрокристаллических и аморфных материалов никогда не повторяется, по крайней мере, на микроуровне. Для них число вариантов структуры очень велико и сравнимо с числом составляющих ее атомов. Для многих веществ существуют различные модификации кристаллической решетки. Кроме того, в зависимости от условий роста в кристаллах возникают различные структурные неоднородности, а также меняется форма растущих кристаллов. Это означает, что существует большое число устойчивых модификаций структуры, которое с позиций динамики может рассматриваться как множественность аттракторов, к которым при тех или иных условиях роста стремится структура вещества. То, какая структура из множества возможных вариантов будет «выбрана», определяется внешними условиями и различными флуктуациями.

Таким образом, физическую схему явления невоспроизводимости можно представить следующим образом: флуктуации и неточность задания параметров технологии через неустойчивость динамики роста из-за наличия потенциала разнообразных вариантов структуры приводит к невоспроизводимости. Все эти обстоятельства свидетельствует о том, что случайность и вероятность являются необходимыми атрибутами процесса выращивания неупорядоченных и кристаллических структур, в том числе и полупроводников. Необходимо принять как объективность, а не проявление нашего временного незнания или неучета каких-либо факторов, следующие обстоятельства.

1. В точности идеально воспроизвести структуру материала невозможно.
2. Появление той или иной структуры носит случайный, т. е. вероятностный характер.

В результате переход от ансамблей в фазовом пространстве к индивидуальным траекториям становится невозможным. Статистические понятия перестают быть лишь приближениями к некоторой «объективной истине». Здесь происходит столкновение с весьма важным отклонением от классической теории — предсказуемы только вероятности, а не отдельные события.

Воспроизводимость некоторой практически значимой характеристики в классическом смысле определяется вероятностью выращивания такого материала, у которого эта характеристика имеет величину, попадающую в определенный диапазон. Считается, что если технология «отлажена» хорошо, то максимум распределения для этой характеристики совпадает с лучшей ее величиной для практического использования. Воспроизводимость, трактуемая таким образом, представляет собой вероятностную меру. Однако для анализа поведе-

ния нелинейной системы, каковой является вещество в процессе отвердевания, этот вероятностный метод, основанный на сравнении таких величин, как средние значения и плотность вероятности, не подходит. Он не позволяет получить информацию о причинах невоспроизводимости и методах ее устранения. Статистический анализ не дает информации о динамике системы и факторах, определяющих степень воспроизводимости.

Возможны различные критерии воспроизводимости. Однако все они должны отражать неравновесность и чувствительность системы к окружающей среде. В этом смысле перспективными, вероятно, являются статистико-динамический и теоретико-информационный подходы, а также критерии, основанные на сравнении с моделями. Следствием динамической неустойчивости процессов роста является существование предела воспроизводимости $T_{\text{пред}}$, который определяет предел точности задания параметров технологии, выше которого увеличение точности становится неэффективным. Другими словами, $T_{\text{пред}}$ отвечает пределу неустранимых флуктуаций в процессах и может быть получен как предельное значение времени, в течение которого система еще хранит память о начальном состоянии (т. е. предсказуема или воспроизводима) — $T_{\text{макс}}$.

Очевидно, что $T_{\text{пред}}$ не может быть уменьшен. По значению $T_{\text{пред}}$ можно легко определить уровень неустранимых флуктуаций. По пределу воспроизводимости можно оценить предел точности задания управляющих параметров технологического процесса, выше которого увеличение точности становится неэффективным и поэтому бессмысленным. Это позволяет экономить материальные и интеллектуальные ресурсы. Предел воспроизводимости в некотором смысле аналогичен соотношению неопределенности Гейзенберга. И тот и другой в физическом смысле означают, что все процессы и формы материи носят вероятностный характер. Соотношение Гейзенберга определяет это для субатомного уровня, а предел воспроизводимости — для уровня коллектива атомов. Оба соотношения отражают два различных уровня проявления одного и того же фундаментального закона природы — существования иерархии неопределенностей.

Для макроскопически больших систем внутренние флуктуации чрезвычайно малы, а для малых систем они играют существенную роль наряду с внешними воздействиями и тоже являются причиной уменьшения воспроизводимости. Другими словами, чем меньший масштаб рассматривается, тем большим оказывается влияние флуктуационных, случайных сил. Если наблюдать поведение одного, двух, трех атомов, то вероятность определить по их поведению динамику системы чрезвычайно мала. При этом они могут находиться в составе большого ансамбля атомов, демонстрирующего когерентное упорядоченное движение, описываемое небольшим числом независимых переменных. Поэтому, чем меньше масштаб рассматриваемого процесса, тем меньше шансов построить динамический прогноз, и уменьшение размеров системы приводит к уменьшению степени воспроизводимости. Эта ситуация имеет отношение, например, к микроэлектронике, когда области материала микро- и наномасштабов являются элементами (приборами) и выполняют самостоятельные функции. При этом они интегрированы в единое целое, т. е.

выполнены в едином объеме материала — подложке. Для таких структур проблема воспроизводимости будет острой и не сможет быть решена «классическими методами». Факт, что невоспроизводимость определяется неустойчивостью хаотической динамики, заставляет весьма скептически оценивать возможности использования традиционных приемов увеличения воспроизводимости через ужесточение точности задания управляющих параметров. Поэтому необходимы иные подходы к увеличению воспроизводимости, основанные на знании динамических процессов в веществе при отвердевании и кристаллизации. При этом исходить нужно из того, что все процессы роста проходят через стадию пространственно-временного хаоса. Следовательно, возможно использование способов, применяемых для управления нелинейными хаотическими системами: хаотического привода, увеличения внешнего шума, стабилизации неустойчивых орбит хаотического аттрактора, ускорения перехода через точку бифуркации.

Выбор конкретного способа должен определяться исходя из целей технологий. Предположим, что необходимо вырастить материал с развитой аморфной структурой. Для этого управляющий сигнал должен быть сформирован так, чтобы усиливать степень хаотичности структуры и исключать явление перемежаемости в хаотическом режиме, приводящее к образованию макроскопических когерентностей. В любом случае, стоит иметь в виду, что усилия, направленные на увеличение воспроизводимости, не могут изменить вероятностного, случайного характера образования той или иной структуры. При этом следует отметить, что возможности методов управления на основе динамики на сегодня ограничены. Это связано с проблемами в проведении эксперимента и с трудностями построения модели и выработки управляющих воздействий. В этом смысле наиболее перспективным является использование методов биологической репродукции для улучшения воспроизводимости. Именно эти методы с высокой точностью воспроизводят самые разнообразные формы, несмотря на существенные помехи со стороны окружающей среды.

Надо признать, что проблема воспроизводимости не является чисто технической, а носит в большей степени фундаментальный физический характер. Флуктуации и неточность задания параметров технологии через неустойчивость движения из-за наличия потенциала разнообразных вариантов структуры приводит к невоспроизводимости. Вероятность и случайность — фундаментальные законы процессов образования структуры твердотельных материалов. Теперь обратимся к нетривиальным проблемам нанопластики.

4.6. ПРОБЛЕМА ИЗМЕРЕНИЙ В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ И НАНОМИРЕ

Поскольку нанонаука является детищем квантового мира, описываемого квантовой механикой, в качестве нетрадиционной проблемы попробуем рассмотреть так называемую проблему измерения, объединяющую нерешенные концептуальные проблемы квантовой механики, о которых не так давно говорить было не принято. В свое время, на заре квантовой механики, эти проблемы активно дискутировались отцами-основателями. По мере того как квантовая механика и теория относительности активно красились бронзовой краской, интерес к таким дискуссиям почему-то утратился.

М. Менский отмечал: существует формулировка квантовой механики, в которой не возникает никаких парадоксов и в рамках которой можно ответить на все вопросы, которые обычно задают физики. Парадоксы возникают лишь тогда, когда исследователь не удовлетворяется этим «физическим» уровнем теории, когда он ставит такие вопросы, которые в физике ставить не принято, другими словами, когда он берет на себя смелость попытаться выйти за пределы физики. Для некоторых физиков, несмотря на очевидное неодобрение окружающих, оказывается необходимым иногда попытаться выйти за рамки собственно физической методологии и поставить более широкий круг вопросов. Вот тогда возникают квантовые парадоксы. Оказывается, что попытки разрешить эти парадоксы могут приводить к удивительным новым концепциям, которые по меньшей мере весьма любопытны. Нельзя сказать, что на этом пути достигнут существенный прогресс. Однако красота и смелость возникающей при этом картины квантового мира невольно заставляют надеяться, что этот путь позволит в конце концов вывести теорию на качественно новый уровень. Одним из таких парадоксов является парадокс Эйнштейна–Подольского–Розена (ЭПР), которому вообще нет аналога в классической физике. Парадокс этот заключается в том, что результаты квантово-механического расчета несовместимы с предположением, что наблюдаемые свойства частиц существовали уже до наблюдения.

В силу сложности процесса формирования основных положений квантовой механики, который шел параллельно несколькими путями и начинался с математических выражений — «математического формализма» и его «интерпретаций», к 1930 гг. в спорах и дискуссиях отцов-основателей возникло несколько конкурирующих «интерпретаций» квантовой механики. Во-первых, это наиболее популярная «боровская», или «копенгагенская», интерпретация. Во-вторых, противостоящая ей «эйнштейновская» позиция, вокруг которой объединился ряд отцов квантовой механики, недовольных своим детищем. Пожалуй, самой главной претензией Эйнштейна к «копенгагенцам» было копенгагенское решение вопроса о соотношении между состоянием физической системы и измерением. «Состояние системы в момент времени t , когда не производится никаких наблюдений, не может служить предметом рассмотрения», — постулировал «копенгагенец» М. Борн (т. е. до измерения нет состояния, что для Эйнштейна было неприемлемо, в физике состояние не может зависеть от наблюдения). И с этим можно согласиться. Также Эйнштейна не устраивал вероятностный тип описания отдельного объекта — он не верил, что «Бог играет в кости» со Вселенной (в отечественной интерпретации Бог заменялся на природу). Свою позицию Эйнштейн и его соратники защищали в виде ряда «парадоксов», возникающих в формулировке квантовой механики и говорящих о ее неполноте и незаконченности (классический набор состоит из парадоксов «кота Шрёдингера», «редукции (коллапса) волновой функции» и мысленного эксперимента Эйнштейна–Подольского–Розена (ЭПР) [32].

Постулаты Шрёдингера и Борна определяют основные свойства квантовых систем: вероятностный тип поведения и корпускулярно-волновой дуализм. Сочетание корпускулярных и волновых свойств хорошо иллюстрируется на примере известного двухщелевого эксперимента: микрочастицы падают на экран с двумя щелями, за которыми стоит фотопластинка, которая эти частицы поглощает. В соответствии с постулатами Борна каждое отдельное измерение даст локальную точку на втором экране-фотопластинке (корпускулярное свойство), но если провести достаточно много измерений, то в распределении

вероятностей проявится дифракционно-интерференционная картина (волновые свойства), соответствующая прохождению волны через две щели (при этом вопрос «через какую щель проходит частица?» на самом деле оказывается неадекватным, у микрочастицы, как и у волны, нет локализованной траектории). Однако при обсуждении оснований квантовой механики часто дискутируют на тему отсутствия траектории у микрочастицы и объяснения этого отсутствия с помощью «соотношения неопределенностей». Вообще говоря, цель измерения — проявление (определение) состояния — может быть достигнута и при разрушении состояния системы или даже самой системы. Поэтому Вольфганг Паули ввел особый разряд «неразрушающих» измерений (обычно это достигается с помощью введения «пробного тела» в виде дополнительных частиц, взаимодействующих с системой, и т. п.). Только так можно измерять траекторию частицы. В классической физике предполагается, что при любой точности измерений можно сделать воздействие пробного тела сколь угодно малым. В квантовой механике этому мешает соотношение неопределенностей Гейзенберга для пробной частицы. В этом смысл « γ -микроскопа Гейзенберга» (пробная частица — фотон, чтобы дать точное положение измеряемой микрочастицы, должна иметь состояние с маленьким Δx и вследствие этого с большим Δp_x , что ведет к сильному воздействию на измеряемую микрочастицу). Это рассуждение можно рассматривать как «отрицательный принцип соответствия», объясняющий со стороны измерения, почему логика классической механики не противоречит отсутствию траектории у квантовой микрочастицы. Это вторичное следствие соотношения неопределенностей, обсуждение которого значимо и осмысленно лишь в контексте «копенгагенской интерпретации» (где отдельный акт измерения (наблюдение) связывают с состоянием). Оно часто формулируется в виде утверждения «измеряя одну величину, возмущаем другую». Благодаря Н. Бору эта формулировка в «копенгагенской интерпретации» вытеснила основное значение соотношения неопределенностей. История формулировки «проблемы» начинается с Бора, который рассматривает измерение не как особую техническую операцию (сравнения с эталоном), а как физическое явление, как взаимодействие «между предметом и средством наблюдения»: «каждое наблюдение этих явлений связано с взаимодействием, которым нельзя пренебречь». К этому он добавляет приведенное выше «копенгагенское» прочтение «соотношения неопределенностей» Гейзенберга. Применяя его к измерению, он утверждает существование «неизбежного влияния на атомные явления при их наблюдении». Эту линию продолжил фон Нейман, который, «руководствуясь статьей Бора о кванте действия и описании природы, развил свою идею о том, что в каждом квантово-механическом измерении наличествует неанализируемый элемент. Он постулировал, что волновая функция помимо непрерывного каузального изменения, подчиняющегося уравнению Шрёдингера, при измерении претерпевает прерывное, акаузальное (т. е. не подчиняющееся уравнению Шрёдингера) и мгновенное изменение, обусловленное вмешательством наблюдателя, его воздействием на объект». Последнее есть не что иное, как так называемая проблема «редукции (коллапса) волновой функции». Нобелевский лауреат В. Л. Гинзбург, как и многие физики, рассуждающие на эти темы, утверждал: «Если описывать состояние электро-

на после его взаимодействия с атомами в фотопластинке с помощью волновой функции, то эта функция будет, очевидно, отлична от первоначальной и, скажем, локализована в „точке“ на экране. Это и называют обычно редукцией волновой функции» [33].

Здесь мы очень кратко остановимся на двух понятиях, имеющих отношение к нанотехнологии, — «квантовая информация» и «шрёдингеровский кот». Существует понятие объективной локальной теории, в которой свойства системы (частицы) существуют объективно независимо от измерения, а каждая частица характеризуется некоторыми переменными, возможно коррелированными для двух частиц, при этом результаты измерения одной частицы не зависят от того, производится ли измерение другой частицы и если да, то какой результат дает это измерение. Объективная локальная теория и квантовая механика дают разные предсказания для статистики результатов предсказаний. Экспериментально было доказано, что микроскопическим системам не всегда можно приписывать состояния, как объективно существующие и не зависящие от проводимых измерений. Опыты А. Аспекта над ЭПР парой демонстрируют «квантовую нелокальность» — измерение, проведенное над одной из частиц, определяет результат измерения над второй частицей, которое проводится в тот же момент времени в другой точке пространства. Два события могут быть разделены пространственно подобным интервалом и, тем не менее, одно из них предопределяет второе. Группа Н. Гизина провела в Женеве подобный эксперимент при пространственном разделении в 10 км и подтвердила эффект. К счастью, в этом нет никакой мистики, так как экспериментатор не может управлять результатами измерения (а может только их фиксировать), поэтому не может послать сигнал со сверхсветовой скоростью в точку, где расположена вторая частица. Однако тут есть одна тонкость. Если посылать поток фотонов с известной периодичностью (скважностью), то производя над некоторыми из них определенные действия, а над другими — нет (что, естественно, отражается на соответствующих парах), можно передавать информацию по хорошо забытой ныне азбуке Морзе.

Руководствуясь ЭПР парадоксом, удалось разработать приложения квантовой механики, называемые «квантовой информацией», на основе которой была разработана теория квантового компьютера, формулирующаяся в терминах кубита (*qubit*), т. е. системы, которая одновременно может находиться в одном из двух возможных состояний или в суперпозиции этих состояний. Идея квантового компьютера основана на том, что в квантовой механике возможны суперпозиции состояний. Квантовая система с двумя базисными состояниями (кубит) позволяет закодировать в этих состояниях числа 0 и 1. Следовательно, цепочка из n кубитов, каждый из которых находится в одном из этих состояний, позволяет закодировать n -значное двоичное число. Но если каждый из кубитов в цепочке находится в суперпозиции базисных состояний, то состояние всей цепочки кубитов можно описать как суперпозицию из 2^n двоичных чисел длины n . Если теперь совершать с такой цепочкой кубитов последовательность унитарных преобразований, то будет обеспечена обработка информации, записанной в двоичных числах, причем параллельно будут обрабатываться все 2^n вариантов входных данных.

В качестве кубитов могут быть использованы различные физические системы, например атомы. Необходимо лишь обеспечить квантовую когерентность огромного числа кубитов и предотвратить (или сделать чрезвычайно малыми) любые неконтролируемые взаимодействия кубитов друг с другом и с окружающей средой. В настоящее время эти трудности непреодолимы. Для того чтобы понять идею суперпозиции базисных состояний, Шрёдингер предложил мысленный эксперимент, известный теперь под именем «шрёдингеровского кота».

Распад нестабильной квантовой системы, пусть это будет радиоактивный атом, подчиняется экспоненциальному вероятностному закону. За время, много большее, чем период полураспада, распад заведомо произойдет. Это значит, что за такое время состояние $|\psi_1\rangle$, описывающее нераспавшийся атом, перейдет в состояние $|\psi_2\rangle$, описывающее распавшийся атом и продукты его распада. В любой же промежуточный момент времени состояние нестабильного атома описывается как суперпозиция всех возможных состояний $C_1|\psi_1\rangle + C_2|\psi_2\rangle$ нераспавшегося и распавшегося атома (коэффициент C_1 убывает, а коэффициент C_2 возрастает с течением времени). Это не вызывает удивления, поскольку речь идет о микроскопической системе — атоме, а для микроскопических систем суперпозиции состояний возможны.

Предположим, что продукты распада детектируются, скажем, счетчиком Гейгера, а выход счетчика подключен к реле, которое включает макроскопическое устройство. Для того чтобы драматизировать ситуацию и тем самым усилить убедительность рассуждения, Шрёдингер предположил, что атом вместе со счетчиком Гейгера помещен в ящик, где кроме этого находятся кот, ампула с ядом и устройство, которое может эту ампулу разбить. При распаде атома и срабатывании счетчика включается устройство, разбивающее колбу с ядом, и бедняга кот (кота действительно жалко) умирает. Все становится ясно после того, как пройдет период, намного превышающий период полураспада атома: кот будет заведомо мертв. Однако в момент времени, сравнимый с периодом полураспада, атом находится в состоянии суперпозиции нераспавшегося и распавшегося атома. Но это значит, что кот в этот момент находится в состоянии суперпозиции живого и мертвого кота!

Налицо противоречие между выводом (о необходимости суперпозиции) и наблюдением, которое вряд ли можно подвергнуть сомнению: кот может быть либо живым, либо мертвым. Однако, пока ящик не открыт, логика квантовой механики заставляет считать, что система «атом–кот» находится в суперпозиции двух состояний: «нераспавшийся атом — живой кот» и «распавшийся атом —дохлый кот». Парадокс состоит в том, что описание системы зависит от того, открыт ящик или нет.

Следуя обычным правилам квантовой механики, можно прийти к выводу, что суперпозиции должны существовать для сколь угодно больших систем, имеющих сколь угодно много степеней свободы. Поэтому задачу создания и наблюдения суперпозиции различных состояний макроскопических систем формулируют как создание и наблюдение «шрёдингеровских котов». Трудности экспериментальной реализации этого состоят в необходимости тщательной изоляции всей системы и ее частей, иначе суперпозиции превращаются в смеси. Экспериментально доказано, что квантовой механике подчиняются мезоскопические системы, возможна реализация на пути использования систем квантовых точек.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем отличие открытой системы от закрытой?
2. Приведите пример закрытой системы.
3. Пригоден ли для описания открытых систем принцип временной инвариантности?
4. Что такое динамическая система?
5. В чем отличие линейных систем от нелинейных?
6. При каких условиях в системах происходит процесс самоорганизации?
7. Как можно описывать эволюцию динамической системы во времени?
8. Что такое фазовое пространство?
9. Что такое аттрактор?
10. Чем консервативная система отличается от неконсервативной?
11. Какое определение можно дать самоорганизующейся системе?
12. Что такое синергетика?
13. Что такое точка бифуркации?
14. Как образуются ячейки Бенара?
15. Что такое диссипативная структура?
16. Приведите примеры самоорганизации структур.
17. Что такое квантовый размерный эффект?
18. Приведите пример самоорганизации в технологических процессах.
19. Почему возникла проблема невоспроизводимости в нанотехнологии?
20. Является ли проблема невоспроизводимости фундаментальной или это следствие ограниченности наших знаний?
21. В чем сущность проблемы измерений в квантовой механике?
22. Охарактеризуйте понятие «кот Шрёдингера».
23. Что такое кубит?

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Климонтович, Ю. Л.* Критерий относительной степени упорядоченности открытых систем // УФН. — 1996. — Т. 166. — № 11. — С. 1231–1243.
2. *Третьяков, Ю. Д.* Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. — 2003. — Т. 72. — № 8. — С. 731–763.
3. *Безручко, Б. П.* Путь в синергетику. Экскурс в десяти лекциях / Б. П. Безручко, А. А. Короновский, Д. И. Трубецков [и др.] / пред. С. Мирова, Г. Г. Малинецкого. — М. : КомКнига, 2005. — 304 с.
4. *Трубецков, Д. И.* Введение в синергетику. Хаос и структуры. — М. : Едиториал УРСС, 2004. — 240 с.
5. *Хмелевская, В. С.* Процессы самоорганизации в твердом теле // СОЖ. — 2000. — Т. 6. — № 6. — С. 85–91.
6. *Серов, И. Н.* Резонансные явления в наноразмерных структурах / И. Н. Серов, В. И. Марголин, В. А. Жабров [и др.] // Инженерная физика. — 2004. — № 1. — С. 18–32.
7. *Гладышев, Г. П.* Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. — М. : Наука, 1988.
8. *Иванова, В. С.* Макрокинетика самоорганизующихся превращений в метастабильных сталях // Металлы. — 1998. — № 1. — С. 84–89.
9. *Малышев, В. П.* Кристаллоподвижные частицы — источник равновесной самоорганизации кластеров твердой фазы в жидкости / В. П. Малышев, А. М. Турдукожаева / Тр. V Междунар. междисциплинарного симпозиума ФиПС-08 «Прикладная синергетика в нанотехнологиях», 17–20 ноября 2008. — М. : МАТИ, 2008. — С. 199–204.
10. *Малышев, В. П.* Плавкость и пластичность металлов / В. П. Малышев, Б. Т. Абдрахманов, А. М. Нурмагамбетова. — М. : Научный мир, 2004. — 148 с.

11. Третьяков, Ю. Д. В поиске новых функциональных наноматериалов / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // Тез. докл. III Всеросс. конф. «Химия поверхности и нанотехнология», Санкт-Петербург — Хилово, 24 сентября — 1 октября 2006. — Изд-во ИК Синтез. — С. 26.
12. Чеховой, А. Н. Конвергенция самоорганизации, природной и рукотворной // Сб. научн. тр. и инженерных разработок VII специализированной выставки «Изделия и технология двойного назначения. Диверсификация ОПК». — М.: Эксподизайн, 2006. — С. 266–279.
13. Чеховой, А. Н. Эволюция мартенсита в условиях малоциклового усталости / А. Н. Чеховой, О. В. Бельков // Тр. III Междунар. семинара «Современные проблемы прочности». — Великий Новгород, 1999.
14. Первов, В. С. Метастабильные состояния и структура сплавов / В. С. Первов, И. Д. Михайкин // Нанотехника. — 2005. — № 4. — С. 97.
15. Хмелевская, В. С. Процессы самоорганизации в твердом теле // Соросовский образовательный журнал. — 2000. — Т. 6. — № 6. — С. 85–91.
16. Белявский, В. И. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии // Соросовский образовательный журнал. — 1998. — № 10. — С. 92–98.
17. Акчурина, М. Ш. Особенности деформирования кристаллов сосредоточенной нагрузкой: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М.: ИКРАН, 2001. — 232 с.
18. Белошеев, В. П. Самоорганизация структуры лидерного разряда по поверхности воды // ЖТФ. — 2000. — Т. 70. — Вып. 7. — С. 109–114.
19. Иванова, В. С. От дислокаций к фракталам. Ч. 2. Фрактальная синергетика и «интеллектуальные» материалы // Материаловедение. — 2001. — № 1. — С. 22–29.
20. Востоков, Н. В. Исследование методом атомно-силовой микроскопии роста самоорганизующихся наноструктур Ge на Si (001) / Н. В. Востоков, З. Ф. Красильник, Д. Н. Лобанов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2000. — № 7. — С. 12–16.
21. Герасименко, Н. Н. Самоорганизация поверхности кремния при ионном синтезе дисилицида кобальта / Н. Н. Герасименко, В. В. Протасенко, И. В. Вернер [и др.] // Изв. вузов. Электроника. — 2000. — № 4–5. — С. 80–85.
22. Тигер, Р. П. Кинетика молекулярных реакций в растворах алифатических спиртов как самоорганизованных системах // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Плес, 28 июня — 2 июля 2004. — Изд-во «Иваново». — С. 21.
23. Айвазов, А. А. Явления самоорганизации в технологиях твердотельных материалов / А. А. Айвазов, Н. В. Бодягин, С. П. Вихров // Изв. вузов. Электроника. — 1997. — № 1. — С. 39–44.
24. Головин, Ю. И. Исследование кинетики неравновесной кристаллизации, деформации и разрушения диэлектрических кристаллов новым быстродействующим электромагнитным методом / Ю. И. Головин, А. А. Шибков, М. А. Желтов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2002. — № 6. — С. 42–47.
25. Шустров, Б. Н. Самоорганизация в газовом разряде / Б. Н. Шустров, А. И. Анисимов, Н. М. Блащенко [и др.] — Л.: РТП ЛИЯФ, 1998. — 38 с.
26. Вернер, В. Д. Метод самоформирования в технологии микросистем / В. Д. Вернер, А. Н. Сауров // Изв. вузов. Электроника. — 2000. — № 4–5. — С. 118–123.
27. Громов, С. П. Самосборка в растворах фотопереключаемых молекулярных устройств на основе краунсодержащих неопределенных соединений / С. П. Громов, О. А. Федорова, А. И. Ушаков [и др.] // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Плес, 28 июня — 2 июля 2004. — Изд-во «Иваново». — С. 11.
28. Исаков, В. В. Процессы самоорганизации при лазерной обработке многокомпонентных сплавов // Сб. научн. тр. и инженерных разработок VII-й специализированной выставки «Изделия и технология двойного назначения. Диверсификация ОПК». — М.: Эксподизайн, 2006. — С. 199–202.

29. Домашевская, Э. П. Масштабированный нано- и микрорельеф областей упорядочения в эпитаксиальных гетероструктурах $\text{Al}[x]\text{Ga}[1-x]\text{As}/\text{GaAs}(100)$ / Э. П. Домашевская, П. В. Середин, Л. А. Битюцкая [и др.] // Поверхность. — 2008. — № 2. — С. 62–65.
30. Голованев, И. Н. Нанотехнологии самоорганизации для ракетно-космической техники / И. Н. Голованев, А. Н. Дубовой, А. А. Волгин [и др.] // Сб. научн. тр. и инженерных разработок VII-й специализированной выставки «Изделия и технология двойного назначения. Диверсификация ОПК». — М. : Эксподизайн, 2006. — С. 282–290.
31. Махиборода, А. В. Феномен самосборки: исследования и применение. — http://www.edu-cons.net/atlas_last/doc/127/Феноменсамосборки_МИЭМ_rus.pdf
32. Аккарди, Л. Диалоги о квантовой механике. — М., 2004.
33. Липкин, А. И. Две методологические революции в физике — ключ к пониманию оснований квантовой механики // Вопросы философии. — 2010. — Вып. 4. — С. 74–90.
34. Анищенко, В. С. Знакомство с нелинейной динамикой : учеб. пособие. — М. ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, 2002. — 144 с.
35. Лукьянов, Г. Н. Методы исследований систем с детерминированным хаосом : учеб. пособие. — СПб. : Изд. СПбГИТМО (ТУ), 1997. — 63 с.
36. Хакен, Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам. — 2-е изд., доп. — М. : КомКнига, 2005. — 248 с.
37. Безручко, Б. П. Путь в синергетику. Экскурс в десяти лекциях / Б. П. Безручко, А. А. Короновский, Д. И. Трубецков [и др.] — М. : КомКнига, 2005. — 304 с.
38. Баранцев, Р. Г. Синергетика в современном естествознании. — М. : Едиториал УРСС, 2003. — 144 с.
39. Трубецков, Д. И. Введение в синергетику. Хаос и структуры. — М. : Едиториал УРСС, 2004. — 240 с.
40. Эйген, М. Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул / М. Эйген, П. Шустер. — М. : Мир. — 1982. — 270 с.
41. Гладышев, Г. П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. — М. : Наука, 1988.
42. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. — М. : Мир, 1979. — 512 с.
43. Пригожин, И. Порядок из хаоса / И. Пригожин, И. Стенгер. — М. : Прогресс, 1986. — 431 с.
44. Шустров, Б. Н. Самоорганизация в газовом разряде / Б. Н. Шустров, А. И. Анисимов, Н. М. Блашенков [и др.] — Л. : РТП ЛИЯФ, 1998. — 38 с.
45. Новое в синергетике: взгляд в третье тысячелетие. — М. : Наука, 2002. — 478 с.
46. Менский, М. Б. Квантовые измерения и декогеренция. Модели и феноменология. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2001. — 232 с.
47. Эбелинг, В. Образование структур при необратимых процессах: введение в теорию диссипативных структур. — М. ; Ижевск : Институт компьютерных исследований, НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2004. — 256 с.
48. Илюшин, Г. Д. Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. — М. : Едиториал УРСС, 2003. — 376 с.

5.1. ОСОБЕННОСТИ НАНОДИСПЕРСНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА. ПОНЯТИЕ О КЛАСТЕРЕ И НАНОРАЗМЕРНОЙ ЧАСТИЦЕ. МАГИЧЕСКИЕ ЧИСЛА

На многих объектах в физике, химии и биологии показано, что переход от макрообъектов к частицам размером 1–10 нм приводит к качественным изменениям физико-химических свойств отдельных соединений и получаемых на их основе систем. Зависимости физико-химических свойств от размера частицы оказывают существенное влияние на оптические спектры, механические, магнитные и электрические свойства, термодинамику, электрохимию, особенности электропроводности и транспорта электронов. Если зависимость энергетических свойств частицы от ее размера рассматривается на основе модели капли, то энергия частицы E может быть представлена уравнением

$$E = \alpha R^3 + \beta R^2 + \gamma R, \quad (5.1)$$

где R — радиус частицы; α , β , γ — численные константы; первое слагаемое — объемная энергия, второе слагаемое — поверхностная энергия, третье слагаемое — энергия поверхностного натяжения. В настоящее время принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, связанный со специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы, и так называемый внешний, который является размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, не зависящих от внутреннего эффекта натяжения [1].

Исследования внутреннего размерного эффекта связаны с электронными и структурными свойствами частиц, определяющими их химическую активность, энергию связи и кристаллографическую структуру. Температура плавления также является функцией размера частицы. Специфические размерные эффекты наиболее сильно проявляются в малых частицах и особенно характерны для нанохимии, где преобладают нерегулярные зависимости свойств от размера. Зависимость активности от размера частиц, участвующих в реакции, может быть связана с изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом, корреляцией между геометрической структурой и структурой электронной оболочки, симметрией граничных орбиталей металлической частицы относительно орбиталей адсорбируемой молекулы.

Одно из направлений развивающейся нанотехнологии составляет исследование синтеза, физико-химических свойств и реакций в системах частиц, размер которых хотя бы в одном измерении меньше 10 нм. При этом наиболее интересные превращения связаны с областью ~1 нм. Такие частицы для металлов включают в себя около 10 атомов, и их химическую реакционную способность можно изменить добавлением одного атома (магические кластеры). Понимание закономерностей, управляющих активностью частиц размером 1 нм и меньше, является одной из основных проблем современной нанотехнологии, и, может быть, вполне закономерно появление новой шкалы, где единицей размера является молекулярный диаметр. В этой шкале размер в 1–100 молекулярных диаметров коррелирует с областью от единиц до сотен атомов, что составляет ~0,5–2 нм. В газовой фазе размерные эффекты, как правило, выражаются числом частиц, а не их размером в нанометрах. Число частиц — более фундаментальная величина, чем их радиус. Следует отметить, что в процессе становления новой области науки введение любой шкалы имеет элемент условности. Зависимость химической активности от размера реагирующих частиц объясняется тем, что свойства индивидуальных атомов элементов и формируемых из атомов кластеров и наночастиц отличаются от свойств компактного, объемного вещества. В первом приближении для понимания и анализа химических размерно-зависимых свойств можно сравнивать реакционную способность компактных веществ, наночастиц и атомно-молекулярных кластеров. Границы между этими размерными режимами изменяются для каждого элемента и должны изучаться специально.

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности, и их доля растет с уменьшением размера частиц. Соответственно увеличивается вклад поверхностных атомов в энергию системы. Отсюда возникает и ряд термодинамических следствий, например зависимость от размера температуры плавления наночастиц. С размером, влияющим на реакционную способность, связаны и такие свойства частиц, как изменение температуры полиморфных превращений, увеличение растворимости, сдвиг химического равновесия. Можно предположить, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частицы можно рассматривать как эквивалент температуры. Это означает, что с наномасштабными частицами возможно осуществление реакций, не идущих с веществами в компактном состоянии. Установлено также, что изменение размера нанокристалла металла управляет переходом «металл–неметалл». Это явление имеет место при размере частиц диаметром 1–2 нм и также может отражаться на реакционной способности системы. На активность частиц влияют и межатомные расстояния.

Кластеры занимают седьмую позицию в классификации современных проблем нобелевского лауреата В. Л. Гинзбурга, и фундаментальные вопросы этой тематики составляют важный аспект нанотехнологии. Кластер — система, состоящая из конечного числа одинаковых частиц (или атомов), обычно связанных. Кластеры сохраняют свою индивидуальность, пока они изолированы, и поэтому используются в технике в форме кластерных пучков для

получения новых материалов, что является одним из направлений нанотехнологий, в источниках рентгеновского излучения и нейтронов. Кластеры стали рассматриваться как самостоятельный физический объект начиная с 1980-х гг., когда экспериментально было показано, что твердые кластеры характеризуются магическими числами. При таких числах атомов в кластере различные параметры кластеров — энергия связи атомов, потенциал ионизации атомов, энергия сродства к электрону и т. д. — имеют экстремумы. Магические числа относятся к заполненным кластерным структурам и в рассматриваемых случаях, в которых кластер имеет оболочечную структуру, отвечают заполнению оболочек кластера. Поскольку это свойство относится только к твердым кластерам, вид масс-спектра кластеров может быть использован для определения температуры плавления кластеров, пучок которых проходит через термостат. При этом осцилляционная структура масс-спектра свидетельствует о твердом состоянии кластеров, непрерывная структура — о жидком, и переход между ними дает температуру плавления для кластера данного размера. Что касается размера кластера, магические числа наблюдаются в кластерах размером до нескольких десятков тысяч атомов. Кластеры, являясь самостоятельным физическим объектом, в то же время могут использоваться в качестве модели макроскопических систем. При этом эволюция кластеров с относительно высокой энергией электронного возбуждения, которая заключается в изменении конфигурации составляющих кластер атомов, может быть описана как перемещение точки вдоль поверхности потенциальной энергии (ППЭ) кластера в многомерном пространстве координат атомов. Принципиальное свойство ППЭ, установленное в 1970-х гг. при первых попытках компьютерного моделирования кластера, состоит в большом числе ее локальных минимумов. Например, ППЭ леннард-джонсовского (ЛД) кластера, состоящего из 13 атомов, имеет более тысячи локальных минимумов, и их число экспоненциально увеличивается с возрастанием числа атомов в кластере. Это приводит к специфическому поведению кластеров, а также сложных молекул, включая биомолекулы, которое выражается в том, что конфигурация атомов в кластере в течение довольно длительного времени по сравнению с характерным временем осцилляций соответствует определенному локальному минимуму ППЭ, а далее происходит переход на соседний локальный минимум ППЭ через барьер. Такой характер эволюции кластеров носит название «динамика седловых точек» (*saddle-crossing dynamics*) и ведет к разделению конфигурационных и осцилляционных степеней свободы, что является общим свойством атомных систем. При этом фазовый переход связан с переходами между конфигурационными степенями свободы. Одной из особенностей кластеров является сосуществование фаз в области фазового перехода, так что переход от одного агрегатного состояния к другому происходит в некоторой области значений параметра возбуждения (температуры в изотермическом случае или энергии возбуждения в адиабатическом), тогда как в макроскопической системе этот переход происходит скачком. Сосуществование фаз в области фазового перехода является свойством конечной системы, при этом исчезает различие между фазовыми переходами первого и второго рода [2].

В научной литературе пока не сформировалось четкого разграничения между понятиями «кластер» и «наночастица». Иногда термин «кластер» используется, когда речь идет о частицах, состоящих из небольшого количества атомов, а термин «наночастица» используется для более крупных агрегатов. Но это совершенно не регламентировано, и, в частности, академик А. И. Русанов говорит о кластерах из нескольких тысяч атомов, и ничего страшного не происходит. На Западе принято определять границу наночастицы в 100 нм, а все остальное относить к кластерам. Различие имеется, если так можно выразиться, на интуитивном уровне. По-видимому, кластер все-таки более широкоохватывающее понятие. В водной среде (в одном матриксе) часть молекул, и весьма значительная, образует структуры, называемые водными кластерами, но отнюдь не наночастицами. Эти водные кластеры ответственны за многие свойства воды, включая информационные. Но все это как-то нечетко, так что будем считать термины «наночастица» и «кластер» равноправными.

Тот факт, что химические и физические свойства наночастиц являются функцией числа образующих наночастицу атомов, говорит о существовании определенной периодичности в зависимости от числа атомов, формы и способа организации наночастицы. Рядом исследователей даже предпринимаются усилия по созданию электронной и геометрической таблиц кластеров и наночастиц по аналогии с периодической таблицей Д. И. Менделеева. На примере атомов натрия показано, что частицы Na_3 , Na_9 и Na_{19} являются одновалентными, а галогено-подобные кластеры Na_7 и Na_{17} обладают повышенной активностью. Наименьшую активность имеют частицы с закрытыми электронными оболочками — Na_2 , Na_8 , Na_{18} , Na_{20} . Для кластеров натрия, содержащих несколько тысяч атомов, также обнаружено явление периодичности в стабильности частиц. При наличии в частице более 1500 атомов Na преобладает геометрическая упаковка в закрытые оболочки, подобные инертным газам. Размер частиц, содержащих десятки тысяч атомов, может по-разному влиять на их активность. В одном случае определяющее значение имеет электронная структура каждого кластера, в другом на реакцию более сильное влияние оказывает строение геометрической оболочки частицы. В реальных частицах электронная и геометрическая структуры связаны, и выделить их влияние раздельно не всегда возможно.

Это связано с тем, что процесс образования наночастицы и ее структура отличаются от таковых для объемной кристаллической частицы. Оптимальной формой любого тела с точки зрения энергетической и структурной целесообразности является сфера, что подтверждается сфероидальной формой как мельчайших капель, так и планет и звезд. Поэтому зарождающаяся вокруг отдельного изолированного атома наночастица будет стремиться принять сфероидальную форму, но достигать этого ей придется с помощью наращивания вокруг себя точечных объектов — таких же атомов. Наиболее близкой к сфере для минимального, образующего полноценную законченную наночастицу числа атомов является четырнадцатигранная конфигурация, названная Т. Сугано кубооктаэдром (см. рис. 5.1). Она представляет собой 13-атомную структуру с атомом-зародышем в центре и 12 атомами, расположенными вокруг на серединах ребер куба, описанного вокруг атома-зародыша. Если соединить атомы прямыми линиями, то получится фигура, состоящая из шести квадратных граней и восьми граней, образованных равносторонними треугольниками.

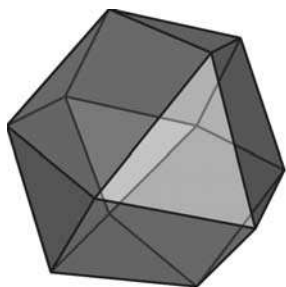


Рис. 5.1
Кубооктаэдр Сугано

Такой принцип получил название структурного, а связанное с ним научное направление названо структурной нанохимией.

Если нарастить на такой объект следующий слой, то для завершения фигуры понадобится еще 42 атома, и их количество в наночастице достигнет 55. Таким образом может быть построен ряд кластеров, представляющих собой завершенные наночастицы, стремящиеся в идеале к сферической форме. Для n слоев в такой наночастице количество атомов N можно определить из выражения

$$N = \frac{1}{3}[10n^3 - 15n^2 + 11n - 3]. \quad (5.2)$$

При этом число поверхностных атомов $N_{\text{пов}}$ определится как

$$N_{\text{пов}} = 10n^2 - 20n + 12. \quad (5.3)$$

Эти два простых выражения позволяют определять долю поверхностных атомов для любого количества частиц, образующих завершенную наночастицу, что позволяет судить о том, насколько ее свойства отличаются от свойств уже объемного материала. С их помощью можно построить ряд магических чисел для кластеров любых материалов, но исходя из концепции структурного принципа образования наночастицы. Диаметр искомой наночастицы (или кластера) определится как $(2n - 1)d$, где d — межцентровое расстояние ближайших соседей, выражаемое через постоянную решетки a как $d = a/\sqrt{2}$. В случае использования в качестве первоосновы не центрированной решетки, а гексагональной плотной упаковки, получится другой ряд магических чисел: 13, 57, 153, 321,

Существует другой подход, основывающийся на электронной структуре составляющих наночастицу атомов. Структурные магические числа получаются при минимизации объема и максимизации плотности наночастицы с формой, близкой к сферической, и плотноупакованной структурой, характерной для объемных тел. Эти магические числа не связаны с электронной структурой, но зачастую фактором, определяющим энергетический минимум структуры малой наночастицы, является взаимодействие валентных электронов, составляющих частицу атомов с усредненным молекулярным потенциалом, так что электроны находятся на орбитальных уровнях, определяемых именно этим потенциалом. Конфигурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки, будут значительно более устойчивыми и порождают наночастицы с другими магическими числами и кристаллографическими конфигурациями. Для натрия — это электронные магические числа 3, 9, 20, 36, 61, Есть мнение, что меньшие по размеру кластеры определяются электронной структурой, а большие — структурой кристаллической решетки.

С точки зрения теоретиков физики твердого тела в модели желе кластер атомов рассматривается как один большой атом. Положительный заряд ядра каждого атома кластера считается равномерно распределенным по шару с объ-

емом, равным объему кластера. Такая сферически симметричная потенциальная яма моделирует потенциал взаимодействия электронов с ядрами. Таким образом, энергетические уровни кластера могут быть получены путем решения уравнения Шрёдингера для описанной системы, аналогично тому, как это делается для атома водорода. Электронные магические числа кластера соответствуют полному количеству электронов суператома, при которых верхний энергетический уровень заполнен до конца. Порядок уровней в модели желе отличается от такового в атоме водорода. В этой модели магические числа соответствуют кластерам с такими размерами, при которых все уровни, где есть электроны, заполнены до конца.

Во многих случаях большие однородные кластеры как системы одинаковых связанных атомов являются удобными моделями для макроскопических атомных систем, которые соответствуют кластерам бесконечных размеров. В то же время кластер является специфическим физическим объектом, некоторые свойства которого отсутствуют в макроскопических атомных системах, поэтому исследование свойств кластера имеет самостоятельное значение. Наиболее интересным отличительным свойством твердого кластера являются магические числа. Кластеры с магическим числом атомов характеризуются максимумами энергии связи атомов кластера, потенциала ионизации кластера, энергии сродства к электрону как функции числа атомов. Это относится и к заселенности состояний кластера данного размера, когда кластеры находятся в равновесии в газе или плазме. Соответственно магические числа определяют как локальные максимумы в масс-спектрах кластеров и наблюдаются также в спектрах фотоионизации кластеров и в экспериментах по дифракции электронов. Существование магических чисел является основной причиной немонойтонной зависимости различных параметров (например, температуры плавления) от числа атомов в кластере. Другое специфическое свойство состоит в сосуществовании фаз кластера в некоторой области внешних параметров вблизи температуры плавления. Это свойство относится к кластерам малых размеров, оно открыто при компьютерном моделировании малых лэннард-джонсовских (ЛД) кластеров, сформулировано и описано при компьютерном моделировании ЛД-кластеров с заполненными атомными оболочками. Данное явление означает, что кластер может находиться в различных фазовых состояниях. В частности, в случае твердой и жидкой фаз кластер проводит часть времени в твердом состоянии, а другую часть времени — в жидком; время перехода между этими состояниями относительно невелико. Сосуществование фаз в окрестности фазового перехода является универсальным свойством малых систем. В области сосуществования фаз свободные энергии кластера, относящиеся к разным фазовым состояниям, оказываются близкими. Это является ключом для количественного описания сосуществования фаз в кластере. Для макроскопической атомной системы фаза, или агрегатное состояние, вводится как пространственно однородное распределение атомов с границами, и фазовый переход между агрегатными состояниями имеет ступенчатый характер при изменении температуры или энергии системы. Переход от макроскопических систем к кластерам требует модификации этого определения фазы таким образом, чтобы для очень большого кластера это определение переходило

в приведенное выше. Тогда удобно ввести агрегатное состояние как набор конфигурационных состояний с близкими энергиями возбуждения. При этом сами кластеры занимают промежуточное положение между атомами и молекулами, с одной стороны, и макроскопическими твердыми телами или жидкостями, с другой. Кластер из 13 атомов является удобной атомной системой для изучения свойств кластеров. В основном состоянии, практически независимо от характера взаимодействия между атомами, этот кластер имеет структуру икосаэдра с заполненными атомными оболочками. Большая энергетическая щель отделяет основное состояние от нижнего конфигурационно возбужденного состояния, что позволяет выделить конфигурационное возбуждение 13-атомного кластера прямым способом. Кроме того, малое число атомов в кластере делает его удобным для компьютерного моделирования. В то же время такое число атомов достаточно для описания кластера в рамках классической термодинамики. Взаимодействие атомов в процессе их движения создает статистическое равновесие для осцилляций кластера и позволяет описать тепловое движение атомов определенной температурой системы атомов. Статистическое распределение атомов устанавливается скорее, чем переходы с изменением конфигурации атомов. Это позволяет оптимальным способом проанализировать роль конфигурационного возбуждения для фазовых переходов кластера, содержащего 13 атомов. Можно ожидать, что анализ металлических кластеров сложнее, чем диэлектрических, в силу дополнительной степени свободы в металлических кластерах благодаря переходам электронов. Однако если температура кластера достаточно мала, электроны занимают нижнюю часть своей спектральной полосы, так что поведение кластера будет определяться поверхностью потенциальной энергии кластера с невозбужденными электронами. Эта аналогия проявляется для кластеров, содержащих 13 атомов, в том, что их основное состояние отвечает структуре икосаэдра для конфигурации атомов. Тем не менее существенное различие для этих типов кластеров относится к их конфигурационному возбуждению. Конфигурационно возбужденное состояние металлических кластеров характеризуется относительно невысокой энергией возбуждения и большим числом конфигурационно возбужденных состояний. Это различие проявляется и в способе компьютерного моделирования кластеров. В противоположность компьютерному моделированию ЛД-кластеров, где каждое агрегатное состояние в области сосуществования фаз изучалось отдельно, при исследовании металлических кластеров это разделение не проводится, т. е. выходные параметры усреднены по агрегатным состояниям кластера. Для возбужденного агрегатного состояния усреднение по конфигурациям оправданно даже для кластера, состоящего из 13 атомов, поскольку число конфигурационно возбужденных состояний не мало. Однако основное состояние этого кластера со структурой икосаэдра отделено от возбужденных состояний энергетической щелью достаточной величины, чтобы его можно было исследовать отдельно; это позволило бы получить более богатую информацию об агрегатных состояниях кластера и переходах между ними. Наряду со структурами кубооктаэдра и додекаэдра, характерными для диэлектрических кластеров, аморфные и плоскостные структуры могут принимать участие в смешении структур кластера золота, хотя моделирование таких класте-

ров отсутствует для сильно коррелированного электронного базиса. В случае, если энергетическая щель между основным и первым конфигурационно возбужденным состоянием почти исчезает из-за смешивания структур, возникает вопрос об отсутствии фазового перехода для кластеров золота и других металлических кластеров при отсутствии спаривания электронов. Действительно, если энергия возбуждения кластера мала и спектр конфигурационного возбуждения почти непрерывен, возникает вопрос, каким способом можно энергетически разделить агрегатные состояния кластера, составляя их из конфигурационных состояний. При этом следует опираться на факт существования твердого и жидкого агрегатных состояний, как это имеет место во всех случаях, когда соответствующий анализ проводился либо экспериментально, либо на основе численного моделирования кластера. Невозможно в простой форме разделить агрегатные состояния металлического кластера при нулевой температуре, как в случае диэлектрических кластеров, однако на основе компьютерного моделирования можно утверждать, что металлические кластеры из 13 атомов имеют два различных агрегатных состояния. Это следует, в частности, из поведения температурной зависимости теплоемкости кластера, которая имеет характерную резонансную структуру, типичную для случая фазовых переходов. Тем не менее, возможно, что существование двух агрегатных состояний металлических кластеров связано с поведением электронной компоненты при различных конфигурациях атомов [3].

Потенциал взаимодействия в металлических кластерах, конечно, более сложный, чем в диэлектрических. Дополнительно к взаимодействию между атомными остатками и электронами он включает также обменное взаимодействие, отвечающее за спаривание электронов. Тем не менее он может быть введен простым способом как сумма парных потенциалов взаимодействия. Разделяя потенциал взаимодействия на взаимодействие с участием атомных остатков и взаимодействие из-за корреляции электронов, можно представить его в простой форме. В кластерах больших размеров, т. е. для 45 и более атомов, отчетливо проявляется существование более двух фаз. Кластеры, состоящие из 13 атомов и имеющие структуру икосаэдра с заполненными атомными оболочками, демонстрируют более простой характер плавления, протекающий при более высоких температурах, чем в случае кластеров с близкими размерами и с незаполненной последней оболочкой. Кластеры с магическими числами атомов характеризуются более высокими температурами плавления, чем кластеры соседних размеров. Следует отметить малую относительную энергию плавления металлических кластеров по сравнению с диэлектрическими, в частности ЛД-кластерами. Плавление металлического кластера слабо заметно на калориметрической кривой в силу малой энергии плавления. Несколько проблематичной является возможность различать твердое и жидкое состояния металлических кластеров при компьютерном моделировании в отличие от ЛД-кластеров, где это различие весьма заметно. При анализе металлических кластеров главным вопросом является то, какие кластеры относятся к металлическим. При рассмотрении макроскопических систем металлы можно выделить по их высокой проводимости. Действительно, удельная проводимость различных материалов изменяется в пределах от 10^9 до 10^{-22} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$, что составляет 31 порядок

величины. Высокая электрическая проводимость свидетельствует об относительно свободном движении электронов внутри материала. При переходе к малоразмерным атомным объектам в качестве характеристики металлического поведения, которое связано с электронами, следует использовать другие свойства атомной системы. Удобной характеристикой металлического поведения является электронный спектр, который для металлической системы становится непрерывным. Действительно, электронный спектр макроскопических материалов, который можно составить из энергий отдельных электронов, представляет собой набор энергетических полос, соответствующих состоянию заданной системы электронов, которые взаимодействуют как с атомными остатками, так и друг с другом. Для металлической атомной системы валентная полоса (т. е. энергетическая полоса, создаваемая валентными электронами) не заполнена полностью, что разрешает электронные переходы с малым изменением энергии. Спектр кластеров, систем конечного числа связанных атомов, дискретен, в том числе и для металлических кластеров, что является общим свойством конечной системы. Однако если разность между соседними уровнями кластера мала по сравнению с тепловой энергией, как это имеет место для металлических кластеров при комнатной температуре, этот спектр можно считать непрерывным. Для поведения металлических систем принципиальное значение имеет корреляционное взаимодействие между электронами, приводящее к спариванию электронов. Это взаимодействие вместе с кулоновским взаимодействием заряженных частиц в металлических системах выбирает оптимальное расстояние между ионами — ближайшими соседями, которое для макроскопических металлов характеризуется радиусом Вигнера–Зейтца r_w . Данный параметр определяется так, что радиус сферической металлической частицы, состоящей из n атомов:

$$r = r_w n^{\frac{1}{3}}, \quad (5.4)$$

так, что объем сферы радиусом r_w представляет собой объем, приходящийся на один атом конденсированной системы. Развитие экспериментальной техники и диагностики для анализа малых металлических кластеров подготавливает почву для их практического использования в качестве катализаторов. Сравнивая кластерные катализаторы с поверхностными, отметим, что назначением катализатора является ускорение химического процесса, протекающего в газовой фазе, без использования материала самого катализатора. В этом случае одна из реагирующих молекул прилипает к поверхности катализатора и в таком виде реагирует с другой молекулой. Формально такой характер процесса может привести к уменьшению энергии активации и поэтому ускорить данный процесс. Кроме того, для процесса, содержащего несколько стадий, использование катализатора позволит уменьшить число стадий. Конечно, из этих соображений нельзя надежно выбрать катализатор для заданного процесса. Тем не менее можно оправдать использование благородных или других металлов, в атомах которых происходит конкуренция разных электронных структур, как наиболее эффективных катализаторов.

Теперь рассмотрим вопрос, чем кластеры в качестве катализатора могут быть лучше макроскопической поверхности того же материала. В катализато-

ре используется свойство материала, связанное с возможностью захватить реагирующую молекулу на поверхность и понизить активационный барьер реакции. Очевидно, для кластера эти возможности шире в силу большого числа изомеров — конфигурационных состояний с низкой энергией возбуждения. Возможность изменения конфигураций атомов кластера в процессе реакции представляет выбор для оптимальной конфигурации кластера как для начальной стадии процесса, когда реагирующая молекула захватывается кластером, так и для промежуточной и конечной стадий процесса, когда изменение конфигурации кластера способствует понижению барьера реакции. Указанные условия могут быть выполнены для атомной системы, в которой возможны переходы между конфигурационными состояниями, когда реагирующая молекула имеет связь с атомной системой, т. е. в качестве катализатора подходит как поверхность кластера, так и поверхность макроскопического металла. При этом оптимальное расстояние между потенциальными ямами, в которых находятся реагирующие молекулы, может быть разным для реагентов и продуктов реакции. Тогда металлические кластеры, которые допускают более существенное изменение конфигурации атомов в процессе химической реакции, в принципе, лучше подходят на роль катализатора, чем поверхность макроскопического металла. При этом кластерный катализатор сложнее по сравнению с макроскопической металлической поверхностью, поскольку в таком катализаторе кластеры помещаются на макроскопическую поверхность и образуют с ней химическую связь, сохраняя при этом свою индивидуальность. С этой точки зрения большие кластеры палладия, как и макроскопический палладий, также оказываются хорошим катализатором [3].

В металлических наноразмерных кластерах наблюдается набор дискретных энергетических уровней в отличие от непрерывных энергетических уровней массивных образцов. Интервал между валентной зоной и зоной проводимости оказывается больше, чем тепловая энергия (kT), образуются энергетические щели. В металлическом нанокластере возможно наличие полного магнитного момента для немагнитных атомов. Кластеры рения с числом атомов меньше 20 демонстрируют отчетливое увеличение магнитного момента. Металлический кластер Pd_{561} (рис. 5.2) обладает особыми каталитическими свойствами, наночастицы с большим или меньшим числом атомов такими свойствами не обладают.

В идеализированной модели кластера Pd_{561} наружный слой металлоостова содержит 252 атома Pd, принципиально способных координировать различные лиганды, но только 60 из них способны расположиться на поверхности металлического ядра. В действительности, гигантский кластер не

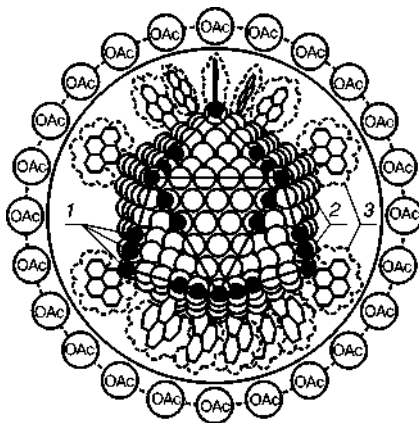


Рис. 5.2

Идеализированный кластер палладия
1 — атомы Pd, координированные с лигандами; 2 — атомы Pd, доступные для координации молекул растворителя или субстрата; 3 — ван-дер-ваальсовы контуры координированных лигандов.

индивидуальное вещество строго определенного состава, а набор близких по составу и строению частиц, в большей или меньшей степени приближающийся к идеализированной модели. Имеет место распределение, весьма узкое, по форме, размеру и составу отдельных кластерных молекул.

Первые образцы гигантских кластеров палладия синтезировали, исходя из четырехъядерного кластера палладия, который образуется при взаимодействии ацетата палладия $\text{Pd}_4(\text{CO}_4)(\text{OAc})$ с CO . В таких кластерах лиганды CO и OAc легко замещаются на молекулы других «мягких» оснований — трифенилфосфин, фенантролин, дипиридил. В отличие от небольших диамагнитных кластеров, содержащих небольшое, до 38, количество атомов палладия, гигантские кластеры парамагнитны. Массивный палладий обладает парамагнетизмом, но величина магнитной восприимчивости у гигантских кластеров в 4–5 раз ниже, чем у массивного металла. Их можно трактовать как пограничную форму. В связи с этим можно предложить даже новое понятие шкалы наномира. Эта та область размеров частиц, где их индивидуальные свойства являются доминирующими. Выход за пределы этой шкалы означает либо переход в атомный мир, в котором все атомы одного типа абсолютно одинаковы, как подметил еще Демокрит, либо в микромир и макромир, где начинают действовать усредненные характеристики. Именно в этой довольно узкой области и реализуется особое состояние вещества — **наносостояние**, а само вещество демонстрирует новое качество и новые свойства.

Альтернативная модель, используемая для вычисления свойств кластеров, рассматривает их как молекулы и применяет для вычислений существующие теории молекулярных орбиталей, такие как теория функционалов плотности. Этот подход можно использовать для вычисления реальной геометрической и электронной структуры маленьких металлических кластеров. Вполне естественно, что никаких энергетических зон или полос в маленьких кластерах не существует, а имеется набор разрешенных уровней, как в суператоме.

Методами теории функционала плотности были исследованы малоатомные частицы алюминия. Теоретический анализ преподнес немало сюрпризов. Оказалось, что для частиц, в состав которых входит менее шести атомов, характерна абсолютно плоская двумерная структура, с увеличением числа атомов на один (до шести) характерна уже объемная трехмерная система. Изменение геометрии сопровождается трансформацией электронной структуры. Удивительно также, что в плоской пятиатомной структуре почти все длины связей разные.

Фрактальные кластеры, изучаемые с помощью моделирования по алгоритму ОДА, являются полным аналогом дендримерных структур, которые представляют собой сильно разветвленные макромолекулы, включающие центральное ядро, промежуточные повторяющиеся единицы и концевые функциональные группы. Это новый тип макромолекул, сочетающих высокие молекулярные массы и низкую вязкость растворов с наличием объемной формы и пространственной структуры. Размеры дендримеров изменяются в пределах от 2 до 15 нм, и они являются естественными нанореакторами. Дендримеры с небольшим числом промежуточных звеньев существуют в открытой форме и являются подобием двумерного фрактального кластера, а с большим числом звеньев образуют сферические трехмерные структуры.

5.2. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О СТРУКТУРНЫХ СКЕЛЕТАХ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА. ПОНЯТИЕ МЕЗОФАЗЫ

Материал, изложенный в этом разделе, несколько отличается от привычных и лапидарных истин, излагаемых в школьных учебниках, и предлагает слегка иной взгляд на некоторые теории химической связи, строения молекул и другие моменты, возникающие при знакомстве с современной наукой, а особенно с нанонаукой. Самое главное, что эти представления в принципе хотя и несколько выходят за рамки современного научного знания, но не противоречат ему, что обеспечивает возможность проводить дальнейшие исследования в этом направлении. Основным толчком к развитию этих идей стало обнаружение так называемых клатратных соединений, не укладывающихся в рамки традиционной химической науки. Такие соединения, как гидраты типа $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, особенно всем известный гидрохинон $\text{Ar} \cdot 8,8\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, и ряд (очень многочисленный) других соединений, в которых трудно заподозрить образование какой-либо химической связи между молекулами благородных газов или предельных углеводородов, с одной стороны, и молекулами воды, мочевины или гидрохинона — с другой. Развитие теорий химической связи, все лучше и лучше описывающих подавляющее большинство разнообразных химических веществ, поставило как бы вне закона рассматриваемые соединения, поскольку ни одно из них не соответствует этим хорошо проверенным законам.

В середине прошлого века Пауэлл обратил внимание на то, что подобные соединения изоструктурны и состоят из существенно различных подсистем: относительно жесткой каркасной подсистемы из связанных водородными связями молекул гидрохинона (они были названы им молекулами-хозяевами) с полостями молекулярного размера, в которых и располагаются упомянутые выше молекулы гостей. Последние в идеале могут быть координационно насыщенными и не связаны с каркасом никакими силами, кроме слабых ван-дер-ваальсовых. Однако благоприятное пространственное соответствие (комплементарность) гостевой и хозяйской подсистем приводит к тому, что соединение подобного рода, которое получило название клатрата, становится термодинамически более устойчивым, чем смесь из компонентов гостя и хозяина при тех же условиях.

Таким образом, Пауэлл обнаружил, понял и описал принципиально новую, более высокого уровня организацию химической материи. Разумеется, были обнаружены соединения, в которых между гостевыми и хозяйскими молекулами существует слабое химическое взаимодействие (координато-клатраты), и соединения, в которых это взаимодействие достаточно сильное, но пространственная комплементарность оказывает существенное влияние на свойства образующихся соединений. В 1973 г. французский химик Жан-Мари Лен, подчеркивая важную роль, которую играют невалентные взаимодействия в формировании подобных соединений, и обсуждая их свойства, ввел термин «супрамолекулярная (надмолекулярная) химия», а в 1987 г. ему, американцам Чарльзу Педерсену и Доналду Крэму была вручена Нобелевская премия по химии за достигнутые успехи в этой области знаний.



Рис. 5.3
Микрофотография
типичного
дендрита

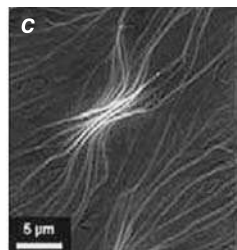
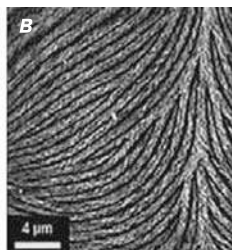
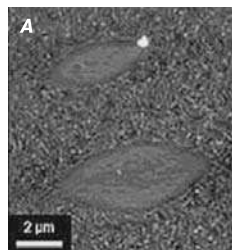


Рис. 5.4
Микрофотографии тонких пленок сополимера полости поли- γ -бензил-L-глутамата, полученных на поверхности кремния при испарении растворителя в течение 3,5 (А), 22,5 (В) и 42 (С) часов

Супрамолекулярные структуры — это большие молекулы, образованные группировкой или связыванием нескольких меньших молекул. Форма их может быть весьма разнообразной, и супрамолекулярные структуры могут синтезироваться в виде молекулярных треугольников, квадратов, пятиугольников, шестиугольников и даже в виде трехмерного октаэдра. Меньшие молекулы могут иметь форму линейного элемента или углового. Собранные из них молекулярные квадраты практически плоские, с небольшими отклонениями от идеальной плоскости. Однако наиболее характерной формой организации супрамолекулярных структур являются дендриты — фрактальные структуры, полученные в результате самосборки молекул. Микрофотография типичного дендрита приведена на рис. 5.3, увеличение $\times 1000$. Дендриты могут связываться в супрамолекулярные структуры более высокого уровня, называемые дендримерами.

Реалистичный взгляд на проблему позволяет утверждать, что в большинстве случаев традиционный химический синтез может служить лишь в качестве первой ступени — начального этапа по наработке необходимых молекулярных заготовок (строительных блоков). Следующий этап — это самоорганизация таких блоков в трехмерные супрамолекулярные ансамбли с той или иной иерархией структурных уровней. По-видимому, именно в этом направлении шла биохимическая эволюция в природе. Движущей силой самоорганизации выступает здесь несовместимость ковалентно связанных составных частей макромолекулы. С одной стороны, чтобы избежать энергетически невыгодных контактов, блоки различной химической природы сегрегируют, что приводит к уменьшению площади поверхности между ними. С другой стороны — само по себе разделение системы на однородные микродомены и растяжение цепей, часто сопровождающее этот процесс, невыгодно по энтропийным причинам. Конкуренция энергетического и энтропийного вкладов диктует конечную морфологию системы. Соотношение длин различных блоков и характер взаимодействия между ними — это главные факторы, определяющие, какую именно морфологию будет принимать тот или иной сополимер в концентрированном растворе или расплаве. Основными структурными мотивами, которые наблюдались экспериментально и были предсказаны теоретически для синтетических блочных сополимеров, являются сферы, цилиндры, ламели, а также гироидные структуры с характерными размерами от 250 до 450 Å.

На рис. 5.4 показана вся иерархия упорядочения в таких системах: с образования ламелей или лент из взаимопроникающих полимерных цепей (А) до микронных волокон (С). Еще большего разнообразия формирующихся наноструктур и функциональных свойств следует ожидать, если в одной макромолекуле присутствуют как природные, так и синтетические блоки. В этом случае поведение системы определяется сложной комбинацией специфических нековалентных взаимодействий (электростатические силы, водородное связывание, π - π стекинг), хиральностью и эффектами вторичной структуры, наличием жестких блоков или мезогенов в составе макромолекулы. Естественно также ожидать, что подобного рода макромолекулы способны наследовать типические свойства их составных частей (например, повышенные эксплуатационные характеристики, электропроводимость и биосовместимость). Хотя такие гибридные макромолекулы, которые иногда называют молекулярными химерами, были синтезированы лишь недавно, сейчас уже стало ясно, что именно они открывают наиболее заманчивые перспективы в качестве строительных блоков молекулярной нанотехнологии при создании разнообразных функциональных («умных») материалов. Наконец, формирование тонких пленок сопряженных полимеров может происходить во время нанесения раствора неагрегирующих молекул на поверхность адсорбента. В этом случае процесс самосборки зависит от взаимодействия между сопряженными молекулами, растворителем и поверхностью субстрата. Имеющиеся в литературе данные позволяют сделать вывод, что основным подходом при получении наноструктурированных пленок на основе амфифильных и гибридных тиофенов является самоорганизация молекул в растворе, на границе вода-воздух или поверхности адсорбента (пиролитический графит, слюда, фталат калия, дисульфид молибдена и др.). В последнем случае современными микроскопическими методами удастся визуализировать образующиеся пленки, а также количественно охарактеризовать их пространственную структуру [4].

Как отмечено в [5], при «сборке» супрамолекулярных структур из прекурсоров определяющее значение имеют процессы молекулярного распознавания. Распознавание компонентов предполагает «комплементарность», т. е. взаимное соответствие участников ансамбля — как геометрическое, так и на уровне образования межмолекулярных связей. Процессы структурообразования в полимерах весьма динамичны. При этом любая надмолекулярная структура определяется молекулярным строением полимера и условиями его получения (скоростью охлаждения, временем выдержки в расплаве и числом переплавок). Чем разнообразнее условия синтеза, переработки и хранения полимера, тем больше различаются надмолекулярные структуры и свойства изделий. Например, в зависимости от условий синтеза полиэтилен высокого давления содержит в молекулярной цепи до 36 ответвлений на каждую тысячу атомов углерода и включает 50–65% кристаллической фазы. Увеличению степени упорядоченности препятствует энтропийное «натяжение» макромолекул. Для надмолекулярных структур полимеров характерна изменчивость во времени и динамизм. Под синергетическим динамизмом понимается «согласованное поведение» в пространстве и во времени макромолекулярных частиц открытых термодинамических систем (полимеры, живая клетка и т. п.), приводящее

к самоорганизации и упорядоченности в виде надмолекулярных структур. Движущей силой синергетических процессов является снижение суммарного запаса энергии (например, энергии Гиббса при постоянстве температуры и внешнего давления) за счет возникновения межмолекулярных связей и агрегации разнородных или однородных компонентов системы. Синергетический динамизм возникновения пространственной и временной упорядоченности надмолекулярных структур корректно демонстрирует фрактальный анализ [6]. Применительно к полимерам фракталами называют самоподобные объекты, являющиеся естественным заполнением множеств с целочисленными размерностями. Фрактальная (дробная) размерность почти всегда больше топологической размерности. Для твердых полимеров интервал самоподобия составляет от нескольких десятых долей нанометра до десяти нанометров. Стремление конденсированных систем к самоорганизации в мультифрактальные структуры — это фундаментальная закономерность эволюции нелинейных систем. По строению и особенностям свойств супрамолекулярных структур в полимерах трудно строго выделить аморфные или кристаллические фазы, так как одна и та же макромолекула может «проходить» через несколько областей. Под кристалличностью высокомолекулярных веществ понимается упорядоченное (параллельное) расположение «зигзагообразных» макромолекул. Аморфная фаза высокомолекулярных соединений включает фрактальные кластеры — области локальной упорядоченности размерами 3,5 нм, и неупорядоченную полимерную матрицу. Кластеры макромолекул (в биополимерах — аналогичные домены) находятся в термодинамически квазиравновесном состоянии. В реальном полимерном материале имеется еще и свободный объем, распределенный как микропоры (нанополости). По разным оценкам линейные размеры микрополостей свободного объема изменяются в пределах от 0,2 до 1,5 нм [7].

Клатраты являются типичными представителями надмолекулярных образований, и можно определить их как соединения, образованные включением молекул одного сорта, называемых гостями, в полости кристаллического каркаса из молекул другого сорта (или в полость одной большой молекулы), называемых хозяевами, без образования какой-либо специфической химической связи между гостем и хозяином. Таким образом, клатратные соединения являются специфическим объектом нанохимии, поскольку от молекул они ушли, а до компактного макросостояния не дошли.

Термин «клатрат» происходит от *lat.* clatratus, что означает замкнутый, окруженный со всех сторон. В настоящее время вместе с термином «соединения включения» он используется независимо от того, какую форму имеет полость и указывает на то, что между гостем и хозяином нет никаких специфических химических взаимодействий. В системе «гость–хозяин» реакционная способность компонентов и стабильность образующихся соединений зависят от пространственной комплементарности (пространственного соответствия). Возникает естественный вопрос: а каким образом появляются подобные соединения? Совершенно оригинальные взгляды на этот вопрос принадлежат петербургской школе химиков и ее представителям В. Б. Алесковскому и В. М. Смирнову, и взгляды эти связаны с понятием информации. Надо признать, что определение информации является самым туманным, скользким и

пока не подверженным точному определению. С бытовой точки зрения это любые сведения о природе и совокупность знаний в тех или иных областях и о тех или иных объектах. В компьютерных технологиях — это совокупность объема данных, вводимых в ЭВМ.

Физическая энциклопедия определяет это так: «Информация — основное понятие кибернетики». И все! Далее идут рассуждения о том, как с нею обращаться. Количество информации I , сообщаемой появлением случайного события, равно количеству информации J_i , необходимому для снятия неопределенности события. Мера уменьшения последней определяется по формуле

$$J_i = -k \ln P_i, \quad (5.5)$$

где k — коэффициент, зависящий от выбранной системы счисления; P_i — вероятность передачи I -го значения сообщения.

Ю. А. Жданов ввел понятие активной информационной емкости молекулы Q . Он полагал, что «полное количество информации, содержащейся в целом, равно сумме количеств информации, содержащейся в его частях». Q определяется как сумма энтропий информации по каждому дискретному состоянию.

$$SQ = \sum_i H_i. \quad (5.6)$$

«Удельная информационная емкость I_a является обобщенной характеристикой структурно-динамического богатства и тем самым богатства химических возможностей соединений, она в какой-то мере связана с энтропией молекулы». Понижение удельной информационной емкости в ряду молекул указывает на увеличение их специфичности, индивидуальности. Просто и доступно, но все-таки не до конца.

Понятием информации занимался и один из величайших умов нашего времени — академик А. Н. Колмогоров. Согласно его представлениям выделение и идентификация одного из множества N объектов из множества N его аналогов (других соединений тех же элементов), изомеров и гомологов сопряжено с производством определенного количества информации I , причем

$$I = \log_2 N. \quad (5.7)$$

Из этого определения проистекает, что синтез индивидуального высокомолекулярного или надмолекулярного соединения возможен только в процессах, в которых вырабатывается достаточное количество информации, соответствующее вышеприведенной формуле. Конкретный вопрос — что именно вырабатывается — за кадром.

Из n атомов m элементов может образоваться множество N структур, поэтому вероятность образования какой-либо определенной структуры весьма мала. Более того, чем сложнее структура, тем меньше вероятность ее образования, а чем проще — тем выше. Для осуществления синтеза сложного надмолекулярного соединения нужны совершенно особые условия. Согласно термодинамической теореме Пригожина, при внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния, стационарное состояние соответствует минимальному производству энтропии. Переходя в стационарное

состояние, система приобретает одну из множества N равновероятных структур, т. е. случайную структуру, состоящую из данного числа атомов данных элементов.

Из предложенной Клодом Шенноном в 1948 г. теории информации можно извлечь способ измерения количества информации, содержащейся в одном случайном объекте. Развитие этой теории привело к знаменитой формуле, справедливой как для изолированной, так и для открытой динамической системы, если она находится в стационарном состоянии:

$$S + I = \text{const}, \quad (5.8)$$

где S — энтропия; I — информация. Но это не термодинамическая энтропия, а информационная, она указывает среднее число двоичных знаков, необходимое для различения или записи возможных значений случайной величины. Поэтому, если рассматривать информацию как нечто, что может быть выражено двоичным кодом, то потом все хорошо — можно вдумчиво рассуждать об информационной емкости каналов передачи информации и т. д. Вопрос — а если информация записана в троичном коде, десятичном или 33-ричном? Вопрос неправильный и безответственный, оставим его.

Величина константы определяется, к сожалению, из рассуждений. При полном порядке $I = 1$, а $S = 0$, следовательно, $S + I = 1$. Зная, что константа равна единице, можно определить, что $I = 1 - S$. Т. е. в момент перехода открытой динамической системы в стационарное состояние количество выработанной в ней информации достигает максимума.

Энтропия отдается среде. Информация, по мере того как складывается структура, воплощается в вещество. Вне вещества ей негде реализоваться. Овеществляясь, информация придает частицам вещества как структуру, так и форму и тем самым комплементарность, т. е. свойство соединяться только с соответствующими партнерами и только определенным образом. Это свойство — хранить и передавать информацию. Если же структура (диссипативная и динамическая) распадается, то информация гибнет и энтропия возрастает до максимума (до 1). Информация существует до тех пор, пока существует структура, а структурирование вещества есть процесс воплощения информации в вещество.

Количество информации, необходимое и достаточное для образования структуры, складывается из сравнительно небольшого объема так называемой генетической информации и такого объема вырабатываемой в данном процессе структурной информации, который соответствует ее рангу в структурной иерархии. Например, кристаллизация жидкости (расплава) инициируется информацией, вносимой зародышем, роль которого может играть любое кристаллическое тело. Количество генетической информации может быть очень малой частью основного количества информации, вырабатываемого в процессе кристаллизации.

Газ или жидкость приобретает первичную информацию, сорбируясь на грани кристалла и копируя таким образом его структуру. Здесь кристалл играет роль источника генетической информации. Опыт показал, что посредством снятия отпечатков с его граней (репликации), «переписывания» (транскрип-

ции) с них генетической информации можно получать любое количество информации.

Если зародыши кристаллизации отсутствуют и внутренней энергии вещества недостаточно для совершения работы по его структурированию (или реконструированию имеющейся структуры), то процесс самоорганизации данного вещества может быть вызван генетической информацией, принадлежащей действующему на вещество достаточно мощному потоку энергии. Отдавая информацию данный поток в соответствующей мере разупорядочивается, декогерентируется. При удалении системы от равновесия в точке бифуркации она теряет стабильность. И достаточно притока совсем небольшого количества информации, чтобы данная система перешла на новый, более высокий уровень структурной организации. Хотя более высокий уровень не обязателен, новый, но не обязательно более высокий.

Отсюда следует, что диссипативные структуры возникают не по прихоти случая, а в результате действия, во-первых, генетической информации, поступающей извне, и, во-вторых, информации, вырабатываемой в процессе структурирования за счет только внутренней энергии или также внешних источников.

В. Б. Алесковский в развитие идей о роли информации в строении вещества высказал предположение, что наиболее общей характеристикой вещества является не кристаллическая решетка, а его остов — непрерывная система (цепь, сеть или каркас) межатомных связей. Такая система объединяет атомы вещества независимо от того, кристаллическое оно или аморфное, в островки, цепи, сетки или каркасы, представляющие собой нуль-, одно-, двух- и трехмерные остовы вещества соответственно. Существование островных, цепочечных, слоистых и каркасных, в том числе и координационных, структур и в кристаллическом, и в аморфном состоянии обусловлено существованием в них соответствующего остова.

Тип строения и свойства вещества, по Алесковскому, определяются строением остова и его мерностью, в связи с чем наблюдается определенное совпадение с идеями и концепциями теории фрактального строения вещества. Сохранение или деструкция остова в ходе химических превращений предопределяет тип этого превращения. Поэтому возможен синтез материалов на основе их метастабильных состояний, а поскольку у каждого вещества существует неограниченное количество разновидностей аморфного состояния, это значительно расширяет круг используемых материалов, тем более что аморфные материалы обладают совершенно уникальными свойствами, недостижимыми в кристаллическом состоянии.

Остовы химических соединений образуются из структурных групп или единиц, при увеличении их числа свыше трех появляется возможность связывания комплементарных структурных единиц меньшего размера в промежутках между ними. В наборе атрибутов комплементарности уже два атрибута: конфигурационный и габаритный. Атрибутами комплементарности цепочечных (одномерных) структурных единиц являются длина, диаметр, последовательность функциональных групп разного вида, в том числе образующих водородные связи и др. Подготовка к синтезу многоатомного химического индивида включает в себя элементы архитектуры, сведения в одно целое строение

всех разнообразных структурных единиц. Комплементарность взаимодействующих структурных единиц является определяющим фактором в процессе образования изоморфных смесей (твердых растворов) многоатомных соединений. Комплементарность, взаимная дополнительность позволяет им соединяться друг с другом предельно большим числом связей и статистически замещать друг друга в структуре надмолекулярных ассоциаций.

Если это изоструктурные соединения одних и тех же элементов, то в силу их полной комплементарности они соединяются всеми своими межатомными и межмолекулярными связями. В этом случае имеет место совершенный изоморфизм. Вполне или в достаточной мере комплементарными могут быть и не родственные вещества.

Структура любого вещества дискретна и организована на одном из уровней структурной иерархии, который определяется количеством информации, заключенной в данном объекте. Вещество представляет собой иерархическую, многоуровневую динамическую систему взаимодействующих структурных единиц, построенных из единиц низшего ранга, которые, в свою очередь, состоят из структурных единиц еще более низкого ранга, а те — из своих субединиц и т. д. вплоть до частиц размером порядка 10^{-33} см, что полностью соответствует представлениям о фрактальном строении материи.

Алесковский также постулирует, что те вещества, которые нас окружают, находятся на одном из четырех структурных уровней: молекулярном, надмолекулярном, предбиологическом и биологическом. При этом вездесущие твердые вещества представляют собой не химические индивиды, а твердые растворы, образование которых — наивероятнейший процесс, тогда как синтез многоатомных химических индивидов крайне мало вероятен и потому осуществляется только в таких процессах, в которых вырабатывается достаточно большое количество информации, т. е. в процессах структурной организации вещества.

В связи с этим можно ввести понятие мезофазы как способа описания мезоскопического мира — обширной области, лежащей между микроскопическими и макроскопическими пространственными масштабами. От исследований в области мезоскопической физики ожидаются ответы на такие фундаментальные вопросы, как действие квантовых законов трансформируется при переходе от мира элементарных частиц к миру классической макроскопической физики. Сам термин «мезоскопический» был введен Ван Кемпеном в 1981 г., уже после появления терминов, связанных с приставкой «нано». Поэтому можно считать наномир дном мезоскопического мира и его составной частью, некоей пограничной областью, связующей мир элементарных частиц с мезоскопическим миром. Мы бы рискнули определить наномир как поверхностную фазу мезомира.

Мезоскопические системы всегда, но чаще всего очень слабо, связаны с большими системами, зачастую бесконечными. Не секрет, что и физика твердого тела, и статистическая физика хотя и оперируют с атомами и молекулами, но, так сказать, в макроскопическом исполнении, предполагающем, что и число частиц, и занимаемый ими объем стремятся к бесконечности, да еще и при постоянной плотности частиц.

Многие законы, справедливые для макрофизики, неверны в мезофизике. К примеру, правило сложения сопротивлений при параллельном и последовательном соединении проводников в мезофизике гораздо более сложно выглядит в связи с необходимостью учитывать волновой характер движения электронов. А с другой стороны, мезоструктуры могут служить волноводами для фотонов, и поэтому распространение электромагнитных волн в них сходно с поведением электронов. Вообще электрон-фотонное взаимодействие — один из интереснейших вопросов мезофизики, непосредственно затрагивающий каждого, поскольку человеческий организм есть невообразимо сложное переплетение различных сосудов — кровеносных, лимфатических и пр. А каждый такой сосуд есть волновод на макро- и микроуровне. Разумеется, наивно ожидать, что исследования наномира и мезомира дадут нам индивидуальное бессмертие, как это утверждается в научно-популярных передачах по различным телеканалам.

5.3. МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК

В обычных макротелах, с которыми мы все привыкли иметь дело в обыденной жизни, площадь поверхности тела невелика по сравнению с его объемом. Все физические свойства тела определяются физическими свойствами объемного образца, хотя многочисленные исследования установили, что свойства поверхности твердого тела существенно отличаются от свойств объемного образца.

Как выразился один из величайших физиков Джозайя Уиллард Гиббс, Бог создал мир, а дьявол создал поверхность. При диаметре порядка 1,0–10 нм практически вся частица представляет собой поверхность, и свойства ее будут совершенно уникальными. При диспергировании резко возрастает активность вещества в твердом состоянии и скорость физико-химического взаимодействия с окружающей средой. Скорость такого взаимодействия всегда пропорциональна величине поверхности. Чем тоньше структура вещества, тем быстрее оно растворяется или тем быстрее протекают твердотельные реакции, например при взрывах.

Наноразмерные пленки получают с помощью тех же методов, что и субмикронные пленки, что было достаточно полно представлено в курсе «Физические основы микроэлектроники и наноэлектроники», читаемого в ЛЭТИ. Поскольку пленка осаждается на подложку как на материальную основу, на которой и протекает процесс конденсации материала, образования зародышей и их дальнейший рост, на первый взгляд именно подложка и будет во многом определять процесс пленкообразования.

Нанохимия не осталась в стороне от могучего движения нанонауки и предложила свои методы создания наноразмерных пленок. Синтезированием из диметилформамидных растворов солей кадмия и селена получают многослойные пленки, содержащие наночастицы CdSe размером 1,7–2,0 нм. Такие пленки, содержащие частицы CdSe, получают методом последовательного образования слоев на пластинках кварца или CaF. На поверхность пластины сначала

наносят слои производных бензойной кислоты и поливинилпиридина, затем помещают пластину в формамидный раствор CdSe для образования слоя, содержащего частицы селенида кадмия. Многослойные (до 5 слоев) пленки получали поочередным добавлением поливинилпиридина и селенида кадмия. Подобные организованные полупроводниковые пленки представляют интерес для создания новых типов светодиодов и нелинейных оптических устройств, а также могут применяться как токопроводящие пленки.

Получать наноразмерные частицы можно двумя путями — сверху вниз (тщательным измельчением имеющихся объемных образцов, чем с начала 1930-х гг. плодотворно и успешно занимается школа академика П. А. Ребиндера) либо снизу вверх (получением новой дисперсной фазы путем объединения атомов, молекул или ионов в кластеры, микрокристаллиты или капли нанометрового размера за счет действия молекулярных сил). Главная неприятность заключается в том, что одинаковые по составу наночастицы, полученные разными путями, обладают и разными свойствами. Структура наночастиц, получаемых диспергированием и построением из атомов, будет разной, соответственно будет наблюдаться и разница в свойствах. При диспергировании обычно сохраняются структура и другие особенности исходного макроматериала, а при агрегации частиц из отдельных атомов частицы имеют другую пространственную конфигурацию, что отражается на их электронных и прочих свойствах.

Диспергирование требует затраты некоторой работы, которая приблизительно пропорциональна вновь образовавшейся поверхности и пропорциональна поверхностной энергии диспергируемого тела на границе раздела с окружающей средой. Работа на единицу вновь образовавшейся поверхности во много

раз выше величины поверхностной энергии для твердых тел вследствие необходимости упругого или пластичного деформирования тела вплоть до его разрушения, на что также затрачивается работа, а для жидкостей — вследствие затраты работы на преодоление вязкого сопротивления.

Следует отметить, что диспергирование не является чисто механическим процессом и его физико-химическая сторона приобретает тем большее значение, чем меньше размер отщепляемых частиц. Диспергирование твердых тел производится в мельницах различных конструкций (шаровые, вибрационные, виброкавитационные, коллоидные, струйные), которые позволяют измельчать вещество до размеров частиц вплоть до 1 мкм. Интенсивное диспергирование может осуществляться с помощью звуковых и ультразвуковых колебаний, причем частота этих колебаний должна быть тем выше, чем меньше размер получаемых частиц. Фотография лабораторной шаровой мельницы приведена на рис. 5.5.



Рис. 5.5
Лабораторная шаровая
мельница

Перспективным методом диспергации является применение ударной волны, которая может применяться не только для синтеза целевых продуктов (таких как синтетические алмазы), но и для диспергирования различных веществ. Алмазы, например, получают путем ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при 20–40 ГПа и длительности ударной волны 10–20 мкс, при этом средний размер частиц алмазов составляет 4 нм.

Для эффективного диспергирования жидкостей при получении эмульсий необходимо введение различных добавок: 1) эмульгаторов, поверхностно-активных веществ, понижающих поверхностное натяжение и этим облегчающих процесс диспергирования; 2) стабилизаторов (например, мылоподобных композиций), которые, также адсорбируясь на поверхности образующихся капелек, дают структурированные слои с повышенной вязкостью и упругостью, что препятствует коалесценции.

При диспергировании твердых тел добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) способствуют измельчению, облегчая отщепление мелких частиц.

Молекулы ПАВов проникают в мельчайшие трещины и поры в процессе их развития при механическом воздействии и адсорбируются на вновь возникающих поверхностях, понижая поверхностную энергию, а следовательно, и работу, необходимую для процесса диспергирования. Такие поверхностно-активные добавки (различные смачиватели, диспергаторы, пептизаторы) могут служить и стабилизаторами образующихся частиц, препятствуя их коагуляции в агрегаты, т. е. удерживая их в состоянии тонкой, достаточно однородной взвеси.

При понижении поверхностной энергии на границе данного тела с окружающей средой, т. е. при переходе к достаточно лиофильным двухфазным системам, диспергация становится самопроизвольным процессом и происходит без затраты внешней работы, под влиянием теплового движения отделяющихся частиц.

В условиях коагуляции между частицами, разделенными тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды, действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы, для которых энергия связи не превышает по порядку энергию теплового движения частиц. Образующиеся в этих условиях дисперсные структуры обладают сравнительно малой прочностью, пластичностью и эластичностью. После предельного разрушения они со временем вновь восстанавливаются (явление тиксотропии). Для его возникновения необходимо наличие достаточно большой фракции высокодисперсных (коллоидных) частиц, совершающих интенсивное броуновское движение, которое содействует сближению частиц коагуляционными (лиофобными) участками их поверхности и, соответственно, сцеплению частиц. Необходимо также наличие фазовой мозаичности поверхности частиц. Этому, а также образованию пространственной структуры уже при малом объемном содержании дисперсной фазы благоприятствует анизометрия частиц, которые могут иметь форму палочек, нитей или пластинок.

В системах с анизометрическими частицами достаточно прочные пространственные сетки, соответствующие тиксотропному переходу в гель, образуются уже при нескольких процентах объемного заполнения и даже при десятых и сотых долях процента. Для коагуляционных структур с анизометрическими

частицами характерна эластичность, проявляющаяся в упругом последствии при деформациях сдвига. Она связана с уменьшением энтропии системы при ориентации частиц по направлению действующего напряжения сдвига. После снятия напряжения эластичная деформация сдвига постепенно спадает до нуля и энтропия вследствие дезориентации частиц увеличивается.

Второй магистральный путь получения ультрадисперсных частиц — это их синтез либо на основе физических процессов (испарения, конденсации, эпитаксии, переструктуризации в газовом разряде и пр.), либо химическим путем — посредством химических, электрохимических реакций. Естественно, что это разные научные школы и разные приоритеты.

Вначале рассмотрим физические способы. Самый простой способ, известный еще из курса «Физические основы микроэлектроники и нанoeлектроники», читаемого в ЛЭТИ, это испарение материалов и конденсация их паров. Самый традиционный и заслуженный способ — метод термического вакуумного напыления (ТВН), но с особым характером рабочей среды и особыми методиками организации процесса конденсации и сбора получаемого ультрадисперсного порошка. При этом процессы испарения и конденсации могут происходить в вакууме, неподвижном инертном газе или в потоке газа.

Метод ТВН предусматривает перевод материала в расплавленное состояние, испарение его в рабочую среду и конденсацию материала, но не на подложке, а в этой самой рабочей среде, после чего сбор и сепарацию полученного наноразмерного порошка. Процесс конденсации при получении ультрадисперсных порошков является определяющим. Он может осуществляться путем подачи нагретой до 5000–10 000 К парогазовой смеси в камеру, заполненную охлажденным инертным газом, в результате чего при перемешивании температура паров металла резко понижается, происходит пересыщение смеси и быстрая конденсация, приводящая к выпадению мелкодисперсных структур. Подача парогазовой смеси и инертного газа могут осуществляться самыми разными способами, в виде коаксиальных потоков, встречных потоков и пр. В зависимости от способа перемешивания можно менять режимы процесса и его результат. Средний размер получаемых частиц составляет от 7 до 20 нм.

Физически процесс испарения твердого тела связан с флуктуационным преодолением отдельными атомами или молекулами потенциального барьера на границе твердое тело — газ или твердое тело — вакуум. Вероятность такого процесса при температуре T определяется фактором Больцмана $\exp(-U/KT)$, где U — величина потенциального барьера, K — постоянная Больцмана. Это означает, что температурная зависимость давления пара над поверхностью твердого тела определяется уравнением

$$\ln p = a + b/T, \quad (5.9)$$

где a и b представляют собой характеристики конкретной системы, при этом величина b пропорциональна энергии испарения. Это уравнение достаточно хорошо описывает наблюдаемые температурные зависимости насыщенных паров в широкой области температур для большого числа систем, но в ряде случаев имеет более сложный характер, особенно для систем, в которых возможны фазовые переходы типа «порядок–беспорядок», «ферромагнетизм–парамагнетизм» и т. п.

Поток испарившихся частиц в вакууме образуется в случае, когда давление пара испаряемого материала превышает давление остаточных газов в камере. Для испарения вещества можно использовать электронный или лазерный луч, джоулево тепло, высокочастотное поле. Интенсивность испарения материала из расплава оценивают с помощью уравнения Герца–Кнудсена:

$$N_e = (2\pi m K_T T)^{-1/2} p_e, \quad (5.10)$$

где N_e — число молекул на единицу площади в единицу времени; m — молекулярная (атомная) масса; K_T — постоянная Больцмана; T — температура поверхности источника (К); p_e — равновесное давление пара испаряемого вещества. Это давление пара может быть выражено через скорость потери массы источником на единице площади:

$$R = 4,43 \cdot 10^{-4} (M/T)^{1/2} p_e [\text{г/см}^2\text{с}], \quad (5.11)$$

где M — масса грамм-моля испаряемого вещества; p_e — давление пара [Па].

Это означает, что при фиксированной температуре скорость испарения не может превышать некоторое значение, определяемое формулой Герца, вне зависимости от количества подводимого тепла, что говорит о необходимости соблюдения теплового баланса. Численные значения скоростей испарения по массе для металлов при различных давлениях паров были табулированы С. Дэшманом.

Как разновидность ТВН можно применять метод взрыва проводников под действием мощных импульсов электрического тока, впервые исследованный еще Фарадеем. Материал проводника (обычно, проволочка) под действием тока разрушается, часть его испаряется, а часть разлетается в виде жидких капель. В потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малого размера, а отвердевшие капли дают более крупные частицы. Характер разрушения проводника и процесс введения в него энергии определяет соотношение мелкодисперсной и крупнодисперсной фаз.

К сожалению, при низкотемпературных процессах образуются сравнительно крупные частицы (0,03–10 мкм), которые дают большой разброс по размерам и содержат много примесей. Поэтому для улучшения качества получаемых порошков целесообразно повышать температуру и проводить процесс, к примеру, в плазме дугового или индукционного разряда. Методом водородного восстановления хлоридов в потоке азотной плазмы при 1380 К получают порошок нитрида титана с размерами частиц менее 0,5 мкм. В плазме дугового разряда с использованием в качестве исходных веществ хлоридов металлов и углеводородов получены карбиды титана, циркония, гафния, ванадия и других материалов со средним размером частиц 0,01–0,1 мкм. Метод является очень эффективным и производительным, но с невысокой селективностью процесса — продукт реакции является смесью целевого продукта и других соединений.

Заслуживает внимания интересная методика диспергации материала за счет электроимпульсной абляции поверхности металлических гранул, которую осуществляют импульсами электрического тока. Металлические гранулы помещают в реактор с диэлектрической жидкостью, например с водой [8]. При прохождении через эти гранулы импульсов электрического тока, в которых энергия импульсов превышает энергию сублимации испаренного металла, в точках контактов возникают искровые разряды, в которых происходит

диспергирование металла. Электрическая энергия затрачивается на образование дополнительной поверхности. Большая поверхностная энергия нанодисперсных частиц металла является первым фактором аккумуляции энергии в наночастицах.

Подобная технология может приводить к увеличению степени аморфизации наночастицы и образованию наноагломератов. Аморфизация наночастиц достигается за счет электроимпульсной абляции, которая приводит к взрывоподобному диспергированию материала. В каналах разряда температура достигает 10 тыс. градусов, вследствие чего участки поверхности гранул в локализованных зонах искровых разрядов плавятся и взрывообразно разрушаются на мельчайшие наночастицы и пар и происходит локализованное разрушение гранул электропроводных материалов импульсами электрического тока. Охлаждение наночастиц осуществляют путем быстрого помещения перенасыщенных паров аблирующего вещества в жидкость с фиксацией аморфного состояния вещества наночастиц. Высокая скорость охлаждения расплавленных нанодисперсных частиц в жидкости создает условие для фиксации их жидкофазной структуры, что препятствует кристаллизации и позволяет сохранить накопленную энергию и не выделять ее в виде тепла. В результате происходит фиксация и стабилизация аморфного состояния вещества диспергированных наночастиц. Подобная технология позволяет перевести в аморфное состояние значительную часть материала наночастиц, что повышает их энергонасыщенность. Аморфное состояние металла, из которого состоит частица, придает наночастицам новые физические свойства [9].

Метод сушки вымораживанием заключается в приготовлении раствора необходимого состава, содержащего исходные материалы (к примеру, соли металлов), и быстром замораживании раствора путем его распыления в камере с криогенной средой. Затем давление газовой среды над замороженными гранулами уменьшают таким образом, чтобы оно стало ниже равновесного для образовавшейся при охлаждении многокомпонентной системы, и материал нагревают при непрерывной откачке для возгонки растворителя. Полученный продукт состоит из тончайших пористых гранул одинакового состава.

Для получения частиц алюминия использован конденсационный метод, разработанный в Институте химической физики АН СССР в конце 1950-х гг. Усовершенствованный вариант метода, названный «левитационно-струйным», использует бесконтактное удерживание и нагрев испаряющейся капли металла полем высокочастотного индуктора в потоке инертного газа. Метод позволяет, изменяя давление инертного газа и скорость его потока, регулировать размер получаемых наночастиц металла. Огромным преимуществом также является отсутствие контакта капли с какими-либо примесями, благодаря чему получаемые наночастицы металла не содержат лишних загрязнений.

Технологически более сложными являются способы получения наночастиц химическими методами, такими как осаждение, восстановление металлов из оксидов и других соединений, термическое разложение веществ. При этом основными условиями являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы в сочетании с малой скоростью их роста. Это обеспечивается подбором температуры, при которой

химическая реакция идет достаточно интенсивно, а перенос через газовую фазу еще заторможен. Процесс осаждения проводят в растворе, газовом потоке или плазме. При восстановлении оксидов и галогенидов обычно используют водород или оксид углерода. При 750–1600 К этим способом получают порошки железа, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена и вольфрама со средним размером частиц 0,1 мкм.

Одним из наиболее широко применяемых методов является химическое восстановление в жидкой фазе, в водных и неводных средах. Химическое восстановление является многофакторным процессом. Оно зависит от подбора пары окислитель–восстановитель и их концентраций, температуры и pH среды, диффузионных и сорбционных характеристик. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей — алюмогидриды, борогидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот. Широкое распространение метода связано с его простотой и доступностью. Поведение металлической частицы в растворе в общем случае определяется разностью $\Delta E = E - E_{\text{редокс}}$, где E — равновесный окислительно-восстановительный потенциал частицы, $E_{\text{редокс}}$ — соответствующий потенциал раствора. При $\Delta E > 0$ наблюдается рост частиц, при $\Delta E < 0$ — их растворение. При $\Delta E = 0$ имеет место состояние неустойчивого равновесия. Окислительно-восстановительный потенциал частицы металла зависит от числа атомов, и химическое восстановление осуществляется в термодинамически и кинетически нестабильных системах.

Наиболее часто для восстановления ионов металла используют тетрагидробораты щелочных металлов (MBH_4), которые осуществляют восстановление в кислой, нейтральной и щелочной водной среде. Тетрагидроборатами щелочных металлов восстанавливается большинство катионов переходных и тяжелых металлов, что связано с высоким редокс-потенциалом MBH_4 (в щелочной среде это 1,24 В), в то время как стандартные редокс-потенциалы многих ионов металлов лежат в интервале $-0,5 \text{ В} < -E < -1,0 \text{ В}$.

Особенности кинетики и механизма сложных и многофакторных процессов, таких как окислительно-восстановительное получение, рост и стабилизация наночастиц металлов, нуждаются в дальнейшем изучении. Химическое взаимодействие в системе «восстанавливаемый ион металла — восстановитель» может быть связано с переносом электрона от восстановителя к иону металла через образование промежуточного комплекса, которое снижает энергию переноса электрона. Возможен и механизм, также связанный с переносом электрона, но имеющий место при непосредственном участии поверхностного слоя растущей частицы металла.

Использование эмульсий и мицелл позволяет получать такие оригинальные структуры, как наночастицы, заключенные в полимерную оболочку. Это позволяет получать наночастицы с небольшим разбросом размеров и использовать их, к примеру, в качестве наноконтейнеров. Такие частицы весьма своеобразно ведут себя под воздействием температуры. Если частицы меди, образовавшиеся при 11°C, нагреть до 30°C, то защитная функция полимерной оболочки теряется; при этом увеличивается агрегация и ускоряется окисление частиц металла. К противоположному результату приводит понижение до 11°C

температуры системы, полученной при 30°C: агрегации частиц не происходит, их размер сохраняется неизменным, а устойчивость к окислению повышается. Конкуренция различных процессов, связанная с изменением температуры, отражается не только на устойчивости полученных частиц, но и на их распределении по размерам.

Некоторой смесью физических и химических методов, ярко иллюстрирующей междисциплинарный характер нанотехнологии, являются методы радиолиза и фотолиза — получения наночастиц в условиях воздействия на химическую систему высоких энергий, что связано с генерацией высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов, возбужденных частиц. Фотохимическое (фотолиз) и радиационно-химическое (радиолиз) восстановление различаются по величине подводимой к системе энергии. Для фотосинтеза типичны энергии меньше 60 эВ, а для радиолиза — 10^3 – 10^4 эВ. К основным особенностям химических процессов под влиянием излучений высокой энергии относят: неравновесность в распределении частиц по энергиям, перекрывание характерных времен физических и химических процессов, определяющее значение для химических превращений активных частиц, многоканальность и нестационарность процессов в реагирующих системах.

Фото- и радиационно-химическое восстановление по сравнению с чисто химическим имеет определенные преимущества. Оно отличается большей чистотой образуемых наночастиц, так как отсутствуют примеси, получающиеся при использовании химических восстановителей, и позволяет осуществлять синтез наночастиц в твердых средах и при низких температурах. К достоинствам метода следует отнести его доступность и воспроизводимость. В жидкой фазе при получении наночастиц значение имеют стадии, связанные с пространственным распределением первичных промежуточных продуктов. При радиолизе, в отличие от фотолиза, распределение получаемых промежуточных частиц происходит равномернее и способствует синтезу более узкодисперсных по размеру частиц.

Наличие одного электрона на внешней орбитали атома или иона в случае металлических наночастиц ведет к их высокой реакционной способности. Времена жизни подобных частиц в воде составляют микро- или миллисекунды, их оптические свойства определяются их восстановительным потенциалом. Длина волны, отвечающая максимуму оптического поглощения, при этом обычно сдвигается в коротковолновую область спектра. Если находящиеся в начале периода атомы серебра и золота обладают восстановительными свойствами, то их изоэлектронные аналоги в конце периода — трехвалентные олово и свинец — сильные окислители. В пределах одной подгруппы для иозарядных ионов величина потенциала увеличивается с возрастанием номера периода.

Применение в процессах синтеза низких температур (криохимия) открывает новые перспективы для создания наночастиц, поскольку высокая активность атомов и малых кластеров металлов в отсутствие стабилизаторов приводит к агрегации в более крупные частицы и процесс агрегации атомов идет без энергии активации. Стабилизацию активных атомов практически всех эле-

ментов таблицы Менделеева удалось осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (4–10 К) температурах методом матричной изоляции путем применения инертных газов при сверхнизких температурах. Наиболее широко в качестве матриц используются аргон и ксенон. Пары атомов конденсируют с большим, обычно тысячекратным, избытком инертного газа на поверхность, охлаждаемую до 4–12 К. Сильное разбавление инертным газом и низкие температуры практически исключают возможность диффузии атомов металлов, и в конденсате происходит их стабилизация. Для осуществления химических реакций при низких температурах необходима подвижность стабилизированных в конденсате активных частиц. В принципе, матричная изоляция и химические превращения — взаимоисключающие процессы. Стабилизация активных частиц ведет к отсутствию реакций, и наоборот, если имеет место химическая реакция, то нет стабилизации. Поэтому для получения желаемого результата после криообработки систему следует нагревать. При исследовании образцов, полученных методом матричной изоляции, в процессе нагревания осуществлен ряд новых и необычных химических реакций атомов различных веществ со специально вводимыми в низкотемпературные конденсаты химическими соединениями.

Процессы в низкотемпературных конденсатах являются неравновесными и зависят от многих факторов, в том числе от соотношения металл–лиганд, температуры охлаждаемой поверхности, скорости конденсации, давления паров реагентов в криостате, скорости нагрева образца. На формирование наночастиц в процессе криоконденсации наиболее сильно влияют: скорость достижения атомами охлаждаемой поверхности, скорость потери атомами избыточной энергии через взаимодействие с конденсатом и скорость удаления кластеров из области повышенной концентрации атомов. Получение наночастиц путем соконденсации на холодной поверхности позволяет легко вводить в их состав различные добавки, которые могут изменять физико-химические свойства системы.

Процессы соконденсации при низких температурах имеют массу своих особенностей. Чаще всего синтез наночастиц осуществляется в жидкой фазе, поэтому приходится иметь дело с сольватированными частицами и процесс развивается постадийно. Первой стадией является процесс соконденсации при 77 К с образованием слабосольватированного комплекса. В криохимии подобные комплексы имеют огромное значение, так как превращают двухкомпонентную систему в однокомпонентную и снимают диффузионные ограничения. Во многих случаях без комплексов нет химических реакций при низких температурах.

Вторая стадия — нагревание, ведущее к образованию системы М (металл)–раствор. Третья стадия — дальнейшее нагревание, ведущее к формированию кластеров M_n , находящихся в вязкой слипшейся среде типа жидкой глины. Наконец, последняя, четвертая стадия — удаление избытка растворителя и получение системы типа M_n –растворитель. Это могут быть и кристаллические, и аморфные состояния. Процесс стадий 1–3 часто сопровождается не только формированием кластеров металлов, но и их реакциями с растворителем.

Конечный размер частицы и ее состояние, например кристалличность, зависят от концентрации металла, активности растворителя и условий нагрева, фактически во время роста кластеров могут иметь место необычные и неожиданные реакции с растворителем при низких температурах. С использованием растворителей и сольватационных процессов получены необычные частицы, содержащие два различных металла, что имеет важное значение для создания промышленных катализаторов. Возможно образование нестабильных соединений из двух металлов, ранее считавшихся несмешивающимися. Предсказать свойства получаемой пары практически невозможно, так как морфология одной пары может очень сильно отличаться от морфологии другой пары. В биметаллических кластерах очень велико влияние одного элемента на свойства другого.

С использованием коллоидных наночастиц металлов в качестве катализаторов осуществлено получение полупроводниковых нанопроволок определенного диаметра. Проволоки получают лазерным распылением твердой мишени из GaP и золота (катализатор). Раствор с частицами золота наносят на мишень, которую помещают в кварцевую трубку, содержащую твердую мишень из GaP и находящуюся в обдуваемом конце печи. Печь нагревают до 700°C , и мишень распыляют в течение 10 минут с помощью эксимерного лазера. Лазерное распыление твердой мишени используется для одновременной генерации наноразмерных каталитических кластеров металла и реагирующих атомов полупроводника, которые и образуют полупроводниковую нанопроволоку. Размер катализирующей наночастицы определяет размер получаемой проволоки, причем в отсутствие частиц золота полупроводниковые проволоки не образуются.

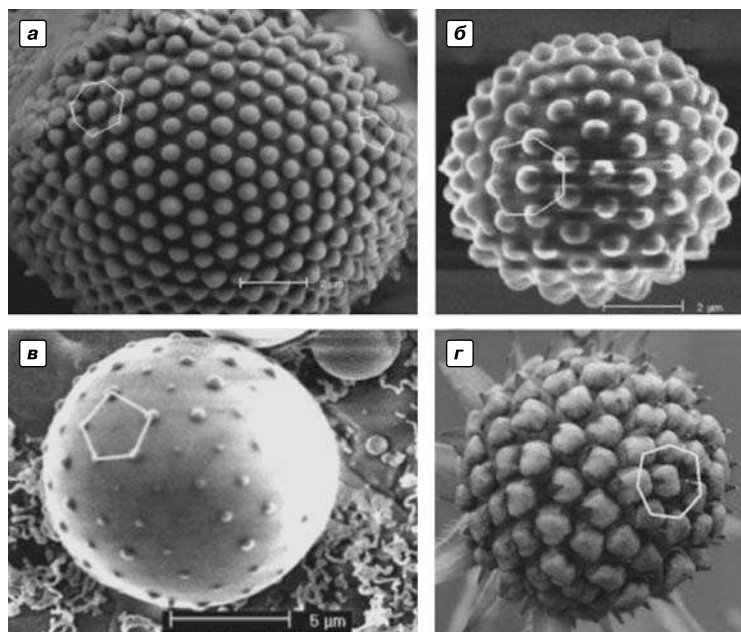


Рис. 5.6
Узоры из наночастиц на поверхности микроструктуры

Исследователи из Китайской академии наук разработали технологию нанесения на поверхность сферических и конических микроструктур упорядоченных наноразмерных форм, изменяя механические напряжения на поверхности микроструктуры, которые состояли из серебряной основы, покрытой диоксидом кремния. Готовые микроструктуры с наночастицами получали испарением нанопорошка Ag_2O и SiO на субстрате поликристаллического сапфира при температуре 1270 К. В результате получились жидкие капли серебра, покрытые тонким слоем SiO_2 . При постепенном охлаждении капли возникают неравномерные напряжения в материале, что приводит к формированию регулярных симметрических наночастиц, находящихся на поверхности капли, как это показано на рис. 5.6. При получении наночастиц на поверхности не сферической, а конической микроструктуры по данной технологии наночастицы образуют рисунок со сложной структурой. Например, на поверхности конуса диаметром 9,5 мк расположилось 92 сферы, образовав последовательность Фибоначчи 5×8 , а 18-микронный конус, покрытый 230 сферами, образовал узор Фибоначчи 13×21 спиралевидным узором, складывающимся в ряд Фибоначчи.

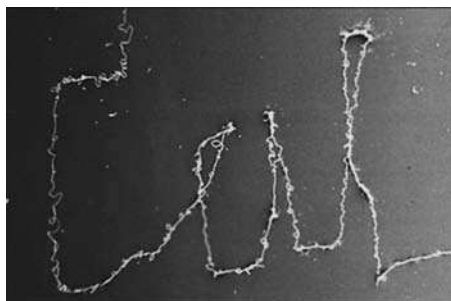


Рис. 5.7
Упорядоченные нановолокна,
полученные электроспиннингом

Сотрудники Калифорнийского университета Беркли (*University of California, Berkeley*) использовали электрические поля для скручивания полимеров в микроволокна. Им удалось разработать полностью управляемый метод производства нанополоты, при котором волокна получаются идеально ровными и не скручиваются самопроизвольно после снятия формирующего электрического поля. Технология получения микро- и нанополоты путем скручивания полимеров называется электроспиннинг (*electrospinning*). Она была разработана и запатентована еще в 1934 г. и заключается в помещении растворенной в специальном составе струи полимера в электрическое поле. Как только растворитель испаряется, электрические силы связывают отдельные молекулы полимера в длинные микроволокна длиной от 10 до 30 см. Но волокна получались спутанными и нерегулярными по структуре. Разработка ученых из Беркли состоит в том, что они использовали электроспиннинг близкого поля вместо обычного (*near-field electrospinning process*). Это позволило получить упорядоченные структуры.

На рис. 5.7 показаны упорядоченные нановолокна, по мнению их создателей, изображающие сокращенное название университета — «Cal».

С помощью электроспиннинга близкого поля удалось получить матрицу упорядоченных нановолокон диаметром от 50 до 500 нм, сократить путь, который проходят молекулы полимеров, от 10 и 30 см до одного и трех миллиметров и напряжение, необходимое для электроспиннинга, понизить с 30 000 до 600 В. Так как расстояние «пробега» сократили, полимеры испытывали ту же самую величину действия электрической силы, что и на 30 см. С помо-

щью специального экрана можно было задавать различные шаблоны укладки нановолокон. Полностью управляемый компьютером экран открывает практически неограниченные возможности для производства материала на основе нановолокон: это и разнообразные фильтры (как для механических частиц, так и для отдельных живых клеток), и датчики, и текстильные материалы нового поколения.

5.4. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ

Золь-гель технологии являются синтезом последних достижений нанотехнологии и коллоидной химии. Их суть заключается в получении в активной среде (растворе или расплаве, содержащем растворитель и некую связующую субстанцию) крайне мелкодисперсной (размером до единиц нанометров) взвеси наносимого материала, нанесения этой взвеси на поверхность подложки и удаления растворителя и связующей субстанции. В результате на поверхности подложки остается тонкая пленка наносимого вещества, имеющая совершенно необычную структуру и обладающая особыми свойствами.

Для начала рассмотрим некоторые основные, но не простые понятия, лежащие в фундаменте золь-гель технологии. Дисперсными называют микрогетерогенные, состоящие из двух и более фаз системы, состоящие из множества малых частиц, распределенных в непрерывной жидкой, твердой или газообразной среде, называемой дисперсионной. Коллоидными системами называют дисперсные системы с наиболее высокой степенью раздробленности вещества дисперсной фазы. Очевидно, что понятие дисперсной системы значительно шире, чем коллоидной системы. Высокая дисперсность придает веществам новые качественные признаки. Свойства вещества меняются в зависимости от степени его раздробленности, и чем выше соотношение поверхность/объем, тем больше и существеннее отличия. Частицы дисперсной фазы имеют размер от нескольких нанометров до сотен микрон, что уже несколько выходит за пределы наномира в своей верхней границе.

Большая поверхность раздела создает в коллоидных системах большой запас поверхностной энергии Гиббса, что делает коллоидные системы термодинамически неустойчивыми и чрезвычайно реакционноспособными. Классификацию дисперсных систем проводят на основе различных признаков: по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой и со средой.

Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Возможно существование восьми типов коллоидных систем (табл. 5.1). Система «газ в газе» является в любом случае гомогенной и поэтому в число рассматриваемых в данной таблице случаев не входит.

Термин «суспензия» происходит от *лат.* suspension (подвешивание), т. е. это дисперсии, в которых частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии в жидкой дисперсионной среде. Под термином «золь-гель техноло-

Дисперсная среда	Дисперсионная среда	Примеры дисперсионных систем
Газ	Газ	Воздух
Жидкость	Газ	Туман, облака, аэрозоли
Твердое тело	Газ	Дым, пыль, порошки, аэрозоли твердых веществ
Газ	Жидкость	Пена, газовая эмульсия
Жидкость	Жидкость	Эмульсии, молоко
Твердое тело	Жидкость	Суспензии, коллоидные растворы
Газ	Твердое тело	Твердые пены, хлеб, пемза, силикагель, активные угли
Жидкость	Твердое тело	Жемчуг, гели, капиллярные системы
Твердое тело	Твердое тело	Минералы, сплавы, цветные стекла

гия» подразумевается совокупность процессов приготовления неорганических материалов, общими признаками которых являются гомогенизация исходных составляющих в виде раствора, их перевод в золь, а затем в гель. Научное определение золя звучит следующим образом. Золи — это высокодисперсные коллоидные системы, представленные мельчайшими частицами коллоидных размеров, равномерно распределенными в дисперсионных средах. Наглядным примером золя является сваренный, но горячий и еще не застывший студень, а геля — уже застывший и готовый к употреблению в качестве закуски. Стадия золь-гель перехода приводит к формированию структурной сетки и протекает в жидкости, обычно в коллоидном растворе, при нужной температуре.

Общими для всех дисперсных систем фундаментальными физико-химическими признаками являются: гетерогенность, т. е. наличие поверхности раздела между фазами, и дисперсность (раздробленность). Роль этих факторов в проявлении разнообразных свойств дисперсных систем, и прежде всего их агрегативной и седиментационной устойчивости, становится более существенной по мере увеличения дисперсности и соответствующего уменьшения размера частиц и их концентрации в жидкой и газовой дисперсионных средах. Агрегативная устойчивость — это устойчивость к коагуляции, т. е. слипанию частиц дисперсных фаз, а седиментационная устойчивость — это устойчивость к их осаждению из дисперсионной среды. Соответственно увеличивается и свободная (избыточная) межфазная энергия, а эта энергия, как следует из принципа Гиббса–Гельмгольца, в дисперсных системах стремится самопроизвольно уменьшиться.

Процесс уменьшения межфазной энергии реализуется в результате коагуляции — укрупнения, слипания частиц, сопровождающейся снижением свободной поверхностной энергии ΔF за счет уменьшения удельной поверхности дисперсных фаз при возникновении контактов между частицами в соответствии с соотношением

$$\Delta F = \delta \Delta S = \Delta U - N \Delta S^*, \quad (5.12)$$

где δ — поверхностное натяжение; S — удельная поверхность системы; ΔU — изменение полной поверхностной энергии системы; S^* — энтропия системы.

Процесс коагуляции особенно интенсивно протекает в гидрофобных агрегативно неустойчивых дисперсных системах и при достижении некоторой критической концентрации частиц дисперсных фаз в жидкой или газовой дисперсионных средах приводит к спонтанному возникновению объемной пространственной структурной сетки, которая и является гелем. Главными элементами такой структурной сетки являются контакты между частицами и сами частицы, в совокупности образующие пространственные ячейки во всем объеме дисперсной системы. Дисперсная система при этом становится структурированной, т. е. переходит в совершенно новое состояние.

Возникновение пространственных структур и переход от свободно-дисперсных к связанно-дисперсным (агрегированным) системам кардинальным образом изменяет их основные структурно-механические свойства. Они полностью утрачивают агрегативную устойчивость, но при этом становятся седиментационно-устойчивыми, так как наличие структурной сетки удерживает частицы дисперсных фаз, зафиксированные в ней, от осаждения. Вместе с тем такие системы утрачивают текучесть и подвижность, вязкость непрерывно растет с ростом дисперсности и соответствующим уменьшением размера частиц и их концентрации в дисперсионных средах. В числе многих факторов, определяющих сложную совокупность свойств структурированных дисперсных систем, можно выделить две группы основных фундаментальных параметров. К ним относятся сила и энергия сцепления (взаимодействия) в контактах между частицами дисперсных фаз и число контактов между ними в единице объема.

В свою очередь, сила и энергия взаимодействия в контактах между частицами зависят от природы контактов:

- 1) непосредственных (атомных), возникающих в высокодисперсных порошках с энергией сцепления порядка 10^{-17} – 10^{-16} Дж;
- 2) коагуляционных, возникающих в пастах (суспензиях) или эмульсиях через тонкую прослойку жидкости с энергией сцепления 10^{-19} – 10^{-18} Дж;
- 3) прочных, так называемых фазовых контактов, характерных для конденсационных структур дисперсных материалов с энергией сцепления свыше 10^{-17} – 10^{-16} Дж.

Особенностью относительно малопрочных структур с контактами первого и второго видов является их полная обратимость по прочности. Будучи разрушены, они при прекращении внешних механических воздействий на структуру способны самопроизвольно восстанавливаться до первоначального уровня. Это свойство, называемое тиксотропией, характерно для многих видов порошко- и пастообразных дисперсий. Этого свойства полностью лишены структуры с прочными фазовыми контактами. Такие структуры, называемые конденсационными, получают из дисперсных систем с обратимыми по прочности контактами в результате фазовых и/или химических превращений: путем кристаллизации из пересыщенных растворов или расплавов (при их охлаждении), полимеризации, спекания, пластической деформации при прессовании, удалении жидкой дисперсионной среды и т. д.

Минимальное значение площадки фазового контакта соответствует -10^2 межатомных связей. По существу при такой минимальной площади фазовый контакт не отличается от атомного, характерного для высокодисперсных порошков. Поскольку на такой площадке (а ее величина составляет примерно 10^{-16} м^2) вероятность появления дефекта весьма мала, прочность контакта приближается к теоретической прочности идеального твердого тела. Можно сказать, что прочность таких структур весьма высока, и это следует взять на заметку.

При образовании сетчатой структуры число коагуляционных контактов между частицами дисперсных фаз резко спонтанно возрастает, и соответственно растут прочность и вязкость образующейся структуры. Тем не менее в начальной стадии этого процесса структура еще сохраняет способность к тиксотропному восстановлению после прекращения механических воздействий. Далее на фоне коагуляционных структур образуется структура нового типа, основным элементом которой становится сросток, т. е. прочный фазовый контакт. Прочность структуры при этом резко возрастает.

Вместе с тем разрушение таких фазовых контактов (в отличие от первоначально возникающих коагуляционных) носит уже необратимый характер и поэтому сопровождается необратимым понижением прочности образовавшейся структуры. При этом она полностью утрачивает способность к тиксотропному восстановлению после разрушения. Такой непрерывный переход одного типа структур в другой, их сосуществование, а затем на завершающей стадии процесса превалирование структур с необратимо разрушающимися фазовыми контактами характерен для получения многочисленных дисперсных материалов с различными видами связующих, типа цементов. Естественно, что этому переходу соответствует также и непрерывное изменение вязкости, модуля упругости и прочности дисперсных структур.

Основными параметрами, определяющими возникновение таких структур и возможность их существования, являются характерный критический размер частиц, начиная с которого становится возможным возникновение дисперсных структур в дисперсных системах и критическая концентрация частиц дисперсной фазы, при достижении которой такие структуры возникают. Можно предположить, что коагуляционная структура в дисперсных системах может возникнуть в том случае, если молекулярные силы сцепления между частицами (f_c) становятся соизмеримыми с весом (или превышающими вес) частиц дисперсных фаз в данной среде (P).

Тогда для характерного среднего диаметра частицы d для систем с непосредственными атомными контактами (порошков) можно записать:

$$d \approx \left(\frac{f_c}{\rho g} \right)^{1/3}, \quad (5.13)$$

где ρ — приведенная плотность частицы в данной дисперсионной среде; g — ускорение силы тяжести.

Для дисперсий с жидкой дисперсионной средой (пасты, суспензии) в случае лиофобных взаимодействий (ближняя коагуляция) критический размер частиц d может быть получен из соотношения

$$d \approx \frac{k}{h_1} \left(\frac{A}{\rho g} \right)^{1/2}, \quad (5.14)$$

а для структур, образуемых слабыми коагуляционными контактами:

$$d \approx \frac{1}{h_2} \left(\frac{\pi B}{3 \rho g h_2} \right)^{1/2}, \quad (5.15)$$

где h_1 и h_2 — расстояния между поверхностями контактирующих частиц (фактически толщина прослойки жидкости между частицами); $k = 0,2$ — безразмерный коэффициент; A — константа молекулярных взаимодействий (константа Гамакера, $\sim 10^{-19}$ – 10^{-20} Дж); B — константа, учитывающая электромагнитное запаздывание дисперсионных сил на дальнем расстоянии — свыше 10 нм — и равная 10^{-28} Дж·м.

Впервые аэрогели были получены в 1930 г. С. Кистлером, профессором Стенфордского университета США, который использовал метод, заключающийся в: 1) формировании коллоидных растворов (гелей) в водном растворителе; 2) замещении водного растворителя на органический путем промывания исходного геля дистиллятом и последующего помещения геля в спирты; 3) сверхкритическом удалении жидкости (высушивание) для замещения жидкой фазы в геле на воздух. Выше критической точки жидкая фаза больше не существует и образование поверхностей «пар-жидкость» и капиллярных сил, которые разрушают высушиваемый гель, не происходит. Удаление жидкости из пор без разрушения микроструктуры исходного геля сохраняет твердый каркас и его поры так, что получающееся твердое вещество — аэрогель — сохраняет высокую пористость, низкую плотность и обширную поверхность исходного геля, как это описано в гл. 3. На рис. 5.8 приведена микрофотография подобного аэрогеля.

Золь-гель технология подразделяется на две группы принципиально разных способов — получение «химического геля» (гидролиз и поликонденсация алкооксидов) и «физического геля» (гелирование неорганических золь). При технологии «химического геля» исходными материалами являются алкоксиды металлов или неметаллов, из которых готовится гомогенный спирт-

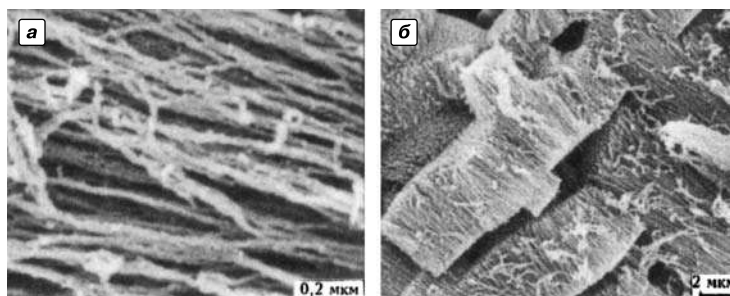
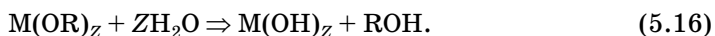


Рис. 5.8
Аэрогель. Микроструктура образцов аэрогеля $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а)
и его слоисто-волокнистое строение (б)

товой раствор, из которого методами гидролиза и поликонденсации получают мономеры оксидов. Эти мономеры переводятся в гомогенный некристаллический гель, из которого за счет термообработки получают так называемый ксерогель. Технология «физического геля» заключается в приготовлении гомогенного водного, а не спиртового раствора солей металлов или неметаллов, из которого методом гидролиза получают аква-, гидроксо- и оксокомплексы. Эти комплексы переводят затем в гомогенный коллоидный золь, из которого получают некристаллический гель и аналогично ксерогель.

Внимательный читатель безусловно заметит, что в обоих случаях технологические процессы начинаются с приготовления растворов, после чего идут операции гидролиза и поликонденсации. (Напомним, что гидролизом называется реакция разложения вещества под действием воды. Так, к примеру, гидролиз целлюлозы позволяет получать популярный в массах гидролизный спирт.) Однако только в технологии получения «физического геля» требуется приготовление устойчивого золя. Алкоксиды также позволяют синтезировать золи, но, как правило, гели получают, минуя явно выраженное состояние золя. Имеются различия и в свойствах получаемого геля. Образование «физического геля» — процесс, как правило, обратимый, т. е. свежевывпавшие осадки поддаются пептизации (деагрегации частиц). «Химический гель» не поддается последующей пептизации.

Получение «химического геля». Состав алкоксидов выражается общей формулой $M(OR)_Z$, где M — Si, Al, Ti, Sn, Zr и т. д.; R — алкильная группа, например CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ; Z — степень окисления элемента M . Алкоксиды многих элементов — жидкости при комнатной температуре, например широко используемый в полупроводниковой технологии тетраэтоксисилан — $Si(OC_2H_5)_4$. Алкоксиды в той или иной степени растворимы в спирте и других органических растворителях. При добавлении воды в спиртовой раствор алкоксида происходит гидролиз последнего по схеме



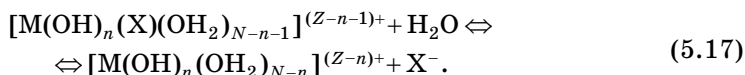
Гидролиз алкоксидов приводит к образованию мономеров гидроксидов, которые выступают в качестве активных центров в реакции поликонденсации. Реакции гидролиза и поликонденсации алкоксидов обычно протекают одновременно, они приводят к образованию димеров и затем более сложных структур. В результате процесса поликонденсации формируются очень мелкие частицы размером 3–4 нм (частицы золя), из которых строится трехмерная сетка «химического геля». Как отмечалось выше, в процессах с алкоголатами золеобразное состояние в явной форме не выделяется. Состав и структура продукта зависят от природы атома M и условий протекания процесса. Управление процессом в значительной мере связано с регулированием соотношений $H_2O : M-(OR)$ в реакционной системе, а также от величины pH раствора.

Получение «физического геля». Водная химия приготовления растворов неорганических солей является весьма сложной и не очень понятной наукой и на практике отличается от тех простых истин, которые предлагают хорошие школьные и плохие институтские учебники. Она осложнена процессами комплексобразования и гидролиза. Ионы в растворе взаимодействуют не только друг с другом, но и с молекулами растворителя, и не всегда можно предсказать, как именно они взаимодействуют. Характер этих взаимодействий различен

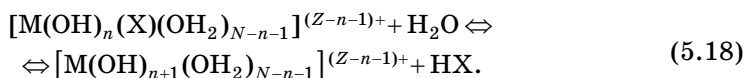
и зависит от типа ионов и природы сил, действующих между ними. Совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, называют сольватацией (если растворитель — вода, то гидратацией).

В отсутствие других реагентов в растворе в качестве лигандов (молекул или ионов, непосредственно связанных с центральным атомом металла) могут выступать аква- (OH_2) , гидроксо- $(-\text{OH})$ и оксо- $(=\text{O})$ группы. Состояние ионов конкретных элементов в водных растворах зависит от заряда Z катиона M^{Z+} и pH среды. Чем выше заряд катиона и pH раствора, тем больше вероятность превращения аквакомплекса в гидроксо- и оксокомплексы.

Присутствие в растворе других анионов может существенно влиять на состав и устойчивость аква- и гидроксокомплексов. При координации анионных соединений X^- обычно проявляется замещением других лигандов, образование и устойчивость такого комплекса оценивают на основе реакции диссоциации:



Равновесие реакции смещается влево, если ион X^- менее электроотрицательный, чем лиганды H_2O . В этом случае ион X^- дает более ковалентную связь $\text{M}-\text{X}$. Устойчивость этой связи влияет и на процесс гидролиза:



При определенных условиях комплексы могут участвовать в реакции конденсации. При этом участвующие группы подразделяются на входящие и исходящие. Аквагруппы выступают всегда как уходящие группы и аквакомплексы не склонны к конденсации. Оксо-ионы являются плохими уходящими группами. Для понимания природы образования геля обратимся к общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов, в соответствии с которой золь состоит из двух частей: мицелл и интермицеллярной жидкости. Мицеллой называется структурная коллоидная единица, представляющая собой частицу дисперсной фазы, окруженную двойным электрическим полем. Интермицеллярной (т. е. межмицеллярной) жидкостью называется дисперсионная среда, разделяющая мицеллы и являющаяся раствором электролитов, неэлектролитов, поверхностно-активных веществ и прочих компонентов.

В качестве примера рассмотрим золь иодида серебра, образующийся в ходе химической реакции между азотнокислым серебром и иодистым калием. В результате реакции образуются мельчайшие микрокристаллы труднорастворимого в воде иодида серебра (AgI), которые и составляют основу коллоидных частиц. Эти микрокристаллы называют агрегатами. Если реакция протекает при избытке KI , то на поверхности агрегата в результате избирательной адсорбции анионов иода возникает отрицательно заряженный слой, как это проиллюстрировано на рис. 5.9.

Ионы иода в данном случае являются потенциалобразующими (ПОИ). Агрегат, состоящий из m молекул иодида серебра, и ПОИ образуют ядро

мицеллы. Под действием электростатических сил к ядру притягивается некоторое число n ионов противоположного знака, в данном случае калия, так называемых противоионов, частично компенсирующих заряд ядра. Часть ионов $(n - x)$, наиболее близко расположенных к ядру, находится в слое жидкости, смачивающем поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают воздействие не только электростатических, но и ван-дер-ваальсовых сил ядра, поэтому достаточно прочно удерживаются около него и образуют так называемый *адсорбционный слой противоионов*. Остальная часть противоионов x под влиянием теплового движения расположена в жидкой фазе диффузно (т. е. размыто) и носит название диффузного слоя. Все это образование вместе и называется мицеллой.

В целом мицеллы золей электронейтральны. Чтобы не утомляться рисованием каждый раз таких рисунков, структуру мицеллы, изображенной на рис. 5.9, можно записать в виде формулы

$$\{m[\text{AgI}]n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+\}^{x-}x\text{K}^+, \quad (5.19)$$

где m — число молекул, входящих в состав агрегата; n — число потенциалобразующих ионов; $(n - x)$ — число противоионов, входящих в адсорбционный слой; x — число противоионов, образующих диффузный слой.

Ядро вместе с адсорбционным слоем образует собственно *коллоидную частицу* или *гранулу*. В отличие от мицеллы в целом гранула имеет заряд, в данном случае отрицательный $(-x)$. Граница между гранулой и диффузным слоем носит название *поверхности скольжения* (или *границы скольжения*) и обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды (например, при броуновском движении или при движении под воздействием электрического поля).

Физическая теория устойчивости коллоидных систем была развита Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (1937) и Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941), вследствие чего в соответствии с первыми буквами фамилий носит труднопроизносимое название ДЛФО. Согласно этой теории между любыми частицами при их сближении возникает так называемое расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки. Состояние системы зависит от баланса энергии притяжения и отталкивания. Принято считать, что энергия притяжения $U_{\text{пр}}$ обусловлена силами Ван-дер-Ваальса и изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния x между частицами, что можно записать в виде

$$U_{\text{пр}} = Ax^{-2}, \quad (5.20)$$

где A — константа молекулярных сил притяжения.

Силы отталкивания, согласно теории ДЛФО, носят электростатический характер и проявляются, если две одноименно заряженные частицы сближаются

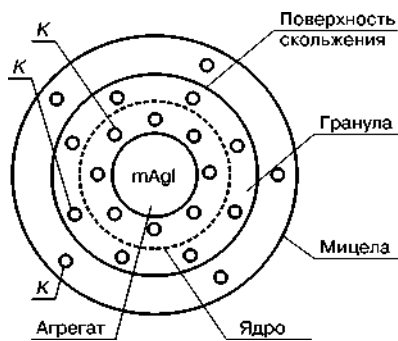


Рис. 5.9
Схема строения мицеллы

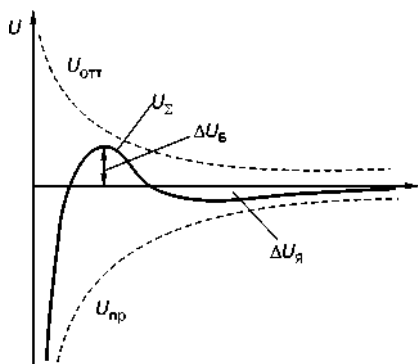


Рис. 5.10
Энергетические кривые
взаимодействия коллоидных частиц

настолько, что их диффузные слои взаимно перекрываются. При этом принято считать, что энергия отталкивания убывает с увеличением расстояния между центрами мицелл по экспоненциальному закону:

$$U_{\text{отт}} = Be^{-\chi x}, \quad (5.21)$$

где B — коэффициент, зависящий от значений потенциалов двойного электрического слоя; χ — величина, обратная толщине диффузного слоя. На рис. 5.10 представлены зависимости $U_{\text{пр}} = f(x)$, $U_{\text{отт}} = f(x)$ и зависимость суммарной энергии системы, которая выражена следующим образом:

$$U = -\frac{A}{x^2} + Be^{-\chi x}. \quad (5.22)$$

В данном выражении энергия отталкивания принята за положительную величину и откладывается по оси ординат вверх от начала координат.

Анализ приведенной на рисунке результирующей кривой $U = f(x)$ позволяет выделить на ней некоторые характерные участки. В области малых расстояний между частицами на кривой имеется глубокий минимум, который соответствует потенциальной яме. В области больших расстояний также может быть преобладание эффекта притяжения, что соответствует второй потенциальной яме.

В области средних расстояний на кривой имеется некий максимум, и если он расположен над осью абсцисс, как это имеет место на рис. 5.10, то появляется энергетический барьер сил отталкивания $\Delta U_{\text{Б}}$. Величина $\Delta U_{\text{Б}}$ зависит от свойств коллоидной системы и определяется коэффициентами A , B и χ .

Поскольку частицы дисперсной фазы находятся не при температуре абсолютного нуля, они обладают кинетической энергией $\sim kT$, за счет которой могут сближаться друг с другом на то или иное расстояние.

В зависимости от соотношений $\Delta U_{\text{Б}}$, $\Delta U_{\text{Я}}$ и kT при сближении частиц возможны следующие варианты их поведения.

1. $\Delta U_{\text{Б}} \gg kT$ и $\Delta U_{\text{Я}} \leq kT$. В этом варианте частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. Система *агрегативно устойчива*.

2. $\Delta U_{\text{Б}} \approx \Delta U_{\text{Я}} \leq kT$. В этом случае броуновское движение может сблизить частицы, которые в результате этого сближения попадают в первую (глубокую) потенциальную яму и в результате приходят в непосредственное соприкосновение. Происходит элементарный акт *коагуляции*. Коагуляция — процесс слипания частиц в дисперсных системах, ведущий к уменьшению числа частиц дисперсной фазы и к увеличению их массы. Теория броуновской коагуляции разработана М. Смолуховским.

3. $\Delta U_{\text{Я}} \gg kT$ и $\Delta U_{\text{Б}} \approx 5 \dots 10 kT$.

В этом случае имеет место дальнейшее взаимодействие двух частиц. Сближаясь в процессе броуновского движения на расстояние, соответствующее второй потенциальной яме, частицы не могут преодолеть барьер $\Delta U_{\text{Я}}$ и прибли-

зиться в плотную. Происходит структурирование системы (*образование геля*). При этом между частицами сохраняются прослойки дисперсной фазы.

Приведенные закономерности хорошо согласуются с поведением гидрофобных золей. Если частицы золя имеют высокий электрический потенциал и большую толщину диффузного слоя, то при перекрытии двойного электрического слоя двух частиц энергия электростатического отталкивания преобладает над энергией межмолекулярного притяжения. Возникает энергетический барьер ΔU_B , препятствующий слипанию частиц, поэтому сблизившиеся частицы вновь расходятся и удаляются друг от друга. Система является агрегативно устойчивой. Для осуществления перехода «золь-гель» необходимо сжать диффузные слои. Этого можно достичь путем добавления электролитов. При этом возможное расстояние сближения между частицами становится меньшим. Силы притяжения и отталкивания образуют потенциальную яму и происходит гелеобразование. При дальнейшем уменьшении диффузных слоев достигается условие малости расстояния между частицами, когда силы притяжения заведомо преобладают над силами отталкивания. В результате наблюдается коагуляция золя.

Рассмотренная схема осуществления процессов гелеобразования позволяет понять и причины потери агрегативной устойчивости системы при температурном воздействии. Все факторы, снижающие величину потенциального барьера ΔU_B (измеряемого в единицах kT), неизбежно понижают агрегативную устойчивость системы. Процессы старения, сопровождающиеся изменениями рассмотренных факторов, также влияют на процессы, происходящие в золь-гель системах.

Как отмечалось выше, для растворов, в которых существенна роль адсорбционно-соляватного фактора устойчивости, теория ДЛФО является приближенной. В этих случаях необходимо учитывать особенности адсорбции и средства ионов к растворителю.

Отметим также, что в золь-гель процессах можно управлять зарядностью частиц. Например, если для рассмотренного случая изменить концентрацию исходных компонентов (проводить реакцию взаимодействия AgNO_3 и KI в присутствии избытка AgNO_3), то на агрегатах труднорастворимого AgI будут избирательно адсорбироваться не ионы I^- , а ионы Ag^+ , и формула мицеллы будет иметь вид

$$\{m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3\}^{x+}x(\text{NO}_3)^-. \quad (5.23)$$

При получении золей могут быть использованы различные типы химических реакций (восстановления, окисления, двойного обмена, гидролиза); методы физической конденсации (путем замены растворителя или при пропускании паров какого-либо вещества в жидкости), а также электрические методы (метод Брандта — распыление металлов в вольтовой дуге под водой или в органической жидкости; метод Сведберга — распыление в высокочастотном разряде).

Эффективный способ получения золей из молекулярных пучков был разработан С. З. Рогинским и А. И. Шальниковым. Сущность метода заключается в совместном испарении в вакууме диспергируемого вещества и растворителя.

Смешанные пары конденсируются и замораживаются, после чего смесь размораживают и собирают в специальную емкость. Этим способом были получены труднодоступные золи многих веществ. Метод обеспечивает высокую чистоту получаемых золей.

Основная часть методов получения устойчивых золей решает задачу регулирования в жидкой фазе системы соотношения $M : X$ (где M — ион металла, X — анион), а именно понижения содержания в растворах анионов (или в целом электролитов). Иногда возникает необходимость и в удалении катионов. Большое разнообразие способов приготовления устойчивых золей связано с использованием различных физико-химических методов, которые тем или иным способом достигают поставленной цели.

Ионный обмен применяют чаще всего для поглощения как анионов, так и катионов (аниониты в ОН-форме, катиониты в Н-форме). Используют динамический и статический режимы процесса.

Диализ — один из первых физико-химических методов, исторически применяемых для получения золей. Сущность метода заключается в извлечении из раствора низкомолекулярных веществ чистым растворителем через полупроницаемую перегородку (мембрану), не пропускающую коллоидные частицы. Путем смены растворителя можно практически полностью удалить из коллоидного раствора примеси электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов. К недостаткам метода следует отнести большую длительность процесса.

Электродиализ отличается непрерывностью процесса и возможностью получать концентрационные, практически чистые золи оксидов Si, Al, Sb, Cr, Mn, Sn. Сущность электродиализа заключается в ускорении процесса переноса катионов и анионов через полупроницаемые мембраны под воздействием электрического поля.

Электролиз является эффективным способом получения некоторых золей (Sn, Ni, Zr и др.). Из водных растворов хлоридов металлов удаляют хлороводородную кислоту путем разложения ее на хлор и водород, что, разумеется, вносит свои технологические сложности ввиду бесполезности этих продуктов для человеческих организмов.

Экстракция также может применяться для удаления электролитов из водных фаз (TiCl_4 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и др.), что приводит к образованию золей.

Кроме того, для приготовления золей могут применяться методы *диспергации* и *пептизации*. При диспергации вначале получают осадок малорастворимого соединения, а затем его измельчают механическими методами. Метод пептизации заключается в дезагрегации частиц. Различают три способа пептизации:

- 1) адсорбционная пептизация;
- 2) диссолюционная (или химическая) пептизация;
- 3) промывание осадка растворителем (дисперсионной средой). Процесс пептизации успешно протекает, если осадок не испытал рекристаллизации или старения.

Как отмечалось выше, при образовании геля первичные частицы формируют пространственную сетку, в которой иммобилизована жидкая фаза. Дру-

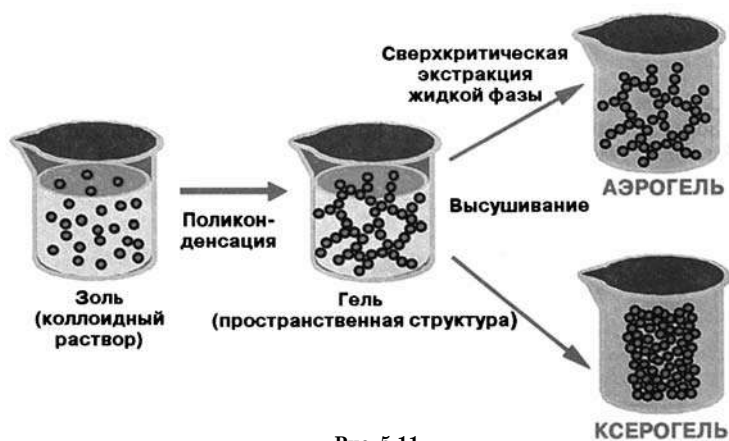


Рис. 5.11
Схема золь-гель процесса

гими словами, гель представляет собой многофазную систему (как минимум двухфазную), построенную из частиц очень малых размеров. Такая система имеет большую поверхность раздела фаз, избыток энергии Гиббса и вследствие этого термодинамически неустойчива. Склонность гелей к упорядочению проявляется уже в процессе их старения, как это показано на рис. 5.11 [10].

При старении продолжается поликонденсация непосредственно в сетке геля (пока сохраняются группы $M-OH$), проявляется *синерезис* (самопроизвольное уменьшение объема сетки, сопровождающееся отделением жидкости из пор), наступает огрубление пространственной сетки за счет процессов растворения и переосаждения вещества, из которого состоят первичные частицы разных размеров. Это связано с процессом образования дополнительных связей между частицами внутри звеньев сетки, а также между соседними цепями. Результаты старения существенно проявляются на стадии сушки.

Сушка — важная операция золь-гель технологии. Она вызывает глубокие изменения в геле и сопровождается большой усадкой, повышением плотности упаковки первичных частиц, уменьшением зазоров между ними и понижением удельной поверхности материалов. При сушке происходит испарение жидкости из капилляров. Под действием капиллярных сил происходит сжатие геля и при этом возможно возникновение механических напряжений, которые могут приводить не только к деформации, но и к разрушению геле-сфер.

Капиллярные силы влияют также на пористость формирующегося при сушке материала. Чтобы уменьшить перепад давления в капиллярах, в жидкую фазу геля вводят поверхностно-активные вещества или используют растворы веществ с низким значениями коэффициента поверхностного натяжения.

Особый эффект достигается, когда жидкость из пор геля удаляется в паровую фазу в сверхкритических условиях при практически нулевом значении поверхностного натяжения. При этом гель не дает усадки и переходит в аэрогель, объем пор в котором может достигать 98%.

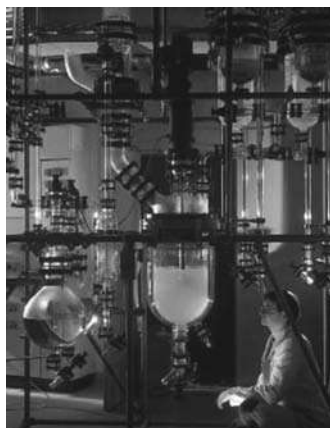


Рис. 5.12
Установка золь-гель синтеза

В настоящее время золь-гель технологии неорганических материалов интенсивно развиваются. С их помощью получены новые виды тонкой керамики, тонкие пленки с уникальными физическими свойствами, оптические среды, неорганические композиты, нанокompозиты. Очень большая часть научных разработок посвящена золь-гель технологиям оксидных материалов, что связано с исключительной ролью этих материалов в полупроводниковой газочувствительной сенсорике, катализе, волоконной оптике и радиотехнической керамике. Можно смело сказать, что золь-гель технологии заняли прочную нишу в нанотехнологии. Об этом можно судить и по громадному числу различных научных трудов самого разного уровня. Однако существует мнение, что адгезия получаемых золь-гель методом пленок и структур к подложке оставляет желать лучшего. Фотография современной золь-гель установки, разработанной в ЕС, приведена на рис. 5.12.

5.5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Применение электрохимических методов в нанотехнологии, с одной стороны, очень заманчиво, а с другой — требует преодоления больших трудностей. Заманчивость применения состоит в том, что в электрохимии рабочей средой является электролит — раствор или расплав, содержащий положительные и отрицательные ионы, который можно рассматривать как своего рода электрохимическую плазму, в которую легко можно вводить различные примеси и выводить их, управлять процессами и их скоростями и производить над этой электрохимической плазмой различные действия. Трудности являются продолжением достоинств, поскольку необходимо содержать эту плазму в исключительной чистоте и строго отслеживать все параметры процесса.

Электрохимический процесс является разновидностью гетерогенного процесса, так как он протекает на границе двух фаз: металл — раствор электролита. Основное различие между химическими и электрохимическими реакциями состоит в том, что в акте электрохимического взаимодействия непосредственный контакт между реагирующими частицами, имеющий место в химической реакции, заменен на контакт участников реакции с электродами, в результате чего происходит обмен ионами между электродом и раствором электролита. Электрохимическая реакция проводится в электролитической ячейке, состоящей из раствора электролита (ионный проводник), в который погружены два электрода (электронные проводники). Электрод, присоединенный к положительному полюсу источника напряжения (тока), называется анодом, к отрицательному полюсу — катодом.

Электролитическая ячейка — это устройство, позволяющее провести окислительно-восстановительную реакцию с увеличением энергии Гиббса (несамостоятельный процесс) за счет электрической работы, полученной от внешнего источника напряжения, причем процесс передачи электронов от восстано-

вителя к окислителю пространственно разделен: на аноде восстановитель отдает электроны и окисляется; на катоде окислитель получает электроны и восстанавливается. Это позволяет превратить большую часть химической энергии в электрическую. Электронные явления на поверхности электродов сопровождаются процессами массопереноса в объеме раствора с возможным растворением или осаждением материала электродов.

Протекание обратимой окислительно-восстановительной реакции на металлических электродах порождает между ними электродвижущую силу (ЭДС), вызывающую ток во внешней электрической цепи (процессы в гальванических элементах), и наоборот, протекание через раствор тока от внешнего источника сопровождается химическими превращениями веществ на электродах (процессы электролиза). Соответственно этому электрохимические системы применяют на практике в двух вариантах: а) в виде гальванического элемента для создания химических источников тока; б) в виде электролитической ячейки для осаждения или удаления вещества в процессе электролиза.

В качестве реагентов электрохимической реакции могут быть ионы (простые и комплексные) и молекулы органических и неорганических соединений в водных и неводных растворах, а также металлы (чистые и сплавы) и малорастворимые соединения (оксиды, сульфиды и др.). В электрохимических реакциях скорость процесса определяется силой тока, протекающей через электрод, и ей пропорциональна, поэтому плотность тока в электродных реакциях служит мерой скорости протекающих на них процессов. В электролите также могут добавляться ингредиенты, изменяющие характер протекающих процессов, такие как поверхностно-активные вещества, замедлители реакций и прочее.

Электрохимический процесс состоит из нескольких стадий. Кроме собственно электрохимической реакции в электрохимическом процессе, как и в любом другом гетерогенном процессе, нужно учитывать стадию доставки вещества к поверхности электрода и отвода продукта реакции от поверхности электрода (если он не выделяется на поверхности электрода в виде твердого осадка). Кроме конвенции и диффузии доставка заряженных частиц (ионов) в растворе к поверхности электрода связана также с миграцией, которая характерна только для электрохимических реакций с участием заряженных частиц. Миграция — это движение ионов в электрическом поле, возникающем в растворе при наложении на электролитическую ячейку напряжения от внешнего источника тока. Если в катодном процессе участвует катион, то под влиянием миграции скорость его движения и доставки к электроду увеличивается, если анион — уменьшается. В анодном процессе соотношения обратные: скорость катиона уменьшается, аниона — увеличивается. Кроме стадий собственно электрохимической реакции и доставки (отвода) электроактивного вещества к поверхности электрода электродный процесс может быть осложнен другими дополнительными контролирующими стадиями.

Электродный процесс осложняется, если в растворе присутствуют поверхностно-активные вещества, которые, адсорбируясь на поверхности электрода, образуют адсорбционную пленку. Электродный процесс на твердых электродах

может осложняться рядом дополнительных процессов. При выделении металлов на твердом электроде лимитирующей стадией может быть кристаллизация металла, связанная с построением кристаллической решетки на поверхности электрода. При анодном процессе растворения электрода может возникнуть его пассивация. При достижении определенного потенциала скорость растворения электрода резко уменьшается. Пассивация объясняется тем, что на поверхности электрода образуется плотная адсорбционная или фазовая пленки, например пленка оксида металла.

Электрохимические методы осуществляются в электрохимических системах, содержащих внешний источник ЭДС или тока, электрическое поле которого приложено к твердотельным электродам (проводникам первого рода) через пространство, заполненное раствором электролита (проводником второго рода), при помощи металлических проводников, соединяющих положительный и отрицательный полюсы внешнего источника с электродами (анодом и катодом соответственно). В процессе электролиза электрическая энергия расходуется на нагрев системы, перенос вещества электрическим полем и на повышение химической энергии веществ, образующихся вследствие пространственно разделенных катодных восстановительных и анодных окислительных реакций. Особое значение имеет строение двойного электрического слоя на границах «электрод–электролит», для которого характерным является изменение распределения потенциала в плотной части, прилегающей к поверхности электрода, и диффузной в зависимости от вида адсорбции, температуры и состава электролита. Направление развития электродного процесса в каждом конкретном случае определяется многими факторами: химическим составом и структурой материала электрода, величиной нормального электродного потенциала в данном электролите, величиной потенциала электрохимической поляризации (отклонение потенциала от равновесного при протекании внешнего тока), направлением тока через границу «электрод–электролит», температурой и др. При этом на катоде легче восстанавливаются молекулы, атомы и ионы с наиболее высоким в данных условиях потенциалом.

При практическом осуществлении электрохимических методов контролируются такие параметры процесса, как плотность тока (обычно измеряют полный ток через электролитическую ячейку), напряжение на клеммах электродов, потенциал рабочего электрода относительно стандартного электрода сравнения, кислотность электролита (рН раствора), температура электролита, длительность процесса. Рецептуры составов электролитов для различных групп процессов чрезвычайно разнообразны. В качестве основных растворителей применяются как вода, так и неводные растворители с высокой диэлектрической проницаемостью. Конкретные требования к свойствам растворителей (вязкость, температура испарения, химическая активность по отношению к другим компонентам и др.) зависят от вида процесса (удаление, нанесение и т. п.). Назначение основных компонентов состоит в поставке молекул, атомов и ионов для протекания требуемой электрохимической реакции. Вспомогательные компоненты обеспечивают электропроводность электролита (при слабой диссоциации основных компонентов), способствуют повышению скорости основ-

ных и уменьшению скорости побочных реакций, изменяют химический состав и структуру удаляемой и наносимой фаз и т. п.

Зависимость скорости электрохимических реакций как от потенциала электрода, так и от большого количества вышеперечисленных параметров делает этот многофакторный метод исключительно привлекательным для нанотехнологии в плане получения как наноразмерных пленок переменного состава, так и различных нанообъектов, а электрохимические методы весьма мобильными, гибкими и технологичными, так как, изменяя потенциал и другие параметры, можно управлять ходом технологического процесса. На условия протекания электрохимического процесса в основном влияют геометрические факторы (форма и размер электродов, их расположение друг относительно друга и стенок электролизера) и электрохимические факторы (изменение катодного потенциала при различной плотности тока, электропроводимость, зависимость выхода по току от плотности тока, состав, плотность, вязкость и температура электролита и т. п.). Надо учитывать также природу покрываемого металла, состояние поверхности, неоднородность материала по составу и структуре, особенно в нанотехнологии, характер предварительно проводившихся с ним операций и пр.

В результате электрохимических реакций на границе «электрод–раствор» может происходить:

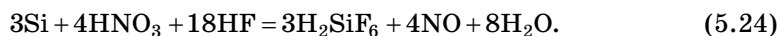
- 1) удаление исходного вещества в раствор (анодное растворение);
- 2) нанесение нового вещества: а) без химического взаимодействия с веществом электрода (катодное осаждение); б) с участием исходного вещества (анодное окисление);
- 3) внедрение частиц вещества из электролита в материал электрода (электрохимическое легирование);
- 4) выделение газовой фазы без изменения вещества электродов.

Существенным преимуществом электрохимических методов является их универсальность, позволяющая осуществлять интеграцию процессов нанесения и удаления. Электрохимические процессы могут протекать с изменением геометрических размеров электродов — послойно, локально и селективно, а процессы внедрения и выделения газовой фазы — без изменения исходной геометрии. Со структурных позиций электрод и нарастающая новая фаза могут быть моно-, поликристаллическими и аморфными. В случае моно- и поликристаллических электродов возможны локально-анизотропные и локально-селективные процессы их электрохимического травления (удаления). С химической позиции электрод и нарастающая фаза бывают металлами, диэлектриками и полупроводниками. Внешнее электрическое поле, прикладываемое к электродам, может быть стационарным (не изменяющимся) и нестационарным (изменяющимся сложным образом) во времени.

В электрохимических (электродных) процессах различают обратимые, квазиобратимые и необратимые процессы. Обратимыми называют процессы, в которых скорость электродного процесса очень быстрая. При более медленной электродной реакции процесс называется квазиобратимым. При еще более медленной электродной реакции, когда ее можно рассматривать как практически одностороннюю, мы имеем дело с необратимым электродным процессом. При

квазиобратимом и необратимом электродных процессах доставка вещества к электроду (или от него), как правило, также тормозит электродный процесс, что приводит к изменению концентрации реагентов в растворе вблизи поверхности электрода.

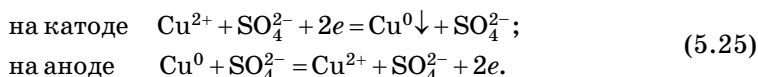
В микротехнологии электрохимические процессы нашли применение при очистке поверхности подложек. В производстве СБИС пластины и подложки соприкасаются с различными средами, и полностью защитить их от адсорбции различного рода примесей невозможно, так же как и на долгое время получить идеально чистую поверхность без посторонних примесей. В соответствии с электрохимической теорией взаимодействие между полупроводником и травителем обусловлено тем, что на поверхности пластины при погружении ее в травитель существуют анодные и катодные микроучастки, между которыми возникают локальные токи. На анодных участках происходит окисление кремния с последующим растворением оксида и образованием кремний-фтористоводородной кислоты, на катодах происходит восстановление окислителя (азотной кислоты). В процессе травления микроаноды и микрокатоды непрерывно меняются местами. Результирующее уравнение реакции при этом имеет вид



Поскольку энергия активации химической реакции зависит от неоднородности поверхности, скорость травления чувствительна к состоянию поверхности. Так как различные кристаллографические поверхности структуры кремния имеют различное значение энергии активации химической реакции, скорость травления зависит от ориентации пластин, а также от температуры. Электрохимическое травление основано на химических превращениях, которые происходят при электролизе. Для этого полупроводниковую пластину (анод) и металлический электрод (катод) помещают в электролит, через который пропускают электрический ток. Процесс является окислительно-восстановительной реакцией, состоящей из анодного окисления (растворения) и катодного восстановления. Кинетика анодного растворения определяется концентрацией дырок, генерируемых на поверхности полупроводниковой пластины. При этом одновременно может происходить электрохимическая полировка пластины.

В технологии микро- и нанoeлектроники для получения пленочных покрытий вместе с вакуумными методами применяют электрохимическое осаждение и анодное окисление. В основу метода положены реакции, протекающие в водных растворах солей металлов в условиях приложенного электрического поля. В результате взаимодействия продуктов реакции с подложкой образуется пленка. При электроосаждении меди из раствора медного купороса в качестве анода используется медная пластина. С приложением к электродам разности потенциалов происходит разложение электролита на ионы. Под действием электрического тока, протекающего через раствор, находящиеся в растворе ионы металла, двигаясь к аноду, захватывают на нем электроны и, осаждаясь, превращаются в нейтральные атомы. Под действием тока ионы меди, достигая катода, отбирают два электрона, образуя нейтральные атомы, а на

аноде атом меди отдает два электрона и переходит в раствор в виде положительного иона. Процесс описывается следующими уравнениями:



Осаждение атомов металла начинается на дефектах структуры подложки, после этого они перемещаются вдоль поверхности к изломам, образуя пленку. Таким образом, пленка развивается островками, которые разрастаются во всех направлениях, пока не сольются. Если вблизи зародыша концентрация электролита понижена (что имеет место в большинстве случаев), то условия благоприятны для роста пленки по нормали к поверхности.

Композитные электрохимические покрытия (КЭП) представляют собой осадки металла, содержащие включения большого числа наноразмерных инертных частиц второй фазы. В зависимости от назначения КЭП в качестве второй фазы используют различные вещества и соединения. Комбинированные покрытия позволяют улучшать поверхностные свойства изделий путем совмещения свойств электрохимических покрытий со свойствами других материалов. Порошки второй фазы, чаще всего размером 0,1–1 мкм и менее, вводятся в электролит для электроосаждения металла и поддерживаются там во взвешенном состоянии.

Механизм электроосаждения металла в присутствии второй фазы заключается в том, что при перемешивании электролита и за счет электрофоретических явлений частицы второй фазы попадают на катод, налипают на него или задерживаются за счет электростатического притяжения. Частицы зарастают осаждающимся металлом и закрепляются в покрытии. Получаемые КЭП содержат до 10% второй фазы. Для придания изделиям защитных и специальных свойств часто используют многослойные покрытия из различных металлов либо из слоев одного металла, но с различными физико-механическими и антикоррозионными свойствами.

Электрохимическая технология позволяет выращивать и нанокристаллические пленки. Сложность процесса электрокристаллизации связана как с неоднородностью кристаллической поверхности, так и с образованием новой фазы. При образовании твердой фазы возникает кристаллизационное перенапряжение, причиной которого является замедленность вхождения атомов в упорядоченную структуру кристаллической решетки твердого металлического тела. Перенапряжение кристаллизации проявляется в чистом виде только тогда, когда все другие стадии, кроме кристаллизации, а именно стадия перехода, диффузия и химические реакции в электролите при протекании тока, находятся в условиях, очень близких к термодинамическому равновесию. В случае, если электроосаждение происходит на идеально гладкой поверхности, кристаллизационное перенапряжение связано с образованием зародышей. Кристаллические зародыши металла состоят из небольшого числа атомов, расположенных в одной плоскости (двухмерные зародыши) либо наслоенных друг на друга (трехмерные зародыши). Количественная теория образования и тех и других зародышей в процессе электрокристаллизации металлов основана на представлениях о механизме возникновения новой фазы из паровой фазы или

пересыщенного раствора. С увеличением перенапряжения уменьшается размер зародышей и увеличивается скорость их образования, что приводит к получению мелкокристаллической структуры осадков.

Если рост граней кристалла при электроосаждении происходит за счет образования двухмерных зародышей на металле, ионы которого разряжаются, то необходимо определенное минимальное скопление частиц на поверхности осаждения. Для описания свойств такой системы вводится понятие краевого натяжения ρ , которое является аналогом поверхностной работы, критический радиус зародыша связан с величиной пересыщения формулой Томпсона, которая имеет вид

$$RT \ln \left(\frac{C^*}{C_s} \right) = \frac{\rho S_m}{\tau}, \quad (5.26)$$

где C^* и C_s — концентрации пересыщенного и насыщенного электролита; ρ — его плотность; S_m — площадь, занимаемая молекул вещества, распределенного в виде монослоя.

При изучении роста монокристаллов было обнаружено, что процесс электрокристаллизации может протекать без образования новых зародышей, если на поверхности растущего кристалла имеются дефекты кристаллической решетки и идеальная упаковка нарушена вакансиями и адсорбированными атомами. Края неукомплектованных плоскостей образуют ступени (изломы). Присоединение новой частицы к ступени не ведет к ее исчезновению, поэтому изломы иногда называют активными местами роста, так как здесь происходит присоединение большинства частиц, встраивающихся в кристаллическую решетку.

Значения кристаллизационного перенапряжения невелики и зависят от природы металла и состояния поверхности. Для многих металлов (Zn, Pb, Ag и др.), имеющих сравнительно высокие токи обмена, кристаллизационное перенапряжение составляет всего лишь несколько милливольт. Одним из важных в теории электрокристаллизации является вопрос о месте разряда ионов металла. Непосредственно восстановление гидратированных ионов металла до атомов в местах роста зародышей статистически маловероятно. Можно предположить, что ионы металла восстанавливаются в любом месте поверхности до адсорбированных атомов, которые потом по поверхности металла диффундируют к месту роста. Согласно другой концепции, ей противоположной, энергия активации перехода из гидратированного иона в растворе в незаряженный атом слишком велика и перенос не может осуществляться с заметной скоростью. В связи с этим переносимая по поверхности частица является не адсорбированным атомом (адатомом), а адсорбированным ионом (адионом). Миграция адиона по поверхности будет сопровождаться постоянным уменьшением гидратной оболочки и увеличением числа координационных связей с атомами металла.

Электрокристаллизация часто сопровождается образованием осадков с предпочтительной ориентацией кристаллов (текстурой). При образовании текстуры в расположении отдельных кристаллов наблюдается некоторая упорядоченность. Кристаллографические направления кристаллов становятся па-

параллельными какому-то общему направлению, называемому осью текстуры. В поликристаллическом осадке может одновременно осуществляться несколько различных кристаллографических направлений. Чем больше кристаллов, имеющих данное направление роста, по отношению к общему числу кристаллов, тем выше степень ориентации или степень совершенства текстуры. Иногда структура растущего осадка повторяет структуру металла основы. Такое явление называется эпитаксиальным ростом.

В практических условиях процесс электроосаждения нанокристаллических осадков довольно сложный. После формирования сплошного слоя осадка дальнейший его рост можно рассматривать как осаждение на подложке из того же металла. Принято различать четыре типа поликристаллических осадков: 1) крупнокристаллические осадки, ориентированные по отношению к основе и воспроизводящие ее структуру; 2) мелкокристаллические неориентированные осадки, состоящие из беспорядочно расположенных нанокристаллов; 3) мелкокристаллические осадки столбчатой структуры, предпочтительно ориентированные в направлении электрического поля; 4) изолированные кристаллы, ориентированные в направлении электрического поля (дендриты, порошки).

Обратимся теперь непосредственно к наноэлектрохимии и попытаемся определить границы этой обширной исследовательской области. В научной литературе эту область иногда разделяют на «аналитическую наноэлектрохимию» (включающую всю совокупность исследований адсорбции и структуры поверхности при помощи наноскопических техник) и «электрохимическую нанотехнологию» (включающую процессы локального формирования наноразмерных объектов вблизи зондов в конфигурации зондовых микроскопов). Довольно много явлений, сопровождающих такие процессы, ничем не отличаются от аналогичных при формировании нанообъектов в обычных электрохимических системах, а начальные стадии любых процессов электрокристаллизации и растворения металлов можно формально рассматривать как «нелокальные нанотехнологии». Среди последних можно отметить новые приемы электрохимического диспергирования в различных матрицах, обеспечивающие одновременную стабилизацию единичных наноразмерных частиц и их ансамблей (иногда этот прием называют темплатным осаждением).

При разработке контролируемых методов формирования единичных наночастиц активно используются нуклеационные подходы, развитые в работах по электрокристаллизации, а также явления самоорганизации. В этих исследованиях важную роль играют зондовые методы, однако в них нередко возникают специфические проблемы, связанные с искажением изображений частиц (при их соизмеримости с радиусом кривизны острия зонда) и взаимодействиями зонд-частица. Поэтому лишь немногие полученные материалы можно считать «хорошо охарактеризованными». Тем не менее значение этих работ трудно переоценить — они призваны послужить мостом между исследованиями монокристаллических и реальных электродов, позволяющим последовательно наблюдать изменения электрокаталитической активности по мере усложнения структурной иерархии материалов.

Окончательное выделение наноэлектрохимии в отдельную область может быть вполне оправдано распознаванием на наноуровне новых явлений, не про-

являвшихся (или не замеченных) ранее. На сегодня, пожалуй, можно назвать несколько таких явлений, возникающих именно в конфигурации зондовых микроскопов. Во-первых, это «интерференция» ионных двойных слоев при подводе зонда к поверхности на расстояние, значительно меньшее дебаевской длины. Возможно, в данном случае имеется в виду аналогия с неравновесным ионным двойным слоем, рассмотренным более полувека назад В. Г. Левичем. Во-вторых, это специфическое и не понятое пока механоэлектрохимическое явление, вызывающее настолько прочное сцепление зонда и поверхности при кратковременном контакте, что после отвода зонда на поверхности остается значительная часть атомов острия. Наконец, наблюдались явления локального осаждения фазы в условиях, при которых формально это невозможно термодинамически. Еще одним предметом наноэлектрохимии являются процессы с участием малых металлических частиц, диспергированных в растворе. Специфика этих процессов не была вполне осознана ранее, несмотря на активные исследования суспензионных электродов (возможно, потому, что не достигалась столь высокая степень диспергирования). Предполагается, что заряджение малых частиц носит дискретный характер и сопровождается кулоновской блокадой. Аналогичные явления можно, по-видимому, реализовать в конфигурации сканирующего туннельного микроскопа при определенных способах модификации зондов. В более широком толковании к обсуждаемому направлению можно отнести также супрамолекулярную электрохимию (в принципе, малые частицы металлов в растворе можно рассматривать как своего рода супрамолекулы).

Решение ряда фундаментальных наноэлектрохимических задач в настоящее время уже может быть дано на основе квантово-химических подходов. Это относится к ситуациям, в которых наноэлектрохимические отклики реальных систем обусловлены только индивидуальными свойствами единичных фрагментов, например отдельных металлических кластеров, размер которых допускает расчеты высокого уровня. Таким образом может быть решена, например, задача о взаимодействии кластер-подложка. Начаты также работы по квантово-химическому моделированию зазоров СТМ, в которых зонд пока еще имитируется единичным атомом. Развитие наноэлектрохимии стимулируется ее многочисленными приложениями, в первую очередь в электрокатализе [11].

Зондовые технологии в настоящее время являются единственными, реально существующими технологиями, позволяющими напрямую оперировать с нанообъектами, включая атомы. СТМ-исследования в водной среде и в растворах электролитов, несмотря на дополнительные сложности, обладают существенным преимуществом, а именно: свойства поверхности образца и острия иглы микроскопа, контактирующие с раствором электролита, можно изменять посредством электрохимических реакций. Управляя электродными потенциалами, можно достаточно просто освобождать исследуемую поверхность от мешающих адсорбционных, хемосорбционных или фазовых слоев и формировать на ней или на поверхности иглы микроскопа требуемое поверхностное состояние. Так появился метод электрохимической сканирующей туннельной микроскопии (ЭСТМ), который по экспериментальным возможностям управления свойствами поверхности приближается к вакуумному варианту, не требуя столь громоздкого и дорогостоящего оборудования. Основные отличия ме-

тогда ЭСТМ от СТМ — необходимость изолирования от контакта с электролитом иглы, на которой обнажен только самый кончик ее острия, сопряжение с микроскопом потенциостата, регулирующего электродный потенциал образца, и наличие специальной ячейки, в которой кроме образца крепятся электроды сравнения и вспомогательный. Когда игла электрохимического сканирующего туннельного микроскопа находится в растворе, на ее поверхности могут протекать электрохимические процессы, зависящие от среды и потенциала иглы и регистрируемые как фарадеевский ток.

Требуется тщательная изоляция иглы от среды, на что обратили внимание уже первые исследователи. Исследователи-пионеры покрывали исследуемые поверхности эпоксидным лаком и даже лаком для ногтей. Иглы в СТМ- и ЭСТМ-приборах — наиболее «деликатная», быстро изнашивающаяся и исключительно часто ломающаяся деталь, их изготавливают, как правило, сами экспериментаторы или покупают у фирм-производителей, что настолько же дороже, насколько и качественнее. Имеется достаточно обширная информация по технике изготовления игл для ЭСТМ и их изоляции. Одним из широко используемых материалов для изготовления игл для сканирующих туннельных микроскопов является вольфрамовая проволока. Она хорошо затачивается при анодном травлении в растворах щелочей. Однако для многих измерений, особенно в варианте электрохимической сканирующей туннельной микроскопии, когда исследуемый образец и острие иглы находятся в растворе электролита, применение вольфрама не всегда целесообразно из-за его коррозионных свойств. Поэтому в ряде случаев в качестве материала иглы используют платину или, что предпочтительнее, ее сплавы с иридием (содержание до 30% Ir), а также из сплава Pt-10% Rh [12].

В настоящее время основным производителем нанотехнологического оборудования зондового направления в России является компания NT-MDT.

Новая электрохимическая ячейка, разработанная этим концерном для проведения электрохимических исследований, в сочетании с различными измерительными головками позволяет проводить электрохимические (ЭХ) измерения по 4-электродной либо по 3-электродной схеме.

Конструкция ячейки позволяет использовать электроды произвольной формы, приспособляя их под различные исследовательские задачи. Программное обеспечение дает пользователю удобный интерфейс для проведения электрохимических экспериментов, экспресс-анализа полученных данных и их обработки. Оригинальный универсальный программатор предоставляет практически неограниченные возможности для проведения автоматизированных электрохимических исследований. Фотография электрохимической ячейки приведена на рис. 5.13, а базового блока прибора Интегра — на рис. 5.14.

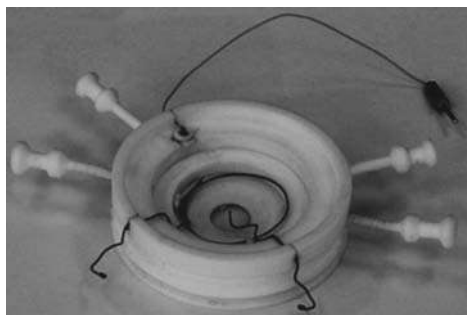


Рис. 5.13
Электрохимическая ячейка зондового микроскопа компании NT-MDT



Рис. 5.14
Базовый блок Интегра

5.6 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЛАЗМА. ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Жидкие электролиты — водные растворы, или расплавы, солей, кислот и оснований — знакомы многим, в том числе из школьной программы. Они работают в аккумуляторах и «сухих» батарейках, применяются для получения и очистки металлов, щелочей, органических соединений, для никелирования и анодирования. Однако существует еще один класс подобных веществ — так называемые твердые электролиты. История их изучения коротка, широкое применение только начинается.

Твердые электролиты связывают в основном с надеждой создать легкий и емкий аккумулятор для электромобиля. Сегодня аккумулятор массой 50–60 кг способен запасти гораздо меньше энергии, чем ее содержится в бензобаке. Источник тока на твердом электролите, над созданием которого работают ведущие компании мира, по удельной энергоемкости обещает сравняться с топливом. Спектр применения твердых электролитов очень широк. На их основе можно делать «вечные» печи и источники света, анализаторы газов, устройства для получения чистого кислорода, генераторы электричества и многое другое. Будущее твердых электролитов представляется весьма многообещающим, поэтому их следует знать и изучать.

Пока известны два основных типа твердых электролитов: 1) твердые оксидные электролиты, как наиболее известные и простые по химическому строению; 2) твердополимерные электролиты, представляющие большой интерес и являющиеся новым словом в технике, основанной на твердых электролитах. В конце прошлого века немецкий исследователь Вальтер Нернст, много сделавший для развития электрохимии, использовал в осветительных лампах спрессованную смесь оксидов циркония и кальция. Электрический ток, проходя через стержень из этой «массы Нернста», нагревал его до белого каления. Так нашел свое первое практическое применение твердый электролит. Если в жидкий электролит погрузить два электрода и приложить напряжение, то в электролите возникнет ток, направленное движение ионов. Возможен и обратный процесс: если погрузить в жидкий электролит два электрода из определенным образом подобранных металлов, то на одном из них в результате химических реакций появится избыток электронов, а на другом — недостаток. Между электродами будет действовать электродвижущая сила, и, значит, вся система «электроды–электролит» превратится в химический генератор электрического тока. Так работал первый химический источник тока — гальванический элемент из медной и цинковой пластин, погруженных в раствор поваренной соли или серной кислоты. Так работают все нынешние гальванические элементы, батарейки и аккумуляторы. В принципе то же самое происходит в химических электрогенераторах с твердыми электролитами.

Разновидностей твердых электролитов известно великое множество — это оксиды, соли, кислоты и даже полимеры. В твердых растворах оксидов металлов разной валентности ток создается отрицательными ионами (анионами) кислорода. Большинство этих твердых растворов — ионные кристаллы: в узлах кристаллической решетки находятся не нейтральные атомы, а заряженные ионы. Они образуют две подрешетки — катионную и анионную. Ионы

совершают колебательные движения, но перемещаться по кристаллу, как в жидкости, не могут. Ситуация меняется, если в матрицу основного вещества ввести другое, похожее соединение, в котором анионов меньше, а катионов — столько же. Тогда катионная решетка этого твердого раствора остается прежней, а в анионной появляются свободные места — вакансии. Эти вакансии в отрицательно заряженной решетке можно рассматривать как положительные заряды. Под действием внешнего напряжения в них начнут переходить анионы с достаточно большой энергией, а вакансии начнут двигаться в противоположном направлении — к катоду. Возникнет электрический ток, обусловленный движением ионов только одного сорта. Это одна из особенностей твердых электролитов.

Ионная проводимость тем выше, чем больше в кристалле вакансий. Однако с ростом их количества уменьшается подвижность анионов, причем довольно быстро, поэтому проводимость как функция концентрации сначала достигает максимума, а потом начинает падать. Для твердых оксидных электролитов на основе ZrO_2 , например, максимум электропроводности соответствует концентрации катионов 10–15%.

Анионы с достаточной кинетической энергией есть всегда, но при комнатной температуре их очень мало, и твердые оксидные электролиты ведут себя как хороший изолятор. По мере нагрева подвижность анионов увеличивается очень быстро, и при 150°C проводимость электролитов становится уже вполне ощутимой. Однако основная их рабочая температура лежит между 700 и 1000°C, в связи с чем они и названы высокотемпературными электролитами. Твердые электролиты всегда находятся в атмосфере определенных газов, состав которой меняет их свойства. Чтобы понять, в чем тут дело, вспомним, что такое динамическое равновесие. В жидкости, например, всегда есть «быстрые» молекулы, которые с ее поверхности переходят в пар. Но и из пара молекулы возвращаются в жидкость — между ними происходит непрерывный обмен молекулами. Пар находится в равновесии с жидкостью, и чтобы подчеркнуть, что оно сопряжено с движением на молекулярном уровне, его называют динамическим.

Характер обмена между твердым телом и газом сложнее. Ион кислорода в поверхностном слое превращается в нейтральный атом. Два атома соединяются в молекулу кислорода, которая отрывается от поверхности и переходит в газ. Возвращение кислорода из газа в твердое тело происходит в обратном порядке. Обе эти реакции идут одновременно: между электролитом и газом, содержащим определенное количество кислорода, существует динамическое равновесие. Оно нарушается, когда концентрация кислорода в газе меняется. Твердый электролит в виде смеси оксидов циркония и кальция проводит ток только при высоких температурах.

Поэтому лампы Нернста включали, предварительно сильно прогрев их стержень. И появление в 1905 г. лампы «немедленного действия» с вольфрамовой нитью предопределило ее абсолютный успех. Однако известно, что кое-где и сегодня можно встретить странный электрический фонарь, который нужно поджигать спичкой. Это, судя по всему, лампы Нернста, дожившие до наших дней: твердые растворы на основе диоксида циркония — исключительно стойкие вещества, они могут работать на воздухе десятилетиями, не окисляясь.

Главное предназначение твердых оксидных электролитов виделось в создании топливных элементов — химических источников тока, в которых энергия газа непосредственно превращается в электрическую. Топливные элементы — близкие родственники гальванических элементов. Но гальванические элементы служат, пока в их электролите и электродах есть активные вещества, а топливные элементы могут работать сколь угодно долго, пока к ним подводится горючее.

Систематические исследования твердых оксидных электролитов начались в Германии в начале 1950-х гг., а с конца 1950-х — развернулись в СССР, США и Канаде. В нашей стране эти работы с самого начала вел Институт химии Уральского филиала АН СССР (Свердловск, ныне Екатеринбург), и школа высокотемпературной электрохимии твердых электролитов, созданная на Урале, стала уникальной по широте охвата проблемы и глубине ее изучения.

Конструкций, в основе которых лежат твердые оксидные электролиты, запатентовано очень много, но принцип их действия одинаков и довольно прост. Это пробирка с парой электродов на стенке, снаружи и внутри. Она помещена в нагреватель; внутрь пробирки и в пространство, ее окружающее, можно подводить газ. Если стержень из твердого электролита с электродами на торцах нагрет неравномерно, он начнет терять кислород и между электродами возникнет разность потенциалов.

По величине разности потенциалов можно определить, например, состав выхлопных газов автомобильного двигателя. В странах, где требования к чистоте выхлопных газов очень строги, такие датчики выпускаются миллионами. На основе твердых оксидных электролитов можно создавать разные электрохимические устройства и, в частности, топливные элементы. Внутрь пробирки подается водород H_2 или угарный газ CO , во внешнее пространство — воздух. На внутреннем электроде газы окисляются, образуя либо воду, либо углекислый газ. Между электродами возникает разность потенциалов.

Перспективными устройствами на основе твердых электролитов являются электролизеры. К внешнему электроду — катоду — подводят водяной пар или углекислый газ. На катоде будет происходить разложение пара или углекислого газа, а на аноде — в обоих случаях выделяется кислород. Уникальная способность этого высокотемпературного электролизера одновременно разлагать водяной пар и углекислый газ позволяет создать систему автономного жизнеобеспечения, скажем, на космических объектах.

Интересной перспективой считается создание и применение топливных элементов. Если к внешним стенкам пробирки подавать водород, а внутрь ее — кислород, то между электродами возникнет напряжение около вольта, по соединяющей их цепи потечет ток и на электродах пойдут реакции, обратные тем, что проходят в электролизере. Внешний электрод станет анодом, внутренний — катодом, а устройство превратится в источник тока — твердооксидный топливный элемент. Одно и то же устройство может служить и топливным элементом, и электролизером, позволяя аккумулировать электрическую энергию. В период низкого ее потребления невостребованная мощность электростанций используется для получения водорода. В пике потребления электролизер начинает работать как топливный элемент, производя электричество из водорода. Топливом в элементе может быть и угарный газ. В него нетрудно превратить уголь, нефть, различные газы и спирты.

Топливный элемент может послужить основой для создания электрохимического генератора, способного существенно изменить концепцию снабжения жилища энергией. Наиболее прост в техническом отношении генератор на природном газе — метане или пропане. Как показывают исследования, его электрический КПД достигает 70%. Остальные 30% энергии топлива выделяются в виде тепла, которое можно использовать в паровых турбинах. КПД такой комбинированной установки способно превысить 80% — столь высокой эффективности нет ни у одного генератора.

В последнее время внимание научного сообщества обратилось на твердые полимерные электролиты. Твердыми полимерными электролитами (ТПЭ) называют вещества, имеющие полимерное строение, причем в состав полимеров входят функциональные группы, способные к диссоциации с образованием катионов или анионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обуславливает его ионную проводимость. В качестве примера рассмотрим два наиболее широко известных представителя ТПЭ. Nafion представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные к обмену с внешней средой электростатически связанными катионами. Ионная проводимость этого ТПЭ обусловлена движением катионов, поэтому подобные электролиты получили название катионных или (по аналогии с ионообменными смолами) катионообменных. Второй ТПЭ — поли(винилпиридин) — состоит из углеводородных полимерных цепей, имеющих функциональные пиридиновые группы, способные электростатически или координационно связывать анионы. Электропроводность данного электролита обусловлена движением анионов, поэтому его относят к группе анионных или анионообменных. Из-за уникальных качеств (устойчивость, высокая электропроводность, прочность) широкое распространение получили только фторуглеродные катионные ТПЭ.

В 1964 г. американская фирма «Дюпон» (Du Pont) запатентовала способ получения фторуглеродных виниловых эфиров, содержащих сульфогруппы, полимеризацией которых в водной среде с использованием пероксида водорода в качестве инициатора и были получены первые полимерные мембраны, широко известные под торговой маркой Nafion. Позднее аналогичные ТПЭ стали выпускаться и в России под названием МФ-4СК. Первые в мире промышленные установки с применением мембран Nafion запущены в Японии в 1975–1976 гг. В 1970-е гг. были начаты широкие научные исследования свойств этих полимерных электролитов, главным образом механизма их проводимости. Внешне мембрана Nafion представляет собой оптически прозрачные в видимой части спектра листы толщиной от 0,1 до 1 мм. Вследствие инертности своей фторуглеродной основы этот ТПЭ чрезвычайно устойчив к химическим воздействиям (выдерживает кипячение в концентрированной азотной кислоте), механически прочен и термически устойчив. Обычно он выпускается в протонированной или натриевой форме. Эквивалентная масса Nafion составляет от 900 до 1200 г в расчете на эквивалент сульфогрупп.

Исследования внутреннего строения ТПЭ Nafion показали, что он имеет двухфазную структуру. Основа полимера (гидрофобная фаза) состоит из фторуглеродных и эфирных цепей, расположенных в пространстве таким образом, что функциональные сульфогруппы сосредоточены внутри сферических полостей. Система связанных узкими каналами полостей, содержащих гидратированные катионы, представляет собой вторую, гидрофильную фазу мембраны. Перенос заряда в ТПЭ осуществляется в простейшем случае за счет перехода

катионов с одной сульфогруппы на другую. Специальными исследованиями было установлено, что небольшие катионы могут легко переходить из одной полости в другую, тогда как движение анионов через узкие каналы затруднено из-за отталкивания от одноименно заряженных функциональных групп. Это свойство определяет возможность использования Nafion как ион-селективных мембран, способных пропускать одни ионы и задерживать другие.

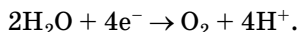
Главной особенностью Nafion является ее чрезвычайно высокая ионная проводимость. Величину проводимости ТПЭ или, другими словами, скорость транспорта заряда через них принято оценивать через коэффициент диффузии заряженных частиц (коэффициент диффузии заряда) D ($\text{см}^2/\text{с}$). Коэффициент диффузии ионов Na^+ в мембране Nafion составляет около $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, что сравнимо с коэффициентом диффузии этих ионов в концентрированном водном растворе хлорида натрия. Рассматриваемые полимеры, подобно ионообменным смолам, способны обменивать входящие в их состав катионы на катионы внешней среды. Методом ионного обмена в ТПЭ можно внедрять как простые, так и достаточно крупные комплексные катионы. При этом концентрация катионов в мембране может превышать предельно возможную концентрацию данных катионов в растворе.

Полимеры с эквивалентной массой 900–1000 г/экв могут медленно растворяться в этаноле или диметилформамиде. Это свойство является весьма важным, поскольку дает возможность получать на поверхности электродов различных электрохимических систем тонкие пленки ТПЭ путем нанесения раствора и выпаривания растворителя при небольшом нагревании. Такие электроды с тонким слоем ТПЭ на поверхности и введенным в полимер для придания электроду каких-либо специфических свойств называют полимерными электродами. Они, в свою очередь, относятся к классу химически модифицированных электродов (ХМЭ). Химически модифицированными называют электроды, на поверхность которых нанесены молекулярно организованные химические системы, предназначенные для целенаправленного изменения электрохимических, каталитических или оптических свойств электрода.

Появление фторуглеродных катионообменных мембран произвело настоящую революцию в таких областях, как электролиз воды для получения водорода и кислорода и преобразование химической энергии в электрическую с помощью топливных элементов. Обе области науки и техники взаимосвязаны и являются необходимыми компонентами так называемой водородной энергетики. Суть ее состоит в преимущественном использовании водорода как экологически чистого и экономически выгодного энергоносителя. Действительно, водород может быть получен с помощью электролиза воды — принципиально экологически чистого процесса. Наиболее выгодно делать это в периоды наименьшей внешней загрузки электростанций. Далее, по существующим подсчетам, транспортировка водорода по системе трубопроводов обойдется в пять раз дешевле передачи электрической энергии по высоковольтным линиям. У конечного потребителя водород может быть использован непосредственно как экологически чистый химический реагент (топливо, восстановитель) или для получения электрической энергии в топливных элементах. Использование водорода как энергоносителя поможет, таким образом, уменьшить расход

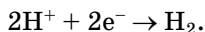
углеводородного топлива и приведет к уменьшению выбросов углекислого газа в атмосферу. Широкое использование водорода в промышленности и особенно в быту имеет лишь один недостаток: при соединении с кислородом, которого в воздухе вполне достаточно, водород образует гремучий газ, имеющий тенденцию мгновенно взрываться.

Для реального внедрения концепции водородной энергетики необходимо решить несколько проблем, одной из которых является повышение эффективности электрохимического получения водорода и обратного преобразования химической энергии в электрическую. Большую роль здесь сыграло появление мембраны Nafion и ей аналогичных, которые в рассматриваемых системах являются не только ион-селективной диафрагмой, но и действительно твердым полимерным электролитом. Дистиллированная вода подается в анодное пространство электролизера и проникает через поры анода (пластина из пористого титана) к границе раздела электрод/ТПЭ. На этой границе происходит электроокисление воды с выделением кислорода:



Кислород удаляется из реакционной зоны через поры электрода, газонепроницаемость ТПЭ препятствует проникновению его в катодное пространство и образованию взрывоопасной гремучей смеси.

По такому механизму гидратированные протоны движутся через мембрану к катоду, где происходит их восстановление с выделением газообразного водорода:



Подобно кислороду, водород удаляют через систему пор катода и каналы токоподвода. Протекание катодной и анодной реакций стимулируется введением на границы раздела электроды/ТПЭ катализаторов — мелкодисперсных платины и оксида иридия соответственно, причем разработанные к настоящему времени технологии позволяют уменьшить количества применяемых благородных металлов до 0,1 мг в расчете на квадратный сантиметр поверхности электрода.

Очевидно, что как с экологической точки зрения, так и с точки зрения экономической эффективности электролизеры с ТПЭ не идут ни в какое сравнение с генераторами водорода и кислорода, использующими в качестве электролитов жидкие растворы щелочей. Уже то обстоятельство, что твердополимерные электролизеры работают на дистиллированной воде (причем чем чище вода, тем больше срок службы ТПЭ), говорит об их экологической чистоте.

Конструкция водород-кислородных топливных элементов с ТПЭ принципиально не отличается от схемы электролизера. Топливом здесь служат газообразные водород и кислород, реакции на электродах протекают в обратном направлении по сравнению с реакциями при электролизе, продуктами же являются дистиллированная вода и электрическая энергия. Существуют лишь различия в составе каталитических слоев на границах раздела электроды/ТПЭ

и конструкции электродов. Однако КПД топливных элементов с ТПЭ, известных к настоящему времени, не превышает 50%, а напряжение составляет лишь 0,8 В. Это вызвано в первую очередь низкой эффективностью протекания реакции электровосстановления кислорода при сравнительно низких температурах (80–90°C) функционирования данных устройств.

Серьезным препятствием на пути широкого распространения топливных элементов является также высокая цена получаемой с их помощью электроэнергии — от 3 до 8 тыс. долл. за 1 кВт. Тем не менее топливные элементы с ТПЭ вследствие своих уникальных качеств (безопасности, экологической чистоты и компактности) нашли применение на подводных и космических кораблях, где их используют для получения пресной воды и электрической энергии [13].

5.7. НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Как уже отмечалось, сходные группы материалов могут обладать сходными же свойствами. Если мы имеем в виду металл или сплав (даже неизвестный), то можно с большой долей уверенности предположить, что он будет обладать свойствами, присущими и другим металлам или сплавам, — высокой прочностью, пластичностью, хорошими электропроводностью и теплопроводностью и т. д.

Если материал вязущий (типа бетона), то он будет обладать свойственной бетону высокой жесткостью и хрупкостью. Однако имеется группа материалов, обладающая необычным сочетанием свойств разнородных материалов.

Железобетон позволяет сооружать конструкции, выдерживающие большие изгибающие нагрузки (пролеты мостов, оболочки), которые противопоказаны исходному бетону, поскольку он растрескивается при достаточно небольших изгибающих нагрузках.

Материалы, сочетающие в себе свойства, присущие нескольким материалам, называются обычно композитными материалами (КМ). С точки зрения диалектики нет ничего необычного в том, что совместная работа разнородных материалов дает эффект, равносильный созданию нового материала, свойства которого как качественно, так и количественно отличаются от свойств материалов и компонентов, его составляющих.

Прочность двух стержней одинакового сечения из сходных материалов, например древесины и бамбука, существенно отличается — бамбук приблизительно в два раза более прочен и гибок. Необыкновенным сочетанием прочности, жесткости и легкости характеризуются кости животных и человека. Особенно высоки характеристики трубчатых костей птиц, имеющих минимальный вес. Изделия с подобными характеристиками, изготовленные из любого из известных материалов, имели бы несравненно большую массу. История композитных материалов насчитывает много веков, а представление о них заимствовано человеком у природы. Уже на ранних стадиях развития цивилизации человек для строительства использовал кирпич из глины, в которую замешивалась солома, придававшая повышенную прочность, или делал составные луки, обладавшие высокой дальностью. Можно сказать, что большинство используемых материалов так или иначе являются композитными.

Одним из наиболее ярких примеров композитного материала является фиберглас из стеклянных волокон, скрепленных полимерным связующим, структура которого повторяет структуру бамбука, где непрерывные волокна из целлюлозы находятся в более пластичной матрице с низким модулем.

Все эти материалы являются результатом объемного сочетания разнородных компонентов с разными свойствами, при этом композиции имеют свойства, которых не имеют их отдельные составляющие. В связи с этим в составе композитных материалов можно выделить основу (матрицу) и внедряемые компоненты. И матрица, и компоненты не обязательно присутствуют в единственном числе. Известны композиты на базе металлов, керамики, стекол, углерода, пластиков и других материалов. Практически всякий современный материал представляет собой композицию, поскольку все материалы чрезвычайно редко применяются в чистейшем виде. Это создает определенные чисто терминологические сложности — термин «композит» механически распространяется на все сложные системы, содержащие несколько компонентов. Следует подчеркнуть, что наука о композитных материалах (раздел материаловедения) зародилась недавно, на рубеже 1960-х гг., и разрабатывалась главным образом для решения проблемы улучшения механических характеристик и жаростойкости. В последние годы в связи с расширением комплекса свойств, реализуемых с помощью полимерных композитных материалов, значительно расширились исследования по созданию антифрикционных композитных материалов медицинского и биологического назначения и пр.

Современное определение композитных материалов предполагает выполнение следующих условий.

1. Композиция должна представлять собой сочетание хотя бы двух разнородных материалов с четкой границей раздела между фазами.
2. Компоненты композиции образуют ее своим объемным сочетанием.
3. Композиция должна обладать свойствами, которых нет ни у одного из ее компонентов в отдельности.

Существующие композитные материалы можно разделить на три основных класса: микроструктурные; дисперсно-упрочненные; упрочненные частицами и армированные волокном. Эти материалы представляют собой матрицу из какого-либо вещества или сплава, в которой распределена вторая фаза, обычно более жесткая, чем матрица, которая служит для улучшения того или иного свойства. В основе разделения трех упомянутых классов композитных материалов лежат особенности их структуры. Для дисперсно-упрочненных композиций характерной является микроструктура, когда в матрице равномерно распределены мельчайшие частицы размером от 10 до 100 нм в количестве от 1 до 15 об. %.

В композициях, упрочненных частицами, размер частиц превышает 1 мкм, а содержание — 20–25 об. %. Для структуры армированно-упрочненных композитов характерны значительная анизодиаметричность армирующих волокон — их диаметр колеблется от долей микрона до десятков микрон, а длина — от микрон до непрерывных волокон практически неограниченной длины при содержании от нескольких процентов до 70–80 об. %. В последние годы

появился еще один класс композитных материалов — так называемые нанокомпозиты, структура которых характеризуется включением второй фазы с размерами в несколько нанометров, содержание которой тоже достаточно невелико.

Уникальность наноструктурированных и нанокомпозитных покрытий заключается в высокой объемной доле границ раздела фаз и их прочности, в отсутствии дислокаций внутри кристаллитов и возможности изменения соотношения объемных долей кристаллической и аморфной фаз, а также взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов. Наличие большой площади раздела фаз (объемная доля которых может достигать $< 50\%$) в нанокомпозитных покрытиях и пленках позволяет существенно изменять их свойства как путем модификации структуры и электронного строения, так и за счет легирования различными элементами. Прочность границ раздела способствует увеличению стойкости наноструктурированных (нанокомпозитных) покрытий к деформации. Отсутствие дислокаций внутри кристаллитов увеличивает упругость покрытий. Эти свойства позволяют получать нанокомпозитные материалы с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами, такими как высокая твердость ($H > 40$ ГПа), упругое восстановление ($W_e > 70\%$), прочность, жаро- и коррозионная стойкость. Очень важной особенностью сверхтвердых нанокомпозитных покрытий является то, что материалы с одинаковой твердостью могут различаться по величине модуля упругости (E), а также по стойкости к упругой деформации разрушения (H/E) и сопротивлению пластической деформации (H^3/E^2).

Нанокомпозитные покрытия представляют собой новую генерацию материалов. Они состоят, как минимум, из двух фаз с нанокристаллической и/или аморфной структурой. Нанокомпозитные материалы вследствие малого (< 10 нм) размера зерен, из которых они состоят, и более значимой роли граничных зон, окружающих отдельные зерна, ведут себя по-разному по сравнению с обычными материалами с размерами зерен более 100 нм и демонстрируют совершенно иные свойства. В настоящее время принято считать твердыми и сверхтвердыми пленки с твердостью $H < 40$ ГПа и $H \geq 40$ ГПа соответственно. Основные факторы, определяющие повышенную твердость наноструктур, — это пластическая деформация с доминирующей ролью дислокаций; силы сцепления между атомами, сжимающие макронапряжения, генерируемые в пленках в процессе их формирования. Величина твердости зависит от того, какой процесс является доминирующим в данном интервале размеров зерен. Существует критическая величина характерного размера нанокристаллитов $d_c \sim 10$ нм, при которой может быть достигнута максимальная твердость H_{\max} . Наличие такого характерного размера нанокристаллитов, при котором твердость нанокомпозитных покрытий или пленок максимальна, обусловлено тем, что вблизи значения d_c происходит непрерывный переход от микроскопических процессов зарождения и движения дислокаций (при $d > d_c$). Этот переход описывается известным законом Холла–Петча $H \sim d^{1/2}$ для обычных поликристаллических материалов, к межкристаллитным процессам локального проскальзывания по границам зерен и фаз (при $d < d_c$). Считается, что в нано-

кристаллитах размером менее 10 нм источники размножения дислокаций отсутствуют. Принято также считать, что характерный размер нанокристаллитов применительно к нанокристаллическим металлическим материалам может находиться в пределах от 2 до 34 нм.

Твердость является одним из наиболее важных механических свойств, однако недостаточным для выбора того или иного материала для конкретного применения. Для многих применений вязкость пленки является более важным фактором, чем твердость, поэтому необходимо работать над совершенствованием формирования пленок, в которых твердость сочетается с вязкостью. Вязкость материала — это его способность поглощать энергию в процессе деформации до полного разрушения. Следовательно, вязкость можно увеличить, если удастся затормозить или уменьшить инициирование или распространение трещин. Есть несколько способов достижения этой цели:

- 1) сделать ударную вязкость фаз пластичной, т. е. добавить некоторые пластичные фазы (металлы) в керамические матрицы;
- 2) использовать ударную пластичность нанофаз, основанную на преломлении трещин или их разветвлении, или скольжении вдоль границ зерен;
- 3) использовать ударную пластичность многослойных структур, основанную на чередовании многочисленных хрупких и вязких тонких слоев;
- 4) создать условия для развития волокнистой или нанотрубчатой ударной вязкости, основанной на мостиковой связи или расфокусировке трещин;
- 5) использовать ударную вязкость, при которой часть поглощенной энергии затрачивается на фазовые превращения;
- 6) использовать ударную вязкость при сжимающих напряжениях, что препятствует началу образования трещин путем их заживления [14].

В настоящее время к нанокомпозитам относят два класса. Первый — это собственно нанокомпозиты, имеющие нанометровые размеры и построенные по классическому принципу — матрица и армирующая фаза. Второй класс — макрообъекты, армирующей фазой которых являются наночастицы, внедрение которых меняет свойства матрицы именно за счет высокой дисперсности частиц.

Если целью создания нового материала является увеличение прочностных характеристик, то для достижения максимального упрочняющего эффекта более прочный компонент должен играть роль усиливающей, упрочняющей структуры. Совершенно естественно, что в этом случае наиболее выгодной формой использования армирующей фазы является тонкое волокно, так как известно, что с уменьшением толщины волокон их прочность заметно возрастает. Как и в случае дисперсно-упрочненных систем, в волоконно-армированных композитах наиболее высокие прочностные характеристики реализуются при высоком содержании армирующих волокон — 65–70% и более. Теоретически на примере полимерных композитных материалов было показано, что максимальное содержание армирующей фазы составляет около 88–90 об.%. Применение углеродных нанотрубок в качестве армирующей фазы и позволяет увеличить прочностные характеристики во много раз, несмотря на то что линейный размер каждой отдельно взятой нанотрубки — всего десятки и сотни нанометров.

К таким же результатам приводит использование в качестве армирующего материала нитевидных монокристаллов — «усов», представляющих собой иглообразные нитевидные высокопрочные монокристаллы металлов, оксидов, карбидов с большим отношением длины к диаметру ($> 20\text{--}25$). Механические свойства таких усов близки к теоретически рассчитанным для совершенных кристаллов. Однако такие «усы» имеют очень высокую стоимость, получают их в крайне малых количествах, и при помещении их в матрицу необходимо создать условия для их равномерного распределения в матрице и укладки определенным образом, чтобы не создавать препятствия для реализации прочностных характеристик каждого из них. Поэтому углеродные нанотрубки пока вне конкуренции.

В нанокompозитах второго типа содержание одной из фаз составляет от долей до нескольких процентов, а размеры дисперсных частиц имеют порядок $10\text{--}100$ нм. Столь малых размеров частиц удается достигнуть главным образом в результате химического выделения (чаще всего восстановления) их из соединений с другими элементами, в частности из металлоорганических производных. Введение таких количеств металлов оказывается достаточным, чтобы существенно изменить важные физические свойства, такие, например, как каталитическая активность в химических реакциях, магнитные и электромагнитные свойства. Ограниченный круг материалов, разработка которых пока еще не вышла за лабораторные рамки, не позволяет привести сведения о практических путях их получения, но можно предположить, что это обычные технологии получения наночастиц.

К группе дисперсно-упрочненных композиций относятся главным образом материалы на основе металлических матриц, где в качестве дисперсных частиц выступают окислы (например, SiO_2 , Al_2O_3 , в медной матрице), а также на основе некоторых силикатных матриц. Из-за близости формы дисперсных частиц к сферической в таких материалах анизотропии свойств практически не возникает. Основной механизм упрочняющего действия в таких композитных материалах связан с повышением сопротивляемости матрицы деформациям под действием нагрузок. Величина возрастания прочностных характеристик относительно невелика. Однако большую ценность этим материалам придает их способность работать при повышенных (по сравнению с металлами) рабочих температурах, превышающих половину абсолютной температуры плавления или фазового превращения. Для композитных материалов на основе металлических матриц наибольшее распространение получили методы порошковой металлургии, электрохимические, окислением или восстановлением, кристаллизацией из расплава.

В упрочненных частицами композитах коэффициент возрастания прочности достаточно велик (от 2 до 25), а высокотемпературная стабильность зависит от характера изменения свойств дисперсной фазы при высоких температурах. Как и в случае дисперсно-упрочненных материалов, их свойства, как правило, изотропны; появление анизотропии может быть связано с вытянутой формой частиц некоторых дисперсных материалов. В связи с ростом поверхности раздела в формировании прочностных свойств существенно возрастает роль межфазного взаимодействия. Основной эффект повышения прочности в

этих материалах достигается в результате уменьшения способности к пластической деформации относительно более подвижной матрицы, при этом прочность возрастает с уменьшением доли матрицы.

К числу наиболее универсальных видов композитов следует отнести армированные волокнами металлы — они позволяют существенно повысить и прочность, и жаростойкость. Для эффективного упрочнения волокно должно быть прочнее и жестче матрицы, которая в этом случае передает нагрузку на более прочное волокно. Использование наноразмерных волокон и «усов» позволяет достигать наиболее высоких показателей прочности композитов, однако необходимость предотвращения их разрушения на всех промежуточных стадиях и придания им ориентации создает очень большие трудности в технологическом плане.

Нанопористую керамику, армированную наночастицами, можно также рассматривать как своеобразный нанокompозит. Пористая нанокерамика характеризуется существенно нелинейными механизмами упругой деформации, что обеспечивает высокие характеристики ее прочности, износостойкости и вязкости разрушения. Успехи в создании новых керамических материалов на основе нанотехнологии привели к появлению нового направления — создания композитных наноматериалов, в которых ультрадисперсные частицы стабилизированы в пористых неорганических телах, где не только размер, но и морфология кластеров строго детерминированы топологическими особенностями свободных пространств матрицы.

В этом отношении микро- и мезопористые твердые тела типа цеолитных и цеолитоподобных молекулярных сит, обладающих высокоорганизованной и пространственно-регулярной системой каналов и полостей строго определенных диаметров, представляют собой почти идеальные матрицы для стабилизации наночастиц требуемого размера, формы и состава. Высокая термическая и химическая устойчивость этих матриц позволяет получать функциональные материалы, которые способны эффективно работать в неблагоприятных условиях — при повышенных температурах и в агрессивных средах.

В принципе, существуют две принципиально различные стратегии синтеза нанокompозитных систем с использованием молекулярных сит в качестве матриц. В методе включения в гель проводят кристаллизацию пористого материала из раствора, где присутствуют высокодисперсные частицы нанокompонента будущего композита. В методе *in situ* наночастицы получают непосредственно во внутрикристаллических пространствах матрицы путем химического превращения предварительно введенного в нее вещества-предшественника (прекурсора). Первый метод, несмотря на кажущуюся универсальность, используется сравнительно редко из-за вполне очевидных его недостатков и трудностей, связанных со стабилизацией наночастиц в условиях кристаллизации геля. Поэтому наиболее часто применяют второй путь, основное достоинство которого состоит в возможности строго ограничить размеры образующихся частиц нанокompонента естественными размерами каналов и полостей матрицы. Кроме того, при *in situ* синтезе не только размер, но также и форма наночастиц определяется геометрией свободных пространств внутри кристалла, где происходит превращение прекурсоров в целевой продукт.

Основная проблема в получении нанокомпозитных систем путем химических трансформаций предварительно введенных в поры микро- и мезопористых матриц состоит в подборе подходящего прекурсора, удовлетворяющего целому ряду жестких структурно-химических требований. Прежде всего, геометрические размеры молекул прекурсора не должны превышать свободный диаметр входных отверстий внутри системы пор, и в первую очередь соблюдение такого геометрического соответствия важно для микропористых матриц. Далее, вещество прекурсора должно иметь хорошую растворимость в воде или органических жидкостях либо иметь достаточную упругость пара при введении прекурсора из газовой фазы. Наконец, условия превращения прекурсора в целевой продукт путем термической, окислительной или восстановительной деградации должны быть максимально мягкими, чтобы обеспечить высокую дисперсность металла, сплава или оксида, уменьшив вероятность миграции первично образующихся атомов или молекул продукта и их агрегации в крупные блоки. Эти требования определяют круг веществ, которые обычно используют при получении нанокомпозитных систем, а также способы их введения в пористую систему выбранной матрицы.

Надо признать, что наибольший интерес вызывают нанокомпозиты, представляющие собой матрицу, в которую внедрены ансамбли наноразмерных частиц, причем в такую матрицу можно «впихнуть» совершенно разные ансамбли, отличающиеся как по материалам, так и по размерам наночастиц, входящих в ансамбли. Естественно, свойства такого «нанофарша» будут различными для различных комбинаций. Получаются настолько многофакторные системы, что любые попытки как-либо предсказать их свойства, как правило, обречены на провал. Наиболее благодарным материалом для матриц «нанофарша» являются полимерные материалы вследствие их свойств — пластичности, способности принимать в свою структуру различные материалы и пр.

В настоящее время модификация полимеров является одним из основных методов регулирования свойств различных термопластов и эластомеров. Одним из наиболее перспективных методов модификации полимеров является введение наночастиц, и в частности — металлических. При этом удастся объединить уникальные свойства металлосодержащих наночастиц и органической полимерной матрицы [15].

Использование наночастиц металлов переменной валентности в качестве наполнителя в эластомерных композициях позволяет получить принципиально новые материалы со спектром необычных механических и физических свойств. Металлические дисперсные наполнители улучшают тепло- и электропроводность, магнитную восприимчивость, теплоемкость и другие свойства полимерных материалов. Металлосодержащие наночастицы обладают значительной поверхностной энергией и достаточно высокой химической активностью. Это обусловлено большой долей поверхностных атомов по сравнению с общим числом в объеме частицы. Высокая поверхностная энергия нанообъектов приводит к возникновению необычных поверхностных свойств и реакций. Поэтому одной из проблем при разработке полимерных нанокомпозитов является эффективное диспергирование и стабилизация наночастиц в матрице материала.

Модификация эластомерной матрицы металлсодержащими частицами позволяет повысить температуру начала потери массы полимерного материала в зависимости от количественного содержания металлов. Стабилизирующий эффект объясняется возникновением в системе тонкодисперсных химически активных частиц свободного металла. За счет возникновения активных центров на поверхности коллоидных частиц никеля и меди в момент их образования возникают хемосорбционные связи между поверхностью частиц металла и макромолекулами полимера. Это приводит к образованию прочной структуры сетки из частиц металла и молекул полимера. При этом частицы металла занимают естественные пустоты в полимерной матрице, не разрушая макроструктуру полимера [16].

Использование нанокомпозитных материалов может способствовать изменению технических характеристик изделий.

Для изготовления анодов литиево-ионных батарей предложено использовать нанокомпозит кремния и углерода, поскольку при разрядке и зарядке батареи анод из чистого кремния быстро разрушается, а разрабатываемый композит будет служить вечно, что весьма сомнительно. Изготовление такого анода происходит поэтапно. В начале из углерода формируют микроскопическую основу древовидной формы. Затем на ней размещаются шарики из кремния. В заключение материал самостоятельно формирует сферические образования диаметром 10–30 мкм. Образования пронизывают открытые и взаимосвязанные поры, как это показано на рис. 5.15. Жидкий электролит пропитывает анод благодаря порам и внутренним каналам. Такой анод не разрушается в процессе зарядки/разрядки, так как сферы могут менять размер за счет внутренних пустот.

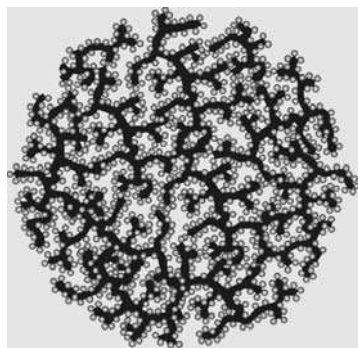


Рис. 5.15
Схема образования углеродно-кремниевого нанокомпозита

Аналитики сайта ixbt.com полагают, что батарея с новым анодом способна выдерживать многочисленные циклы зарядки-разрядки. При этом удельная емкость такого аккумулятора больше, чем у современных батарей.

Немаловажно, что технология изготовления нанокомпозитных анодов достаточно простая и недорогая, она совместима с современным производством батарей [17].

Надо особо отметить, что нанотехнологические аспекты, связанные с такими материалами, как углерод и кремний, представляют огромный интерес не только в связи с тем, что они самые распространенные в природе, но и с тем, что все мы — существа, развившиеся на основе органической химии. Поэтому следующий параграф будет посвящен этим вопросам.

Дальнейшее развитие технологии получения наноматериалов и наноэлементов конструкций, а также их применение в различных областях техники и медицины требует описания их деформационных и прочностных свойств.

Важный аспект механики нанокомпозитов — разработка механических моделей, позволяющих получить определяющие соотношения материалов, без которых вести анализ и расчеты крайне трудно.

5.8. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ И НАНОКОМПОЗИТЫ

Аксиомой современной полупроводниковой технологии до недавнего прошлого являлось неоспоримое преимущество монокристаллических материалов над поликристаллическими и тем более аморфными. С точки зрения основоположников полупроводниковой технологии аморфное состояние принципиально неустойчиво, неуправляемая кристаллизация может привести к потере однородности материала, к разрушению созданного из него прибора и другим, еще более катастрофическим последствиям. Однако в природе имеется пример исключительно стабильного аморфного вещества — это обсидиан (вулканическое стекло), основой которого является двуокись кремния. Особые квантовые свойства кремния определяют его склонность к образованию аморфных структур. Металлы в аморфном состоянии получить значительно труднее, лишь в последнее время с помощью сверхбыстрой закалки получены аморфные металлы с уникальными магнитными, антикоррозионными и другими свойствами.

Одним из способов формирования аморфных структур является применение ионных пучков с энергией порядка 100 эВ и более. Такие ионы могут создавать любые структурные связи, пробивая химические барьеры. При не слишком мощных потоках ионов их избыточная энергия рассеивается растущей твердой структурой очень быстро, за пикосекунды (триллионные доли секунды), так что сама структура может оставаться холодной. В то же время атомы, соединяясь в твердое вещество и успев образовать связи с близлежащими соседями, не успевают создать дальний порядок, что является идеальным условием для создания аморфного вещества.

Ускоренный ион быстро останавливается, ударившись о подложку, и теряет кинетическую энергию, что равносильно охлаждению частицы. Чем выше была первоначальная энергия частицы, тем сильнее она охлаждается, остановившись. Поэтому формирование твердотельной пленки из потока ускоренных ионов эквивалентно быстрому закаливанию — в обоих случаях в твердом теле не успевает произойти кристаллизация и возникает аморфная структура.

Следует отметить, что при ионном синтезе пленок скорость закаливания может быть доведена почти до теоретического предела, который в триллионы раз выше, чем при традиционной тепловой закалке.

В принципе, аморфное вещество любого состава может быть получено из ускоренных ионных пучков, если возникающая структура достаточно устойчива при температуре подложки. Необходимо также предотвратить следующие за процессом осаждения релаксационные процессы в образовавшейся структуре, зафиксировать аморфное состояние. Особыми достоинствами в этом смысле обладает углерод, он обладает высочайшими энергетическими барьерами, которые надо преодолеть для внутренней перестройки главных валентных состояний, и может образовывать связи почти со всеми элементами Периодической системы, так как является родоначальником центральной четвертой группы.

При конденсации твердой фазы углерода из потока ускоренных ионов достаточно высокой энергии на подложке формируется аморфное вещество со многими свойствами алмаза: высокой твердостью, прозрачностью, высоким коэффициентом преломления, химической стойкостью, низким коэффициентом трения и т. д. Такое вещество получило название «алмазоподобный углерод» (АПУ), в англоязычной версии *diamond-like carbon* (DLC). К настоящему времени число публикаций по АПУ достигло нескольких тысяч, что можно трактовать как проявление некоторого интереса к подобным технологиям.

Надо сказать, что АПУ — это не одно вещество, а целое множество структур на основе углерода. Благодаря своей аморфной структуре АПУ позволяет формировать исключительно однородные, гладкие и беспористые пленки толщиной от 10 нм. Синтез истинно алмазных пленок требует относительно высоких температур (выше 800°C) и предъявляет специальные требования к подложкам, в то время как синтез алмазоподобных пленок (АПП) производится при комнатной температуре и практически на любую поверхность. Вводя в поток ускоренных атомов углерода различные добавки, удается создавать аморфные пленки с уникальными свойствами. Например, пленки с эластичностью пластмассы, электропроводностью металла и твердостью корунда или диэлектрик с теплопроводностью меди.

Развитием технологии АПП является технология «алмазоподобных нанокompозитов» (АПН), в английской версии *diamond-like nanocomposites* (DLN). Ионы аргона с энергией 50–100 кэВ (примерно миллиард градусов по температурной шкале) простреливают пары кремнийорганических соединений и разбивают тяжелые молекулы на легкие заряженные радикалы, которые адсорбируются на твердой подложке, и те же самые ионы аргона прошивают их, образуя сплошную пленку толщиной примерно в один атом. Слой за слоем формируется алмазоподобная структура, пронизанная кварцеподобными ниточками атомного диаметра. В такой структуре графит образоваться не может, и структура оказывается удивительно стойкой к воздействию температуры. В некотором диапазоне температур (примерно от 650 до 850 К) она трансформируется в материал, еще более похожий на алмаз.

Образование таких структур не имеет объяснения с точки зрения классической теории конденсации, опирающейся на идею миграции молекул по поверхности в поисках энергетически выгодного места локализации, поэтому предложен следующий, весьма сомнительный физический механизм образования пленок. Подлетевшая к кристаллу молекула ударяется о него и, если не попадает в энергетически выгодное для локализации место, отскакивает и вновь и вновь повторяет свою попытку. Вероятность попасть в нужное место составляет примерно одну миллионную долю процента, а время каждого соударения — порядка одной стомиллиардной доли секунды. При этом каждая молекула имеет примерно секунду времени и множество молекул, которые в каждый момент находятся в состоянии столкновения с подложкой, образуют некую промежуточную фазу перехода от чистого хаоса исходного газа к строгому порядку кристалла.

Локальное равновесие на границе ионного потока, на исчезающе тонкой границе порядка и хаоса, может радикально отличаться от обычного объемного

равновесия. В результате в принципе возможно получение твердых тел, состав и структура которых не соответствуют классической термодинамике или даже находятся в противоречии с ней.

Переплетающиеся «атомные нити» алмаза и кварца взаимно стабилизируют друг друга и формируют практически абсолютно однородный аморфный композит. Такой толщины уже достаточно, чтобы на несколько минут защитить поверхность металла от воздействия очень сильной кислоты. Плазма формируется в полузакрытом плазмотроне, где ионизированные частицы собираются электрическим полем и, как обычно, ускоряются в направлении подложки. Исходное вещество, к примеру, тяжелая кремнийорганическая жидкость, проходит целый ряд каскадов первоначальной генерации плазмы, в которую входят различные заряженные радикалы, в том числе с углеродом и кремнием. Управляя электрическим полем, можно осмысленно ускорять радикалы разного типа и направлять их на подложку для выращивания алмазоподобной пленки.

Управляя процессами разделения и ускорения ионов, нетрудно добиться того, что разные углеродные и кремниевые компоненты формируют на подложке независимые и произвольным образом переплетенные друг с другом сетки с ячейками атомных масштабов. Одна сеть, например, состоит из углеродных нитей, в которых соседние атомы в основном соединены друг с другом, как в кристалле алмаза, а свободные углеродные связи стабилизированы водородом. Другую сетку образуют атомы кремния и кислорода, соединенные один с другим, как в стекле из плавленного кварца. В эту структуру может быть



Рис. 5.16
Установка синтеза АПУ [18]

вплетена третья сетка — из аморфного металла. Каждая из сеток выполняет свою функцию: углерод придает всей структуре твердость и прочность, кремний — эластичность и прочность соединения с подложкой, металл — уникальные электронные свойства. Установка для получения АПУ, или АПН [18], показана на рис. 5.16. Несмотря на прекрасные рабочие характеристики (содержание алмазоподобной фазы до 87%), ее дизайн напоминает не лучшие советские образчики.

В целом структура, которая во много раз тверже инструментальной стали, обладает эластичностью полимера, а ее устойчивость к высоким температурам возрастает на многие сотни градусов. Подобные АПН-пленки можно наносить на самые различные материалы — от металлов до пластмасс и биополимеров, они могут защищать интегральные микросхемы от воздействия плазмы, заряженных частиц; осуществлять механическую и химическую защиту солнечных батарей, аккумуляторов, различных датчиков, телевизионной техники, жестких магнитных дисков и т. д. Уникальные свойства АПН-пленок побуждают исследователей двигаться необычным путем — пытаться получать пленки все большей толщины для использования их в обычной и микроэлектронике. Если в конце 1970-х гг. удавалось получать АПН-пленки толщиной порядка 8–10 нм, в начале 1980-х — не толще 200–250 нм, то сейчас удастся

получать пленки толщиной до сотни микрон. Мечтой технологов является возможность получения объемных АПН-структур и выращивания сверхрешеток из многих десятков чередующихся слоев алмазоподобного диэлектрика и алмазоподобного металла с толщиной 2–5 нм каждый, между которыми нет границ.

Не существует принципиального запрета термодинамического характера на получение поликристаллических алмазных пленок при низких температурах. Алмазоподобные пленки могут включать в себя отдельные кристаллы алмаза размером в несколько микрон. Поэтому поиск условий, когда алмазные пленки растут при низких температурах подложки, весьма привлекателен. Представляет также интерес изучение возможностей управления свойствами алмазоподобных пленок непосредственно в процессе осаждения.

В перспективе можно представить себе «сборку» алмазных или алмазоподобных пленок из элементоорганических соединений. Тогда будет расти алмазоподобная пленка одновременно с ее легированием необходимыми элементами. Наконец, в рамках поиска новых способов наверняка найдут свое место недавно установленные явления гомогенного образования алмаза и твердофазного превращения графита в алмаз при быстром нагреве и охлаждении. Поэтому в последние годы внимание исследователей обращено на неизученные области: низкотемпературное и высокотемпературное осаждение углеродных пленок из газовой фазы при использовании электрического разряда низкой частоты.

Алмазоподобные наноккомпозиты обладают рядом совершенно уникальных свойств, что делает исследования в области их получения исключительно привлекательными.

Механические свойства.

1. Покрытия обладают высокой адгезией, причем как в виде пленки, так и в виде подложки, практически ко всем материалам, от металлов и алмаза до пластмасс.

2. Отсутствие графитизации при осаждении покрытия обеспечивает возможность воспроизводимо получать однородные по свойствам пленки толщиной более 50 мкм. Абсолютный рекорд толщины покрытия составляет пока 270 мкм, но эксперименты продолжаются.

3. Высокая твердость пленок управляемо регулируется условиями нанесения. Коэффициент трения металл–покрытие находится в диапазоне 0,05–0,15. Эти свойства пленок обеспечивают их уникальную износостойкость, во много раз повышая срок службы покрытых ими изделий. Пленки хорошо выдерживают многократный изгиб.

4. Температура изделия в процессе нанесения покрытия не поднимается выше 130°C, поэтому возможно нанесение покрытия на пластмассы и другие материалы с температурой размягчения выше 130°C. В случае принятия специальных мер по увеличению теплоотвода от образца можно опустить его температуру ниже 100°C.

Химические свойства.

1. Покрытия устойчивы ко всем неорганическим и органическим травителям в широком интервале температур.

2. Нелегированные покрытия выдерживают многочасовой нагрев до 300°C на воздухе, а в бескислородной среде — до 1000°C. Покрытия, легированные

некоторыми металлами (Cr, Mo, Ti), выдерживают многочасовой нагрев на воздухе до температуры 1000°C.

3. Нелегированные покрытия поддаются травлению во фтористо-кислородной плазме. Возможно изготовление рисунка с помощью фотолитографии и маскирующих металлических слоев.

Электрофизические свойства.

1. Удельное сопротивление с помощью легирования различными металлами может изменяться в интервале от 10^{14} до 10^{-4} Ом·см.

2. Температурный коэффициент сопротивления управляемо изменяется в диапазоне 10^{-5} – 10^{-6} К⁻¹.

3. Нелегированные диэлектрические покрытия выдерживают напряженность поля до $3,0 \cdot 10^6$ В/см.

Оптические свойства.

1. Коэффициент преломления управляемо изменяется в диапазоне 1,4–2,4. В ультрафиолетовом диапазоне покрытия непрозрачны. В видимом диапазоне прозрачность покрытия можно изменять с помощью вариации технологических параметров. Прозрачность в 50% можно получить у покрытий толщиной от 0,1 до 1 мкм.

2. В инфракрасном диапазоне покрытия прозрачны для длин волн в диапазоне от 1 до 14 мкм (идеальная защита для инфракрасной оптики). В диапазоне от 14 до 25 мкм поглощение покрытий соответствует поглощению термического SiO₂ вдвое меньшей толщины.

Уже сейчас алмазоподобные нанокompозиты могут найти коммерческое применение, в частности для разработки технологий универсальных предохраняющих покрытий. Подобное покрытие обладает высокой адгезией к большинству материалов, твердость сравнима с твердостью сапфира, а толщина однородной пленки достигает десятков микрон, что обеспечивает уникальную износостойкость. Помимо этого универсальность покрытия подтверждает абсолютная химическая устойчивость, возможность получать проводящие и диэлектрические пленки. Уникальные качества АПН уже применяются для защиты носителей информации. Нанесение покрытия позволяет в десятки раз увеличить ресурс работы магнитных и оптических дисков, головок считывания. Защита бескорпусных полупроводниковых приборов, интегральных схем и электронной аппаратуры от механических, химических, электрокоррозионных и электростатических воздействий вследствие хороших электроизолирующих свойств и температуропроводности на уровне нержавеющей стали. Подобное покрытие приводит к увеличению срока службы фотошаблона в десять и более раз.

Технологи научились изготавливать из АПУ даже наноразмерные пружинки (рис. 5.17) диаметром 600 нм, с шагом 700 нм, толщиной 80 нм и наноразмерные рюмки (рис. 5.18) [19].

Покрытие из алмазоподобного углерода выдерживает пробивные напряжения до 300 вольт на микрон ($3,0 \cdot 10^6$ В/см) и обладает температуропроводностью на уровне нержавеющей стали. Аналогичные покрытия, но уже с целью обеспечения электропроводности легированные хромом, молибденом и некоторыми соединениями на их основе обладают устойчивостью к нагреванию и

выдерживают высокие плотности тока. Возможность регулирования величины удельного сопротивления позволяет изготавливать нагреватели заданной формы, размеров и мощности. Наноразмерные пленки АПУ, нанесенные на поверхность острых катодов в устройствах вакуумной микроэлектроники, делают их устойчивыми к окислению, что увеличивает срок их службы.

На основе легированных металлами пленок можно изготовить свободно висящие мембраны толщиной от долей до десятков микрон. Такая мембрана может быть основой различных датчиков давления (конденсаторный, тензорезистивный и т. д.). Зависимость температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от концентрации и типа легирующего металла позволяет целенаправленно создавать сопротивления с заданным ТКС.

Совместимость АПН с биохимической средой человека позволяет использовать их для защиты хирургических инструментов и вживляемых протезов, покрытия для эндохирургии и эндоскопии — полная инертность покрытия и полная биосовместимость с организмом человека. Покрытия элементов и конструкций химического и электрохимического оборудования обладают уникальной инертностью ко всем органическим и неорганическим кислотам и щелочам в широком диапазоне температур. Существующая технология позволяет также получать проводящее инертное покрытие.

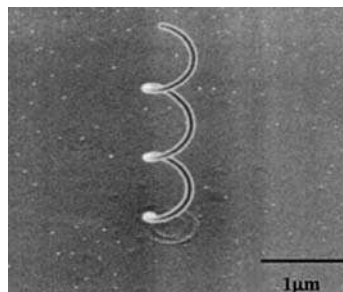


Рис. 5.17
Наноразмерная пружинка из АПУ [19]



Рис. 5.18
Наноразмерная рюмка [19]

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. С чем связан внутренний размерный эффект в наночастицах?
2. В каких величинах принято выражать размерные эффекты?
3. Какова роль поверхностных атомов в наноразмерных эффектах?
4. В чем различие между кластером и наночастицей?
5. Что такое структурная нанохимия?
6. Что такое клатратное соединение?
7. Какие принципы лежат в основе системы «гость–хозяин»?
8. Что такое супрамолекулярная химия?
9. Что такое дендритные структуры?
10. Чем определяются тип строения и свойства вещества по Алесковскому?
11. В чем сущность понятия мезофазы?
12. Что такое мезоскопические системы?
13. В чем отличие метода получения наноразмерных частиц сверху вниз от метода снизу вверх?

14. Какие существуют методы диспергирования?
15. Какие существуют методы синтеза ультрадисперсных частиц?
16. В чем сущность метода сушки вымораживанием?
17. В чем сущность золь-гель технологии?
18. Что такое коллоидная система?
19. Как классифицируются дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды?
20. Что такое аэрогель и ксерогель?
21. Чем «физический гель» отличается от «химического геля»?
22. В чем сущность общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов?
23. Что такое мицелла?
24. В чем сущность физической теории устойчивости коллоидных систем?
25. Какие существуют методы получения устойчивых золей?
26. В чем привлекательность электрохимических методов получения наноструктур?
27. Что такое электролитическая ячейка?
28. Чем характеризуются обратимые, квазиобратимые и необратимые процессы в электрохимических (электродных) процессах?
29. Как осуществляется очистка поверхности подложек в микротехнологии с помощью электрохимических процессов?
30. Как осуществляется выращивание нанокристаллических пленок с помощью электрохимической технологии?
31. Что такое композит и нанокompозит?
32. На какие три класса делятся композитные материалы?
33. На какие два класса делятся нанокompозиты?
34. Какие существуют методы получения алмазоподобных пленок?
35. Что такое алмазоподобный углерод?
36. Что такое алмазоподобный нанокompозит?
37. Какие свойства характерны для алмазоподобного нанокompозита?

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Лахно, В. Д.* Кластеры в физике, химии, биологии. — Ижевск : РХД (Регулярная и хаотическая динамика), 2001. — 256 с.
2. *Смирнов, Б. М.* Кластеры и фазовые переходы // УФН. — 2007. — Т. 177. — № 4. — С. 369–373.
3. *Берри, Р. С.* Фазовые переходы в кластерах различных типов / Р. С. Берри, Б. М. Смирнов // УФН. — 2009. — Т. 179. — № 2. — С. 147–177.
4. *Гуськова, О. А.* «Молекулярные химеры»: новые стратегии конструирования функциональных материалов / О. А. Гуськова, П. Г. Халатур, А. Р. Хохлов // Российские нанотехнологии. — 2008. — Т. 3. — № 7–8. — С. 105–114.
5. *Халиков, Р. М.* Синергетический динамизм формирования надмолекулярных структур полимеров / Р. М. Халиков, Т. Г. Ведерникова, Р. А. Шарипов [и др.] // Химия и химическая технология. — 2008. — Т. 51. — Вып. 11. — С. 92–94.
6. *Карманов, А. П.* Фрактальный анализ макромолекул лигнина / А. П. Карманов, Л. С. Кочева, Ю. В. Монаков // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2007. — Т. 50. — Вып. 7. — С. 61–67.
7. *Новиков, В. У.* Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода / В. У. Новиков, Г. В. Козлов // Успехи химии. — 2000. — Т. 69. — № 6. — С. 572–599.
8. Патент Украины № 23550. Способ эрозионно-взрывного диспергирования металлов. МПК В22F 9/14. Оpubл. 25.05.2007. Бюл. № 7.
9. *Косинов, Н. В.* Аккумуляция энергии наночастицами металлов / Н. В. Косинов, В. Г. Каплуненко // Сб. докладов III Всеросс. конф. по наноматериалам «Нано-2009», 20–24 апреля 2009, Екатеринбург.

10. *Третьяков, Ю. Д.* Нанотехнологии. Азбука для всех. — 2-е изд., испр., доп. — М. : Физматлит, 2009. — 368 с.
11. *Петрий, О. А.* Электрохимия межфазных границ / О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. — <http://w3.rfbr.ru/pics/14891ref/file.pdf>.
12. *Касаткин, Э. В.* Электрохимическая концепция сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии / Э. В. Касаткин, Е. Б. Небурчилова, М. Ф. Резник [и др.] // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2008. — Т. LII. — № 5. — С. 8–15.
13. *Тимонов, А. М.* Твердополимерные электролиты: структура, свойства и применение.
14. *Погребняк, А. Д.* Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков [и др.] // УФН. — 2009. — Т. 179. — № 1. — С. 35–64.
15. *Помогайло, А. Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. — М. : Химия, 2000. — 672 с.
16. *Новаков, И. А.* Получение эластомерных нанокompозитов, содержащих ультрадисперсные частицы металлов / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк [и др.] // Ползуновский альманах, 2007. — № 1–2. — С. 125–126.
17. <http://www.xres.ru/index.php?id=7903>.
18. http://www.gsu.by/rcm/innovation/i_2_5_.html.
19. *Matsui, S.* Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition / S. Matsui, T. Kaito, J. Fujita [et al.] // J. Vac. Sci. Technol., 2000. — V. 18. — № 6. — P. 3181–3184.
20. *Мэттьюз, Ф.* Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Роллингс. — М. : Техносфера, 2004. — 408 с.
21. *Бардзокас, Д. И.* Математическое моделирование физических процессов в композитных материалах периодической структуры / Д. И. Бардзокас, А. И. Зобнин. — М. : Едиториал УРСС. — 2003. — 376 с.
22. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника. Мировые достижения за 2005 : сб. под ред. д. т. н., проф. П. П. Мальцева. — М. : Техносфера, 2006. — 152 с.
23. *Барыбин, А. А.* Электроника и микроэлектроника. Физико-технологические основы. — М. : Физматлит, 2006. — 424 с.
24. *Бутягин, П. Ю.* Химическая физика твердого тела. — М. : Изд-во МГУ, 2006. — 272 с.
25. *Жабрев, В. А.* Основы субмикронной технологии : учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. И. Марголин, В. А. Мошников. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2001. — 108 с.
26. *Головин, Ю. И.* Введение в нанотехнологию : учеб. пособие. — М. : Изд-во Машиностроение 1, 2003. — 112 с.
27. *Смирнов, В. М.* Химия наноструктур. Синтез, строение, свойства : учеб. пособие. — Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1996. — 108 с.
28. *Гречихин, Л. И.* Физика наночастиц и нанотехнологий. — Минск : УП Технопринт, 2004. — 399 с.
29. *Суздаlev, И. П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М. : КомКнига, 2006. — 592 с.
30. Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем : сб. научных трудов / под ред. д. х. н. А. А. Малыгина. — СПб. : РИО СПбГТИ (ТУ), 2002. — 122 с.
31. *Алесковский, В. Б.* Химико-информационный синтез. Начатки теории. Методы : учеб. пособие. — СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 1997. — 72 с.

6.1. ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Естественным пределом процесса миниатюризации в микро- и наноэлектронике является, строго говоря, отдельно взятый атом, но это слишком максималистская точка зрения. Поэтому реалистично посчитать за такой предел большую молекулу, которая в принципе может рассматриваться как функциональный элемент, — в ней реализуется принцип атомной детализации — каждый атом на своем, отведенном ему месте. С этой точки зрения особый интерес представляют органические молекулы, которые достаточно хорошо изучены, имеют большие размеры, удобны в исследованиях и достаточно технологичны в производстве. Использование таких больших молекул означает переход к молекулярной технологии и к молекулярной электронике. Молекулярная инженерия — это конструирование и изготовление органических и неорганических молекул с заданными свойствами. Органические молекулы содержат 10–200 атомов (вообще-то до десятков тысяч) и имеют достаточно сложную пространственную конструкцию. Свойства материала из этих молекул определяются размерами молекулы, ее формой, взаимным пространственным расположением и параметрами различных функциональных групп.

Принципиальная возможность использования отдельных молекул как активных элементов микроэлектроники была высказана Фейнманом еще в 1957 г. Позднее он показал, что квантово-механические законы не являются препятствием в создании электронных устройств атомарного размера, пока плотность записи информации не превышает 1 бит/атом. Однако только с появлением работ Картера и Авирама стали говорить о молекулярной электронике как о новой междисциплинарной области, включающей физику, химию, микроэлектронику и компьютерную науку и ставившую своей целью перевод микроэлектроники на новую элементную базу — молекулярные электронные устройства.

С точки зрения практической применимости молекула является идеальной квантовой структурой, состоящей из отдельных атомов, движение электронов по которой задается квантово-химическими законами и является естественным пределом миниатюризации. Другой особенностью молекулярной технологии является то, что созда-

ние подобных квантовых структур может реализовываться на основе принципов самосборки, хотя и не обязательно. Возможность атомов и молекул при определенных условиях самопроизвольно соединяться в детерминированные молекулярные образования является средством организации микроскопических квантовых структур; оперирование с молекулами предопределяет и путь их создания. Именно синтез молекулярной системы является первым актом самосборки соответствующих устройств, чем достигается идентичность собранных ансамблей и, соответственно, идентичность размеров элементов, что определяет эффективность протекания квантовых процессов и, как следствие, функционирование молекулярных устройств.

С самого начала развития молекулярного подхода в микроэлектронике открытым оставался вопрос о физических принципах функционирования молекулярных электронных устройств. Поэтому основные усилия были сосредоточены на их поиске, при этом основное внимание уделялось одиночным молекулам или молекулярным ансамблям. Несмотря на большое количество работ в этом направлении, практическая реализация молекулярных устройств далека до завершения. Одной из причин этого является то, что особенно в начальный период становления молекулярной электроники сильный акцент был сделан на работе отдельных молекул, поиске и создании бистабильных молекул, имитирующих триггерные свойства. Этот подход весьма притягателен с точки зрения миниатюризации, но малореалистичен, поэтому подобные молекулярные электронные устройства вряд ли могут быть созданы в ближайшее время.

Развитие молекулярного подхода требует решения ряда проблем в трех основных направлениях: разработка физических принципов функционирования электронных устройств; синтез новых молекул, способных хранить, передавать и преобразовывать информацию; разработка методов организации молекул в супрамолекулярный ансамбль или молекулярное электронное устройство.

В настоящее время ведется интенсивный поиск концепций развития молекулярной электроники и физических принципов функционирования и разрабатываются основы построения базовых элементов. Молекулярная электроника начинает претендовать на статус новой междисциплинарной области науки, объединяющей физическую химию, материаловедение, квантовую химию и квантовую физику, физику твердого тела, молекулярную физику, органическую и неорганическую химию и ставящей своей целью разработку принципиально новой элементной базы. В индустриально развитых странах создаются Центры молекулярной электроники, объединенные лаборатории, проводятся международные конференции и семинары.

Пока лишь в отдаленном будущем можно реально говорить об использовании молекулярных систем, в которых внутримолекулярные эффекты имеют макроскопическое проявление. Такие материалы можно назвать «интеллектуальными» материалами. Этап создания «интеллектуальных» материалов, т. е. этап функциональной молекулярной электроники, является некоей стадией в переходе от полупроводниковой технологии к молекулярной. Представляется наиболее реалистичным использовать макроскопические свойства молекулярных систем, которые обуславливались бы структурными реорганизациями, происходящими на уровне отдельных молекулярных ансамблей. Физический принцип функционирования подобных электронных устройств должен снять размерные ограничения, по крайней мере, до размеров больших

молекулярных образований. С точки зрения электроники и потенциальной возможности стыковки молекулярных устройств с их полупроводниковыми аналогами, целесообразно иметь дело с молекулярными системами, изменяющими свои электронные свойства при внешних воздействиях, в первую очередь под воздействием электрических и электромагнитных полей.

В настоящее время для прогнозирования свойств будущих молекул и направлений синтеза используются методы математического моделирования: квантово-химические методы расчета энергетического спектра электронов, метод Монте-Карло и молекулярной динамики для расчета конформаций и надмолекулярных структур и т. д. Развиваются методы компьютерной графики для визуализации крупных молекул из тысяч атомов. Созданы конструкции и выделены из природных соединений более четырех миллионов различных органических молекул.

Технология имеет право называться молекулярной тогда, когда в ней в той или иной мере используются методы межмолекулярной самосборки — процесса агрегации определенного числа (5–100) молекул нескольких типов (5–50). Агрегация происходит за счет избирательных парных взаимодействий между отдельными участками молекул по принципу «ключ-замок». Процесс самосборки завершается, когда на поверхности частицы (надмолекулярной структуры) не будет центров парных взаимодействий. Для этого

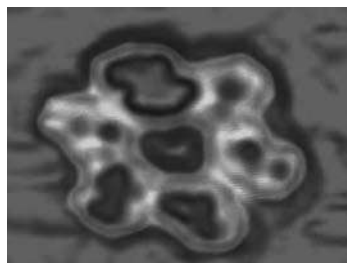


Рис. 6.1
Молекула-фрактал,
атомно-силовое изображение

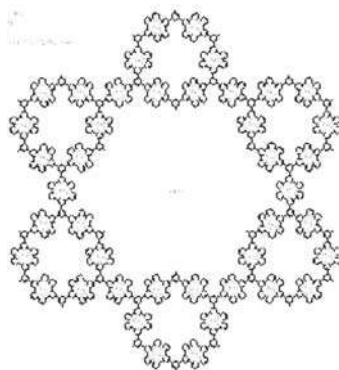


Рис. 6.2
Схема молекулы-фрактала

молекулы, завершающие процесс самосборки, должны иметь мало центров взаимодействий, чтобы, присоединившись этим центром к структуре, образовать нейтральный, не взаимодействующий, участок частицы. Эти рассуждения напоминают принцип сборки детской головоломки (пазл), представляющей собой произвольным образом разрезанную картинку, причем молекулярный сборщик до последнего момента не должен представлять себе, что у него может в итоге получиться.

Команде ученых из университета Акрона, Огайо, США, удалось синтезировать большую молекулу-фрактал, воспользовавшись технологией самосборки наноструктур. Молекула-фрактал представляет собой гексагональную наноструктуру с включениями атомов железа и рутения. Для того чтобы получить снимки молекулы для изучения ее морфологии, пришлось заморозить ее до -267°C . Размеры молекулы — всего 12 нм, однако это достаточно большие габариты для одиночной молекулы. Процесс синтеза молекулы во многом схож с получением полимеров. На рис. 6.1 приведено изображение одиночного звена такой молекулы в атомно-силовом микроскопе, правда, не очень хорошее, а структура всей молекулы приведена на рис. 6.2 [1].

Приведенные выше рассуждения относительно агрегации молекул были практически

реализованы для получения сверхтонких диэлектрических пленок толщиной в одну молекулу или атом по методу Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Как отмечено в [2], объектами исследований МЭ также могут выступать многослойные мембраны и сложные биологические образования: отдельные компоненты клеток и даже сами клетки живых организмов. Предполагается, что во всех этих простых и сложных образованиях поштучно контролируется набор молекул, их комбинация и взаимодействие. Сочетание традиционных полупроводниковых материалов и органических объектов, а также изучение их свойств представляет собой фундаментальное направление в современной молекулярной электронике.

Несмотря на все многообразие способов получения гетероструктур органическое вещество — неорганический полупроводник (ГСОН — гетероструктура органик–неорганик), перспективным направлением в формировании структур органических соединений является использование молекулярных технологий, к которым относятся метод Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) и метод полиионной сборки. Технология ЛБ во многих случаях универсальна, она основана на принципе послойного переноса мономолекулярных слоев органических веществ с поверхности водной субфазы на твердую подложку и позволяет формировать структуры органических молекул определенного состава, заданной структуры, степени упорядоченности и топологии [3]. Физико-химическими и спектральными свойствами пленок ЛБ можно управлять путем подбора химического состава монослоев, упорядоченного внедрения в них активных молекул, обладающих теми или иными функциональными особенностями. Получение монослоев, содержащих функционально-активные компоненты, может быть реализовано двумя способами. Первый из них заключается во введении в состав молекул монослоя функционально-активных групп в ходе синтеза полиаминокислоты (*in vitro*), второй — в смешивании молекул вводимого вещества и соли полиаминокислоты. Модификация поверхности пьезокварцевых резонаторов с помощью пленок ЛБ позволяет добиться более высокой чувствительности определения, снизить продолжительность анализа, выявить число монослоев, увеличить интенсивность аналитического сигнала.

По методике ЛБ можно последовательно наносить на подложку любое количество мономолекулярных слоев, причем различных. Этот метод начал активно применяться для получения ориентирующих покрытий в жидкокристаллических индикаторах. Метод ЛБ известен очень давно и имел непосредственное практическое применение в практике мореходства, когда при сильном шторме сообразительные мореходы выливали за борт бочку масла или жира. Образовавшаяся масляная пленка на всем пространстве своего растекания умирала стихию. Как выяснилось, масло образует на поверхности воды пленку толщиной в одну молекулу, и осознание того факта, что столь эфемерная структура поглощает гигантскую энергию морских волн, вызвало интерес к веществам, называемым поверхностно-активными.

Практические знания мореходов развил любознательный американец Бенджамин Франклин, в 1774 г. крайне удивившийся тому факту, что одна ложка масла растекается на поверхности в 2000 кв. м, образуя сплошную пленку, о чем он через 16 лет поведал потрясенному миру в журнале «Философские записки». То, что такая пленка имеет толщину в одну молекулу, осознал У. Рэлей только через 100 лет.

Особенностью молекулярной нанотехнологии является сочетание разнообразия органических молекул с невозможностью достоверно предсказать свойства получаемых элементов, что приводит к необходимости проведения громадного объема экспериментальных исследований. ЛБ пленки не являются исключением и отличаются по своим свойствам в чрезвычайно широком диапазоне. Они могут служить молекулярно гладкими проводниками, подзатворными диэлектриками в приборах МДП технологии, высокоразрешающими плазмостойкими резистами субмикронного диапазона, пироэлектрическими сенсорами и биосенсорами и др.

ЛБ технология представляет собой разновидность технологий молекулярного наслаивания и включает в себя ряд методов получения структур с заданным чередованием мономолекулярных слоев, предварительно формируемых на границе раздела фаз вода–воздух. Свободная поверхность воды имеет поверхностную энергию $72,75 \text{ эрг/см}^2$ при 20°C , в то время как бензол — около 22 эрг/см^2 , этанол — около 23 эрг/см^2 , а парафины — порядка 22 эрг/см^2 . Такая высокая величина поверхностной энергии обусловлена тем фактом, что из восьми водородных связей, образуемых двумя молекулами воды в объемной фазе, только семь могут быть насыщены на поверхности. Вещества, способные взаимодействовать с водой, замкнув на себе разорванную систему водородных связей, и уменьшать поверхностную энергию воды, называются поверхностно-активными (ПАВ). Молекулы таких веществ дифильны, т. е., как правило, в них можно выделить:

- сильно взаимодействующую с водой молекулярную группу, так называемую гидрофильную. Она может быть ионогенной, типа $(\text{COO}-\text{Na}^+, -\text{SO}_3\text{K}^+)$, или неионогенной, типа $(-\text{OH}, -\text{NO}_2, -\text{O}-\text{CO}-, \text{NH}_2)$;
- группу с полностью насыщенной системой валентных связей, например $(-\text{C}_6\text{H}_5)$ — гидрофобная группа.

Поверхностно-активное вещество характеризуется давлением растекания π_p ($5\text{--}15 \text{ дин/см}^2$) и давлением коллапса π_k ($30\text{--}70 \text{ дин/см}^2$). Давление растекания — это равновесное значение разности поверхностных натяжений свободной поверхности и поверхности, покрытой ленгмюровским слоем, образовавшимся от растекания кусочка объемной фазы в присутствии самой не растекшейся объемной фазы. Давление коллапса — это давление, при котором на поверхности воды начинает зарождаться объемная фаза, а в промежуточной области поверхностных давлений монослой устойчив.

Если в воду со сформированным на поверхности мономолекулярным слоем ПАВ начать погружать несмачиваемую (гидрофобную) пластину, поддерживая поверхностное давление постоянным, то монослой ПАВ начнет адсорбироваться на поверхность такой пластинки, так как это приводит к уменьшению межфазной поверхностной энергии на границе раздела фаз подложка–вода. Линия мениска в этом случае является особой линией, на которой имеет место скачок свободной поверхностной энергии, — часть подложки, уже погруженная в воду, является гидрофильной, в то время как «воздушная» часть подложки гидрофобна. Вследствие этого на линии мениска имеется два устойчивых значения краевого угла смачивания: φ° — угол оттекания, когда подложка идет вверх, и φ^Π — угол натекания, когда подложка идет вниз.

Краевые углы и высота поднятия мениска (h) определяются значениями межфазных поверхностных энергий и связаны с ними известными соотношениями:

$$\sigma_1 \cos \varphi = \sigma_2 - \sigma_{12}, \quad (6.1)$$

где σ_1 — поверхностное натяжение воды; σ_2 — поверхностная энергия подложки; σ_{12} — межфазное свободное поверхностное натяжение.

$$h_i = \alpha \sqrt{1 - \sin \varphi}, \quad (6.2)$$

где α — капиллярная постоянная.

При изменении направления движения подложки мениск стоит относительно подложки до тех пор, пока значение краевых углов смачивания не достигло своих предельных значений $\varphi_{\text{вверх}}$ и $\varphi_{\text{вниз}}$ соответственно. После этого начинается нанесение мономолекулярного слоя. При движении подложки вверх возможны два случая: $\varphi_{\text{вверх}} \neq 0$ и $\varphi_{\text{вверх}} = 0$, т. е. полное смачивание подложки. Значение $\varphi_{\text{вверх}}$ определяется природой мономолекулярного слоя. Если $\varphi_{\text{вверх}} = 0$, ЛБ пленки получают низкого качества и нанесение слоев требует сушки после нанесения каждого слоя. При нанесении поверхностное давление π должно быть больше давления растекания. Если $\pi_s < \pi_p$, то монослой, адсорбированный на подложку при движении последней, сползет с подложки снова на воду.

Величина предельного поднятия/опускания мениска выразится как

$$h_i \cong \sigma_i = \sqrt{\sigma_{12} / \rho g}, \quad (6.3)$$

что обычно составляет величину порядка 1 мм, т. е. много больше толщины монослоя ($\sim 20 \text{ \AA}$), где σ_{12} — межфазное свободное поверхностное натяжение до осаждения слоев на подложку; ρ — плотность воды; g — ускорение свободного падения.

Тот факт, что h — столь велико, имеет фундаментальное значение, так как именно это обстоятельство определяет устойчивость мономолекулярных слоев и технологии их нанесения к вибрациям, т. е. наличие вибраций и волн на поверхности практически не влияет на качество получаемых структур, что удешевляет себестоимость технологии.

Схема установки для получения ЛБ пленок приведена на рис. 6.3. Установка состоит из емкости, в которой находится жидкость, — она называется ванной; поверхностных барьеров,двигающихся встречно-согласованно по краям ванны; электронных весов Вильгельми для измерения величины поверхностного давления в монослой и устройства перемещения подложки. Ванна изготавливается из химически инертного материала, чаще всего из политетрафторэтилена. Электронные весы Вильгельми основаны на принципе измерения усилий, необходимых для компенсации действия на пластинку Вильгельми силы поверхностного давления в монослой.

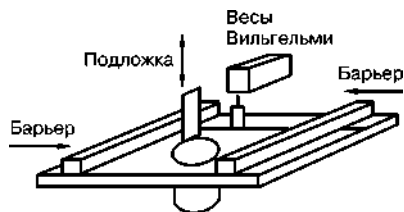


Рис. 6.3
Схема установки
Ленгмюра-Блоджетт

Современная ЛБ установка (например, производства корпорации МДТ, Россия) должна обеспечивать следующие возможности:

- точность измерения и поддержания поверхностного давления 0,1 дин/см;
- точность определения площади монослоя до 1%;
- определение зарядового состояния монослоя;
- определение поверхностной вязкости;
- обеспечение послойного формирования сложных и нецентросимметричных структур с определением коэффициента переноса;
- обеспечение быстрой и эффективной очистки рабочей поверхности воды, собственно ЛБ ванн и барьеров.

ЛБ пленки являются чрезвычайно удобным объектом для исследования с помощью СТМ и АСМ, причем удается наблюдать хорошо воспроизводимые упорядоченные структуры прямо на воздухе. Поскольку большинство ЛБ пленок являются диэлектриками, то, пользуясь СТМ, можно изучать пленки толщиной не более трех молекулярных слоев на проводящей подложке, причем подложка должна быть молекулярно гладкой и однородной по величине туннельного тока. В качестве таких подложек могут выступать монокристаллы благородных металлов, монокристаллический графит (Highly Oriented Pyrolytic Graphite — НОРГ). Применение НОРГ удобно, но необходимо обращать внимание на его качество, поскольку на его поверхности существуют линейные дислокации и цепочные структуры, связанные с разориентацией плоскостей.

Необходимо отметить, что в настоящее время существует технология получения качественных полиамидных пленок ЛБ. Это достижение стало возможным благодаря тщательному изучению термодинамики монослоя соли полиамидокислоты на границе раздела вода–воздух, которое включало в себя анализ экспериментально полученных изотерм сжатия, зависимости площади от времени при постоянном давлении, анализ зависимости коэффициента переноса от числа слоев при различных значениях технологических параметров (давление нанесения и т. д.). Установлено, что молекулы соли полиамидокислоты образуют монослой жидко-растянутого типа. Это утверждение основано на том, что значение площади, приходящейся на одно звено полимера в плотно упакованном состоянии, составляет 1,38 нм². Оно соответствует следующему модельному представлению: ароматические кольца молекул соли полиамидокислоты лежат на поверхности воды. И если бы две длинные алкильные цепочки были расположены так же, как у стеариновой кислоты, то площадь, приходящаяся на одно звено полимера, должна составлять 0,5 нм², что много меньше, чем наблюдаемое значение 1,38 нм². Это свидетельствует о том, что монослойная пленка соли полиамидокислоты относится к жидко-растянутому типу, в котором цепочки отталкиваются друг от друга из-за одноименного заряда их концевых групп. Технология Ленгмюра–Блоджетт позволяет получать полиимидные пленки толщиной от 0,4 до 100 нм с шагом 0,4 нм; никаким другим способом нельзя получить полиимидные пленки меньшей толщины. Самым распространенным применением полиимидов является использование их в качестве диэлектрических слоев. Одним из преимуществ полиимидов как диэлектриков по сравнению с

неорганическими материалами (такими как SiO_2 , Si_3N_4) является их способность сглаживать неровности поверхности (планаризация) пластины. Значительная часть научных работ фокусируется на применении полиамидных ПЛБ в качестве слоев, ориентирующих жидкокристаллические (ЖК) материалы, в различных ЖК-устройствах. Метод ЛБ позволяет обеспечить регулируемое по толщине формирование ориентирующих слоев толщиной от десятых долей до сотен нанометров, причем данные слои не требуют операции натирания, поскольку известно, что полимерные цепи полиамидных ПЛБ преимущественно ориентируются параллельно направлению движения подложки. ПЛБ на основе полиимидов могут быть использованы для ориентации ЖК разных типов, в том числе и сегнетоэлектрических. Важным параметром пленок ЛБ является их толщина. Эллипсометрическим методом определены показатель преломления и толщина пленок Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) диметилотдадециламмониевой соли полиамидокислоты (ПАК) и полиимидных пленок, полученных в результате термической имидизации ПАК. Показатель преломления и толщина монослоя ПЛБ до и после имидизации составили $1,500 \pm 0,016$ нм, $1,685 \pm 0,038$ и $1,8 \pm 0,2$, $0,5 \pm 0,1$ нм, соответственно. Обнаружена тенденция увеличения показателя преломления полиамидной ПЛБ с ростом количества монослоев.

Перспективным направлением прикладных исследований, связанных с полиамидными ПЛБ, является определение возможности их использования для создания покрытий с заданным коэффициентом отражения. Полиамидные ПЛБ применяются в качестве газоселективных мембран. Для создания новых поколений газовых сенсоров на основе пленок ЛБ представляется перспективным использование объемно-полостных молекул, например циклодекстринов, для которых возможна реализация принципа «гость–хозяин». Таким образом, метод ЛБ позволяет воплотить идеи молекулярной архитектуры, т. е. дает возможность наслаивать друг на друга мономолекулярные слои различных веществ. Используя сравнительно простые способы управления свойствами, можно получить ЛБ-сверхрешетки, т. е. многокомпонентные слоистые структуры (от единиц до сотен монослоев) с периодом от десятка ангстрем до десятка и сотен нанометров. При этом каждый слой может иметь совершенно разные толщины и различные физико-химические свойства. Такие многокомпонентные ПЛБ представляют наибольший интерес для молекулярной электроники [2].

Наноразмерные органические пленки на твердых подложках позволяют также получить метод полиионной сборки. Этот новый и перспективный метод получения наноразмерных мультислойных пленок сводится к последовательной адсорбции на подложке полиионных молекул с зарядами разного знака из водного раствора. Полиионные молекулы — это полимерные молекулы, в мономерных звеньях которых содержатся группы из связанных иона и противоиона, обеспечивающего электронейтральность. В воде происходит диссоциация этих групп и молекулы приобретают заряд. В соответствии со знаком этого заряда полиионные молекулы делят на полианионы и поликатионы. Растворы полиионных молекул называют полиэлектролитами. Адсорбция полиионных молекул на подложку происходит эффективнее, если ее поверхность

имеет заряд, по знаку противоположный заряду полиионов. На адсорбированный слой можно нанести другой слой, состоящий из противоположно заряженных полиионов. Таким образом, на поверхность подложки можно адсорбировать слой за слоем. В полиионные покрытия можно встраивать наночастицы неорганических материалов, благодаря чему можно получать слои, например, с магнитными свойствами. Благодаря простоте метода полиионной самосборки, процесс нанесения наноразмерных покрытий может осуществляться как вручную, так и в автоматическом режиме. Возможности пленочных технологий не исчерпываются использованием пленок в качестве активных функциональных слоев в молекулярных чипах. Пленки могут играть роль нанофабрик, позволяющих проводить планированный синтез функциональных элементов, выстраиваемых на той же плоскости или в объеме, прилегающем к плоскости, а также нанороботов, совершающих доставку исходных компонентов к месту реакции и продвигающих продукты реакции к месту следующего этапа или к другому приемнику. Примером могут служить монослои жирных кислот на поверхности электролитов, благодаря которым и непосредственно под которыми происходит синтез металлических наночастиц [2].

Одной из проблем нанотехнологии является мезоскопия — получение стабильных элементов с воспроизводимыми характеристиками. По мнению ряда исследователей, для получения воспроизводимых характеристик нанометровые структуры должны строиться из веществ с низкой адсорбционной способностью, иметь полностью насыщенные химические связи и быть химически тождественными по составу (т. е. быть молекулами). Впрочем, известны и полностью противоположные воззрения. В настоящее время уже возможно моделировать процессы и элементы нанометровых размеров и исследовать их характеристики.

Для моделирования нанoeлектронных активных элементов интерес представляют и ЛБ пленки, однако при изучении их макроскопических свойств трудно оценить их пригодность и технологичность для получения молекулярно-однородных слоев, необходимых для моделирования наноструктур. Необходимо исследовать их методами туннельно-зондовой нанотехнологии.

Метод молекулярного наслаивания (МН) основан на синтезе твердых веществ на поверхности твердого тела, кристаллическая решетка которого служит матрицей для сборки структурных единиц. Синтезированные вещества с большой точностью повторяют кристаллическое строение материала подложки.

Разновидностью МН является метод атомарно-слоевой эпитаксии, с помощью которого был осуществлен синтез тонкопленочных слоев оксидов и сульфидов в технологии полупроводниковых приборов и который нашел применение при низкотемпературном выращивании арсенида галлия. Уникальные свойства этого метода позволяют получать регулярно построенные твердые вещества с высокой степенью стехиометрии; осуществлять фазовые превращения при более низких энергиях, так как отсутствуют затраты энергии на зародышеобразование и разрыв прочных химических связей; легко управлять химическим составом и строением синтезируемого вещества; проводить синтез нескольких химических веществ в заданной последовательности при сравни-

тельно низких температурах и давлениях. При молекулярном наслаивании возможно применение радиационной стимуляции, что позволяет получить формируемые слои с требуемыми свойствами при температурах более низких, чем при нестимулированном МН.

Основные параметры СБИС в значительной степени определяются характеристиками границ раздела, которые формируются по правилам структурного и геометрического соответствия. Поэтому в случае гетероморфной границы раздела, когда плоские решетки двух или более соприкасающихся фаз должны иметь общую кристаллографическую природу и наиболее близкие геометрические параметры (расхождение по размерам не должно превышать 15%), задача по формированию границы сводится к удалению неконтролируемых примесей с поверхности матрицы, залечиванию дефектов на ее поверхности и нанесению требуемой фазы высокой степени стехиометрии. Для решения этой задачи разработан совмещенный процесс, включающий в себя удаление с поверхности полупроводника неконтролируемых по химическому составу фаз (например, кислородных соединений, образующихся при контакте поверхности полупроводника с воздухом и технологическими средами) и стабилизацию подготовленной и очищенной поверхности путем обработки легко диссоциирующими соединениями, содержащими активные атомы галогенов, серы и т. д.

В этом случае происходит «залечивание» разорванных химических связей на поверхности полупроводниковой подложки с образованием комплексов типа $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ для кремния, $=\text{Ga}-\text{SH}$ — для арсенида галлия и других, что улучшает и стабилизирует свойства границы раздела. Затем наносится необходимый слой полупроводника или диэлектрика в соответствии со структурными и геометрическими принципами построения межфазных границ раздела, как это показано на рис. 6.4.

Метод МН позволяет осуществлять совмещенный процесс при низких температурах ($T \leq 500 \text{ К}$), что важно для технологии СБИС на кремнии и принципиально для технологии на основе многокомпонентных полупроводников. Прецизионность роста при МН позволяет управлять им на уровне монослоя $\sim 0,3 \text{ нм}$ и добиваться высокой стехиометрии.

Для предотвращения деградации и разрушения границы раздела непосредственно на границе раздела формируют сверхтонкий слой, являющийся химически инертным по отношению к обоим пограничным фазам. Этот промежуточный слой называют барьерным. Он должен быть очень тонким (1–2 нм), чтобы не влиять на кристаллографическую природу формируемой границы раздела (при таких толщинах барьерный слой наследует природу матрицы и наносимого функционального слоя, не нарушая принципа структурного

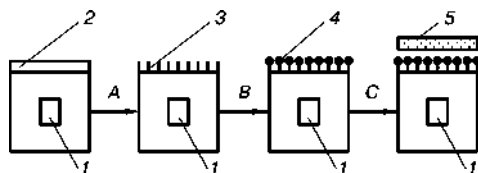


Рис. 6.4

Схема формирования межфазных границ раздела:

1 — полупроводниковая подложка; 2 — «воздушные оксиды»; 3 — «разорванные» химические связи и дефекты; 4 — «залеченные» дефекты; 5 — функциональный слой. А — процесс травления; В — обработка легкодиссоциирующими галогеносодержащими соединениями; С — нанесение функционального слоя.

соответствия), и сплошным, чтобы обеспечить наиболее полную пассивацию поверхности.

Метод МН позволяет достаточно просто модифицировать поверхности полупроводников для различных целей, формировать один или несколько монослоев, содержащих кислород, серу или азот, т. е. производить оксидирование, сульфидирование или нитридизацию поверхности. В этом случае граница раздела формируется по правилам соответствия нормированных объемов в системе полупроводник — переходная область — функциональный слой. Нитридизация и сульфидирование на уровне нескольких монослоев арсенида галлия, например, позволяет значительно улучшить качество границы раздела полупроводник–диэлектрик и уменьшить деградацию электрофизических параметров такой структуры.

Также обработка поверхности функциональных слоев СБИС алкилами различных соединений методом МН перед нанесением резиста в операциях субмикронной литографии повышает выход годных по геометрии элементов в 2–3 раза, поскольку одновременно улучшает адгезию резистов к подложке.

Развитие прецизионных методов литографии, молекулярного насаивания и молекулярно-лучевой эпитаксии привело к практической реализации структур, называемых квантовыми ямами, проволоками, точками и сверхрешетками.

6.2. КВАНТОВЫЕ ЯМЫ, ПРОВОЛОКИ И ТОЧКИ

При переходе от объектов макроскопического мира к мезомиру, уменьшая постепенно размеры образца от макроскопических до наноразмерных значений, мы наблюдаем, как свойства объекта сначала остаются неизменными, затем на границе мезомира начинают медленно меняться, а при размерах менее 100 нм могут меняться радикально. Если размеры образца в одном измерении лежат в нанометровом диапазоне, а в двух других остаются большими (микроскопическими), то получившаяся структура называется квантовой ямой. Если образец наноразмерен в двух измерениях и имеет большие размеры в третьем, то такой объект называют квантовой проволокой или квантовым колодцем. Предельный случай этого процесса уменьшения размеров, при котором размеры во всех трех измерениях лежат в нижней части нанометрового диапазона, называется квантовой точкой. Прилагательное «квантовый» в названиях этих трех типов наноструктур используют потому, что в области ультрамалых масштабов возникает изменение свойств квантовомеханической природы.

Особенно интересным является воздействие таких изменений на электронные свойства. Поэтому разработка нового, более эффективного и менее энергоемкого поколения приборов микроэлектроники, плавного перетекающих в нанoeлектронику, основывается на тонких квантово-механических эффектах с использованием волновых свойств электронов. Согласно квантовой теории электрон обладает волновыми свойствами в области пространства, размеры которой сопоставимы с длиной волны электрона. Расчетные данные длины

волны де Бройля при комнатной температуре для электрона в металлах — порядка 1 нм, а для полупроводников — в районе 100 нм. В некоторых полупроводниковых соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ волны де Бройля для электронов имеют значения от 10 до 60 нм. К примеру, длина волны электрона в арсениде галлия составляет около 20 нм. Локализовать электрон в ограниченном объеме арсенида галлия можно с помощью энергетических барьеров, для этого материала таким барьером может служить окружение из слоев более широкозонного $Ga_{1-x}Al_xAs$.

Если физические размеры (протяженность) энергетического барьера таковы, что обуславливают проявление волновых свойств электрона, то наблюдается эффект туннелирования. В структуре из последовательных тонких слоев GaAs и более широкозонного $Ga_{1-x}Al_xAs$ электроны будут беспрепятственно переходить из одного слоя в другой. При увеличении напряжения, приложенного к такой гетероструктуре, туннельный ток будет расти до определенного, «резонансного» напряжения, затем появится область отрицательного дифференциального сопротивления с минимумом при так называемом долинном напряжении, как это показано на рис. 6.5. По своим абсолютным значениям резонансное и «долинное» напряжения могут быть очень близким, но эффекты, которые они вызывают, — разные, поскольку обусловлены размерным квантованием в структурах с большим размерным ограничением.

Одномерное ограничение потенциальной ямы, описанное выше, принято называть квантовой ямой; двумерное — квантовой нитью; трехмерное — квантовой точкой, как это показано на рис. 6.6.

При трехмерном ограничении (в квантовой точке) может быть реализовано полное квантование электронов, т. е. квантовую точку можно представить как некий искусственно созданный суператом, имеющий свой энергетический спектр электронов. Полупроводниковые нанокристаллы, т. е. кристаллы с очень маленькими (около 10–20 нм) размерами, представляют разновидность таких квантовых точек. Строго говоря, они не являются точками, но в настоящее время словосочетание «квантовые точки» уже стало термином.

Квантовыми их называли потому, что при столь малых размерах в них проявляются квантовые, т. е. дискретные, свойства электронов. Физические свойства нанокристаллов могут принципиально отличаться от массивных кристаллов, например вещество с металлическими свойствами только за счет уменьшения размеров может перейти в диэлектрическое состояние.

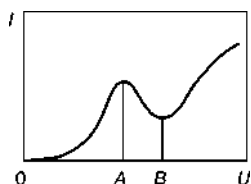


Рис. 6.5
ВАХ прибора
с квантовой ямой:

A — резонансное напряжение;
B — долинное напряжение.

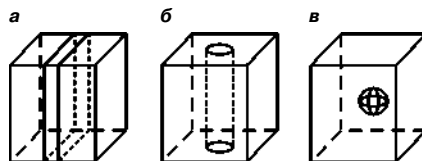


Рис. 6.6
Размерные ограничения
квантовых ям:

а — схема квантовой ямы; б — квантовой
нити; в — квантовой точки.

При соединении двух полупроводников у границы их раздела происходит перераспределение электрического заряда и образуется так называемый гетеропереход, который в принципе можно рассматривать как одну сторону потенциальной ямы, поскольку к ее образованию приводит последовательный рост двух гетеропереходов. Если характерный размер потенциальной ямы в направлении, перпендикулярном гетерогранице, порядка или меньше длины волны де Бройля для электронов в данном полупроводнике, то движение электронов в данном направлении квантовано. При этом электроны могут свободно двигаться вдоль границы раздела материалов, т. е. ведут себя как двумерные. В такой квантовой яме в зависимости от ее размеров возникает один или несколько уровней энергии. При легировании полупроводника эти уровни будут заполнены двумерными электронами, которые могут двигаться только в плоскости.

Согласно концепции, предложенной Ватанабе, суператом представляет собой гетероструктуру, состоящую из сферического ядра, модулированно-легированного донорной примесью, и окружающей беспримесной матрицы, с большим сродством к электрону. Если скачок энергии на гетерогранице достаточно велик, то все доноры в ядре ионизируются, что приводит к образованию почти центросимметричного кулоновского потенциала вне ядра. Этот потенциал удерживает вокруг положительно заряженного ядра электроны, освобожденные от доноров, таким образом образуется квазиатомная структура.

Примером является ядро AlAs в GaAs. Когда диаметр ядра сравним или меньше длины волны электронов, электронные состояния квантуются не только в радиальном, но и в перпендикулярном ему направлении. При легировании донором Z все Z -электроны связаны кулоновскими силами, и эта композиция очень похожа на структуру обычных атомов, с одной лишь разницей, что ядро суператома намного больше, чем ядро обычного атома. Минимальный диаметр ядра определяется пределом растворимости легирующей примеси S и ее атомным номером Z :

$$d = d_0(6Z/\pi kS)^{1/3}, \quad (6.4)$$

где d_0 — постоянная кристаллической решетки материала ядра; k — число донорских мест в элементарной ячейке ядра. Так, для ядра AlAs в GaAs в случае $S = 0,01\%$ минимальный размер ядра суператома составляет 4,8 нм для $Z = 14$ (суперкремний) и 7,6 нм для $Z = 50$ (суперолово). В зависимости от предела растворимости примеси в материале ядра при разумном диаметре ядра ($d \approx 10$ нм) величина Z для такого суператома может превосходить порядковые номера всех известных элементов таблицы Менделеева. Кроме того, конфигурация заполнения электронами энергетических уровней в суператоме может сильно отличаться от обычной последовательности уровней в атоме с тем же зарядом. Реальным аналогом суперкристалла является упорядоченная система из микровыделений пересыщенного твердого раствора легирующей примеси в матрице кристаллического (или стеклообразного, аморфного) полупроводника.

С практической наноэлектронной точки зрения, атомоподобный электронный спектр носителей в квантовых точках в случае, если расстояние между

уровнями заметно больше тепловой энергии, дает возможность устранить основную проблему современной микро- и оптоэлектроники — «размывание» носителей заряда в энергетическом окне порядка kT , приводящее к деградации свойств приборов при повышении рабочей температуры. Кроме того, все важнейшие для применений характеристики материала, например время излучательной рекомбинации, время энергетической релаксации между электронными подуровнями, коэффициенты Оже-рекомбинации и т. д., оказываются кардинально зависящими от геометрического размера и формы квантовой точки, что позволяет использовать одну и ту же полупроводниковую систему для реализации приборов с существенно различающимися требованиями к активной среде.

С теоретической точки зрения все в порядке. Дело осталось за малым: как получать квантовые точки и как ими оперировать. Как упоминалось ранее, есть два принципа создания наноструктур — сверху (путем использования макрообразцов и их последующего дробления) и снизу — путем создания наноструктур из отдельных атомов и молекул, методом соединения и выстраивания отдельных атомов и молекул в упорядоченную структуру. Этот подход можно осуществить с помощью самосборки или некоторой последовательности каталитических химических реакций. Такие процессы широко распространены в биологических системах, где, например, катализаторы, называемые ферментами, собирая аминокислоты, формируют живые ткани, образующие и поддерживающие органы тела.

При подходе сверху вниз процесс начинается с обработки макромасштабного объекта или структуры и состоит в постепенном уменьшении их размеров. Один из основных технологических процессов при таком подходе является прецизионная литография, использующая в качестве инструмента пучки элементарных частиц или кванты мягкого рентгеновского или жесткого ультрафиолетового излучения. Процесс состоит в облучении образца, покрытого слоем, чувствительным к такому воздействию (резистом), через некоторый шаблон или непосредственно остросфокусированным пучком излучения. Затем этот шаблон удаляется, а на поверхности с помощью плазмо-химической или ионно-лучевой обработки формируют наноструктуру. Естественно, что размеры пучка или элементов шаблона должны обеспечивать требуемую прецизионность. Через вскрытые окна осуществляется ионная имплантация частиц, которые и создадут требуемую квантовую структуру. Поскольку ионная имплантация позволяет создавать скрытые легированные слои, такая технология позволяет реализовывать квантовые нити и квантовые точки.

Возможна реализация и обратного способа — получение полупроводниковых нанокристаллов, каждый из которых будет обладать свойствами квантовой точки, и последующая их сборка в микро- или даже макроструктуру.

Поскольку в последние годы разработаны методы, позволяющие получать нанокристаллы многих веществ, интерес к ним существует уже не только теоретический, но и практический. Осуществлена принципиальная возможность создания приборов на основе нанокристаллов, например лазеров или

наноразмерных элементов памяти, с параметрами лучшими, чем у существующих в настоящее время.

Одним из эффективных способов изготовления размерно ограниченных структур является молекулярно-лучевая эпитаксия, представляющая собой совершенную технологию выращивания монокристаллических слоев с контролем толщины на уровне атомных размеров, которая позволяет создавать абсолютно новые структуры и приборы. Ее отличие от ранее существовавших различных методов вакуумного напыления заключается в высоком уровне контроля условий конденсации атомов или молекул и возможности управлять этим процессом с большой точностью, что и будет рассмотрено далее. Вакуум в установках молекулярно-лучевой эпитаксии составляет 10^{-10} – 10^{-11} мм рт. ст.

Экспериментально было обнаружено, что при пониженных температурах роста при монослойном росте полупроводника с параметрами кристаллической решетки, отличающимися от параметров решетки подложки, можно получить на поверхности роста почти одинаковые по размеру островки. Островки осаждаемого полупроводника пирамидальной формы практически не содержат дефектов, представляют собой квантовые точки. Такой процесс получил название самоорганизации квантовых точек в процессе роста. Движущей силой образования островков, а не плоского слоя, является стремление системы к минимуму энергии. При несовпадении параметров решетки возникают упругие деформации как возникающего островка, так и подложки. Если в процессе роста поверхность остается плоской, то энергия упругой деформации растет, а энергия поверхности не изменяется. При определенной толщине (обычно несколько монослоев) такая ситуация становится энергетически невыгодной. Минимуму энергии системы будет соответствовать образование трехмерных островков-пирамидок, в которых основание будет сильно деформировано, но деформация будет убывать по мере удаления от подложки к вершине пирамидки. Один слой, называемый смачивающим слоем, отделяет пирамидки от подложки. Микрофотография таких пирамидок приведена на рис. 6.7.

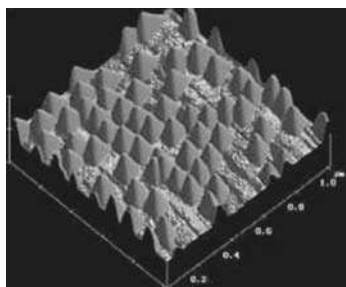


Рис. 6.7
Изображение квантовых точек PbSe на поверхности слоя PbTe, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии

Однако если природные атомы неотличимы один от другого, то созданные квантовые точки не столь совершенны. Получаемые в процессе роста полупроводниковых гетероструктур массивы островков нанометровых размеров (квантовых точек) не представляют собой набор совершенно одинаковых объектов, как это хорошо видно на рис. 6.7.

Каждый «искусственный атом» состоит из тысяч атомов естественных, и нет никаких законов, требующих, чтобы число (и расположение) атомов в каждом из островков в точности совпадало. Как правило, наблюдается довольно значительный разброс размеров таких островков, что, естественно, приводит к различию энергетических спектров отдельных «искусственных атомов». Это неудобно для практических применений (например, результирующий спектр

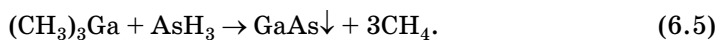
излучения структуры с квантовыми точками, являющийся суперпозицией линий излучения отдельных квантовых точек, — достаточно широкая полоса (шириной в несколько десятков мэВ при положении максимума линии излучения в ближнем инфракрасном или видимом диапазоне)). Поэтому крайне актуальна задача минимизации разброса размеров выращиваемых квантовых точек.

Система квантовых точек в PbSe/PbTe, показанная на рис. 6.7, характеризуется значительным различием постоянных кристаллической решетки двух материалов, и для нее спонтанное формирование наноразмерных островков (квантовых точек) идет в режиме Странского–Крастанова. В этом режиме процесс возникновения квантовых точек происходит следующим образом: при росте первого мономолекулярного слоя одного соединения (например, InAs) на поверхности второго (например, GaAs) из-за различия постоянных кристаллической решетки материалов возникают упругие напряжения, при продолжении осаждения вещества они увеличиваются и становятся выгодным уже не равномерное распределение вещества по поверхности (т. е. не продолжение роста сплошного слоя), а образование отдельных «капель» вещества на поверхности первого слоя (его называют «смачивающим» слоем) — это способствует минимизации напряжений в получающейся структуре. Таким образом и возникают знаменитые пирамидки.

Можно утверждать, что движущей силой образования квантовых точек в процессе самоорганизации является уменьшение энергии деформации. Так, если на подложке из арсенида галлия растить слой арсенида индия, параметры решетки которого больше, то возникнут упругие напряжения, приводящие к росту островков (квантовых точек) InAs на поверхности GaAs. Поверхность покрывается пирамидками InAs с размерами в несколько десятков ангстрем. Оказывается более выгодным формирование островков по сравнению с однородно-напряженной поверхностью. Рост пирамид происходит до полного снятия упругого напряжения на вершине пирамиды.

Образование согласованно-напряженных островков на поверхности зависит от двух параметров: рассогласования решеток и количества осажденного на поверхность материала. Минимум энергии соответствует образованию одинаковых по размеру и форме островков. Таким способом удастся вырастить не только монослой пирамид на поверхности арсенида галлия, но и последовательные слои. При этом вершины пирамид являются зародышами образования пирамид в новом слое.

Другим способом роста является метод газофазной эпитаксии. В этом методе на кристаллическую подложку в специальном реакторе осаждается требуемое вещество, получаемое из газовой фазы в результате химической реакции. В случае осаждения GaAs основную реакцию можно записать в виде



Осаждение GaAs проходит при 650°C. Если на GaAs осаждать InAs в количестве нескольких монослоев, то можно также получить поверхность, покрытую пирамидками — квантовыми точками. Причина их образования та же самая, что и при росте с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии — уменьшение энергии системы за счет уменьшения энергии упругой деформации.

Один из наиболее перспективных способов получения квантовых точек, при котором получают нанокристаллы без внутренних упругих напряжений, основан на методах коллоидной химии. Он позволяет получать нанокристаллы элементов II–IV (например, CdS) или III–V (например, InP, GaP, GaInP, GaAs, InAs) групп Периодической системы элементов сферической формы размером от 1 до 5 нм в органических растворителях, полимеризующихся при комнатной или более низкой температуре. Отличительными особенностями этого метода являются низкая температура (около 200°C) синтеза коллоидных частиц, возможность широкого изменения концентрации полупроводниковых частиц, небольшая концентрация поверхностных дефектов.

Раствор химических реагентов, содержащих соединения элементов II и IV групп, вводят в растворитель, содержащий молекулы, взаимодействующие с поверхностью возникающих наночастиц. Это ограничивает рост частиц. Более крупные частицы можно осадить и получить раствор практически одинаковых по размеру частиц, этот процесс называется седиментацией. В настоящее время удается отделить частицы с диаметрами, различающимися только на несколько процентов. Синтез таким способом веществ III–V групп Периодической системы элементов более труден. Не должно содержаться ни воздуха, ни воды, температура реакции выше, продолжительность реакции дольше, приходится использовать более сложные химические соединения. Полученные частицы можно изучать в растворе, в виде порошка или помещать в прозрачный полимер или органическое стекло.

Можно осуществлять рост кристаллов в стеклянной матрице при температуре 550–700°C. Такая температура обычно превышает температуру плавления объемных полупроводниковых кристаллов, составляющую 400–500°C. С уменьшением размера нанокристалла до 1–2 нм температура плавления понижается до 200–250°C. К недостаткам такого роста относятся широкий разброс размеров частиц, невозможность воздействовать на параметры границы раздела стекло–нанокристалл.

Полупроводниковые нанокристаллы, играющие роль квантовых точек, существенно меньше традиционных для современной электроники структур с характерными размерами от микрона и более. Во многих случаях свойства нанокристаллов соответствуют атомам. Например, низшее по энергии состояние электрона в нанокристалле соответствует *s*-состоянию электрона в атоме, а следующее — *p*-состоянию. Заполнение состояний двумя или шестью электронами в квантовой точке наиболее выгодно по энергии, в атоме это соответствует полностью заполненным электронным оболочкам.

Пример квантовой точки, представляющей собой нанокристаллик Ge в матрице 4H-SiC, полученный в университете г. Йена путем ионной имплантации и последующего отжига, представлен на рис. 6.8. Особенности контраста кристаллика позволяют говорить о том, что он имеет гексагональную упаковку и ориентирован направлением [0001] вдоль пучка ионов [4].

Структуры с квантовыми точками перспективны для создания полупроводниковых лазеров. Электрон в квантовой точке переходит с одного уровня в зоне проводимости на другой, в валентной зоне, с испусканием фотона с энергией $h\nu$, равной разности энергий уровней размерного квантования. Если в

структуре с множеством одинаковых квантовых точек инициировать согласованные переходы электронов, то возникает лазерное излучение. Электроны на уровне обычно попадают при пропускании тока через структуру. Поскольку понижение размерности кристалла уменьшает ширину зон размерного квантования, в квантовой точке существуют только дискретные уровни энергии, как в атоме, это ведет к более узким оптическим спектрам. В структурах полупроводниковых квантовых точек происходит понижение порогового тока лазерной генерации, возможны большие скорости модуляции излучения. На квантовых точках можно создавать одноэлектронные транзисторы, что и будет рассмотрено далее.

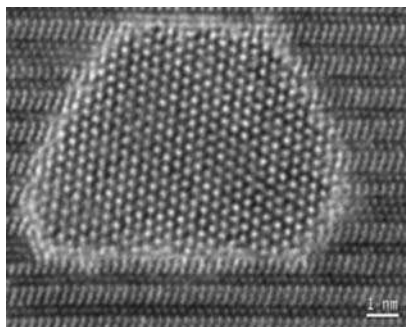


Рис. 6.8
Нанокристаллит германия

Несомненным успехом в развитии молекулярной электроники являются работы Р. Волкова, разработавшего и проверившего новую концепцию молекулярного транзистора, основанную на утверждении, что одиночный заряженный атом на поверхности кремния может управлять проводимостью близлежащей молекулы. В результате исследования оценки влияния электрического потенциала на проводимость в молекулярном масштабе удалось установить контроль над отдельной молекулой. Было продемонстрировано, что отдельный атом на поверхности кремниевого кристалла может быть целенаправленно заряжен, в то время как окружающие его атомы остаются электрически нейтральными. Молекула, помещенная рядом с заряженным атомом, испытывает его воздействие, что вызывает электрический ток по молекуле от одного полюса к другому. Ток, текущий через молекулу, может быть «включен» и «выключен» изменением состояния заряда смежного атома. Модель такого молекулярного транзистора представлена на рис. 6.9.

Разработанный в последнее время литографический метод получения квантовых колодцев позволяет избежать недостатков традиционных литографий — необходимости гермозоны, или «чистой комнаты», применения сложных многостадийных процессов и применения масок. На кремниевую подложку наносятся коллоидные частицы амидин-модифицированного полистирольного «латекса» (APSL), после чего система обрабатывается в автоклаве при температуре 120°C в воде, в результате чего функциональные группы, находящиеся на коллоидных частицах, подвергаются гидролизу с образованием гидроксида аммония. В свою очередь, образовавшийся гидроксид аммония в жестких условиях гидротермальной обработки подтравливает кремние-

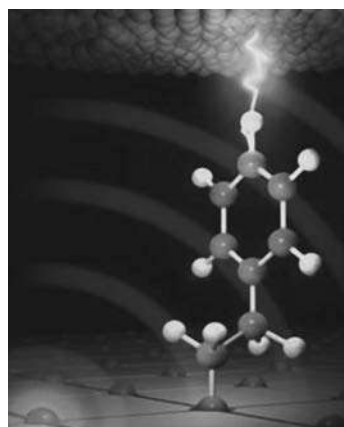


Рис. 6.9
Модель работы
молекулярного транзистора

вую подложку в строго определенных областях контакта с частицами. Форма образующихся наноклодцев, в России их принято называть нанонитями, зависит от ориентации подложки, поскольку скорость травления кремния в различных направлениях неодинакова. Травление идет преимущественно под нанесенными коллоидными наночастицами, что обусловлено высокой скоростью диффузии травящих гидроксид ионов (коэффициент диффузии гидроксид-иона $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ при 120°C). По этой причине концентрация гидроксид-иона за пределами периметра, ограниченного коллоидными наночастицами, крайне мала, и именно это обстоятельство позволяет достаточно строго контролировать размер образующихся наноклодцев. На рис. 6.10 показаны наноклодцы различной конфигурации.

Кроме квантовых точек большой интерес у нанотехнологов вызывают квантовые нити, представляющие собой двумерные электронные системы, в которых движение электронов в двух направлениях ограничено за счет физических размеров нити. Большинство способов изготовления квантовых нитей основываются на том, что в системе с двумерным электронным газом ограничивается движение электронов еще в одном из направлений. Для этого есть несколько способов. Наиболее очевидный — это непосредственное формирование узкой полоски с помощью литографической техники, которая достигла уже высочайшей разрешающей способности. При этом для получения электронных нитей шириной в сотни ангстрем, где квантование энергий электронов будет заметным, необязательно делать полоски именно такой ширины, что требует литографической техники сверхвысокого разрешения. Дело в том, что на боковых гранях вытравленной полоски, как и на свободной поверхности полупроводника, образуются поверхностные состояния, создающие, как правило, слой обеднения. Этот слой вызывает дополнительное сужение проводящего канала, в результате чего квантовые эффекты можно наблюдать и в полосках большей ширины — порядка десятой доли микрона. Другая технология предусматривает покрытие поверхности полупроводниковой структуры металлическим электродом, создающим с полупроводником контакт Шоттки и имеющим узкую щель. Если гетерограница находится достаточно близко от поверхности, в слое обеднения, то двумерные электроны на границе будут отсутствовать всюду, кроме узкой области под щелью. Такой тип структуры обладает дополнительным преимуществом: меняя напряжение на затворе, мож-

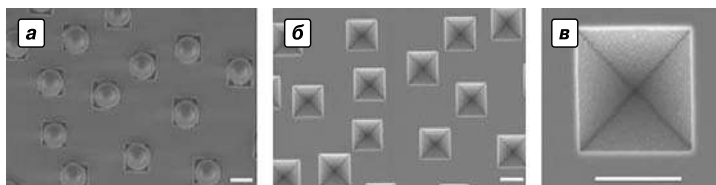


Рис. 6.10
Наноклодцы различной конфигурации

а — 520 нм коллоидные наночастицы APSL на кремниевой подложке (100) после 90-минутного нагревания при температуре 120°C ; *б* — наноклодцы, образовавшиеся в результате травления, после удаления коллоидных наночастиц; *в* — масштаб 500 нм [5].

но управлять эффективной шириной квантовой нити и концентрацией носителей в ней. Все основные свойства электронных нитей определяются их законом дисперсии, т. е. зависимостью энергии от импульса. Важнейшей характеристикой электронной системы наряду с ее законом дисперсии является плотность состояний, т. е. число состояний в единичном интервале энергии. Поскольку электроны подчиняются принципу Паули, плотность состояний определит то максимальное число электронов, которое может разместиться в данном интервале энергий, а распределение электронов по энергиям определит все остальные их свойства. Проводимость квантовых нитей имеет свои особенности. Наиболее интересен случай проводимости коротких нитей длиной L , меньшей длины свободного пробега электронов, которая определяется рассеянием на примесях и дефектах нити. При этом электрон, вылетев из одного контакта, долетает до другого контакта без столкновений, как снаряд, выпущенный из пушки. Такая аналогия привела к тому, что рассматриваемые бесстолкновительные структуры часто называют баллистическими. Проводимость баллистической квантовой нити определяется формулой

$$\sigma = \frac{e^2}{2\pi\hbar} N, \quad (6.6)$$

где σ — проводимость; e — заряд электрона; \hbar — постоянная Планка; N — число уровней, лежащих ниже уровня химического потенциала, т. е. содержащих электроны. Эта формула носит общий характер и не зависит ни от характеристик нити (за исключением числа заполненных уровней), ни от условий измерений. В ней не содержится ничего, кроме мировых констант — постоянной Планка и заряда электрона. Универсальность полученной формулы проявляется и в другом — она остается справедливой и при произвольном законе дисперсии. Если нить не является достаточно короткой и высококачественной, то электрон на пути от контакта до контакта может испытать рассеяние на примеси или ином дефекте нити. Такое рассеяние является упругим, т. е. происходит без изменения энергии. Несмотря на то что при отсутствии магнитного поля одномерные системы, какими являются квантовые нити, принципиально отличаются от двумерных электронных систем, последние в сильном магнитном поле приобретают черты, свойственные квантовым нитям [6].

6.3. СВЕРХРЕШЕТКИ

С использованием размерных ограничений квантовых ям можно создавать твердотельные структуры, в которых помимо периодического потенциала кристаллической решетки имеется дополнительный (одномерный, двумерный или трехмерный) потенциал, период которого существенно превышает постоянную кристаллической решетки полупроводников. Структуры из чередующихся слоев полупроводников, имеющие периодичность потенциала в направлении, перпендикулярном поверхности, называются плоскими одномерными сверхрешетками (ОСР), другими словами, ОСР — это периодическая совокупность большого количества квантовых ям

(узкозонных слоев), разделенных туннельно-прозрачными широкозонными слоями. В зависимости от типа энергетического профиля структуры в направлении, перпендикулярном поверхности, одномерные сверхрешетки (СР) разделяют на композитные, легированные и легированные композитные сверхрешетки.

Энергетический спектр сверхрешетки определяется решением уравнения Шрёдингера, содержащего как потенциал кристаллической решетки, так и потенциал СР (Δr). Так как период СР значительно превышает постоянную кристаллической решетки, энергетические зоны полупроводника искажаются при наложении Δr лишь вблизи краев. Энергетический спектр ОСР резко анизотропен. В направлениях X , Y , перпендикулярных оси одномерной сверхрешетки, потенциал СР действует слабо, а движение в направлении Z будет соответствовать движению в системе с периодом d (период сверхрешетки):

$$E(k) = \hbar^2 k_1^2 / (2m) + E_j(k_z), \quad (6.7)$$

где

$$k_z \leq \pi / d. \quad (6.8)$$

Одномерные композитные сверхрешетки (КСР), составленные из тонких (1–60 нм) слоев различных полупроводников, можно разделить на несколько типов. КСР первого типа — это система квантовых ям для носителей тока, которые отделены друг от друга квантовыми барьерами, определяемыми как $E_{g-p} = E_g^I - E_g^{II} = \Delta E_c + \Delta E_v$. Впервые такая композитная СР была получена методом молекулярно-лучевой эпитаксии Чангом и Есаки в 1973 г. с использованием слоев GaAs и $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, для которых $\Delta E_c = 300$ мэВ и $\Delta E_v = 0,85$ мэВ.

Величины дискретных уровней энергии электронов для отдельно взятой квантовой ямы в сверхрешетке GaAs–GaAlAs в зависимости от толщины слоя GaAs можно оценить по уравнению

$$E_{cj}(d_1) \approx \frac{\hbar^2 \pi^2 (j+1)^2}{2m_c d_1^2}, \quad (6.9)$$

где $j = 0, 1, 2, \dots$

При периоде сверхрешетки $d = 10$ нм величина мини-зоны проводимости составляет $\Delta E_{c0} \approx 50$ мэВ. Ширина мини-зоны в системе квантовых ям ($d = d_I + d_{II}$) зависит от ширины барьера d_{II} . Если эта величина незначительна ($d_{II} \leq 5$ нм), то мини-зоны имеют достаточную ширину для движения электрона вдоль оси СР. Таким образом, изменение толщины слоев полупроводников приводит к изменению зонной структуры сверхрешетки. В зависимости от взаимного расположения E_c и E_v чередующихся слоев в КСР могут быть реализованы любые энергетические профили с прямоугольными квантовыми ямами, как это показано на рис. 6.11. В композитных сверхрешетках второго типа потолок валентной зоны одного полупроводника находится по энергии выше, чем дно зоны проводимости другого, поэтому можно ожидать, что на границе раздела электроны будут перетекать из валентной зоны одного полупроводника (например, GaSb) в валентную зону другого полупроводника (например, InAs).

Легированные сверхрешетки (ЛСР) представляют собой периодическую последовательность слоев одного и того же полупроводника, легированных донорами и акцепторами. Необычные электронные свойства ЛСР вытекают из специфического характера потенциала СР, который модулирует (изгибает) края зон исходного материала таким образом, что электроны и дырки оказываются пространственно разделенными. Эффективной ширине запрещенной зоны в ЛСР можно придавать любое значение — от нуля до ширины зоны исходного материала — путем подбора уровня легирования толщины слоев. Выбирая параметры ЛСР, можно значительно увеличить рекомбинационные времена жизни носителей тока.

В обычных КСР полупроводниковые слои не легированы, благодаря чему квантовые ямы можно считать прямоугольными, как это показано на рис. 6.11. Если один из полупроводников, например широкозонный, легировать донорной примесью, то прямоугольные квантовые потенциальные ямы трансформируются в ямы параболического типа.

Так как край зоны проводимости лежит ниже энергетических уровней доноров в $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, электроны, покинувшие доноры в слоях $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, могут диффундировать в нелегированные слои GaAs , пространственно разделяясь с донорами, породившими их. Такие сверхрешетки называются композитно-легированными (КЛСР).

Если концентрация носителей в узкозонном полупроводнике не слишком велика и электроны испытывают лишь упругое рассеяние, то в такой квантовой яме электроны ведут себя, по сути дела, как двумерный газ и могут существовать, не рекомбинируя, долгое время. Подвижность особенно возрастает, если область барьера вблизи раздела не легируется.

Важным условием эффективности работы гетероэпитаксиальных структур и сверхрешеток является жесткое требование к границе раздела между узкозонным полупроводником, в котором реализуется квантовая яма, и широкозонным, играющим роль потенциальной стенки. Граница раздела должна быть атомно-гладкой с минимальной плотностью поверхностных состояний. На такой атомно-гладкой границе исключается рассеяние и рекомбинация носителей, на размытой границе эффективная ширина потенциальной ямы для электронов увеличивается и квантования не наблюдается.

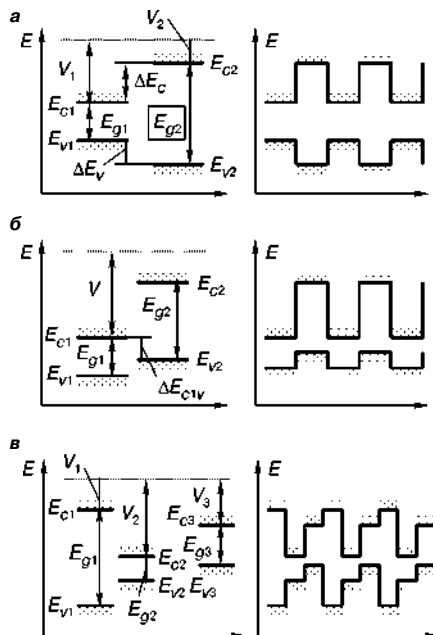


Рис. 6.11
Варианты расположения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно вакуумного уровня на гетерогранице различных полупроводников и в КСР:

a — КСР I типа; *б* — II типа; *в* — III типа (политипа).

Размерные ограничения в напряженной сверхрешетке могут приводить к изменению ширины запрещенной зоны, что особенно сильно проявляется при трехмерном ограничении потенциальных ям или барьеров. Оценочные расчеты для $A^{II}B^{VI}$ показывают, что трехмерное ограничение областей этих соединений может приводить к заметному увеличению E_g . Одним из выводов оценочных расчетов является диаграмма зонных структур гетеропереходов «полупроводник–диэлектрик». Так, например, величина разрыва краев валентных зон диэлектрика CaF_2 и большинства полупроводников составляет 5,3–7,3 эВ.

В настоящее время методами МН и молекулярно-пучковой эпитаксии получены сверхрешетки почти всех полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^V$ и их твердых растворов, эпитаксиальные диэлектрики MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba$), сверхпроводники, металлы и интерметаллические соединения. Практическое значение имеет тот факт, что все многообразие гетероструктур получено на серийно выпускаемых промышленностью и имеющих большие размеры, высокое качество кристаллической структуры и сравнительно недорогих подложках из Si, GaAs, InSb, InP и сапфира. В принципе становится реальной перспектива построения трехмерных интегральных схем, сочетающих в себе эпитаксиальные слои различных полупроводников, разделенных эпитаксиальным диэлектриком, с использованием монокристаллической кремниевой подложки.

6.4. ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В общем случае фотонный кристалл — это материал, структура которого характеризуется периодическим изменением коэффициента преломления. Как известно, кристаллы всех типов могут эффективно рассеивать некоторые виды излучения, если параметры решетки кристалла имеют тот же порядок, что и длина волны излучения. В соответствии с этим, будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла. Понятие разрешенных и запрещенных энергетических зон — один из столпов твердотельной электроники. В оптике твердого тела схожее понятие появилось лишь в 1987 г., когда Эли Яблонович, сотрудник Bell Communications Research (профессор Калифорнийского университета в Лос-Анджелесе), ввел понятие запрещенной зоны для электромагнитных волн. Вскоре «фотонный кристалл» и «фотонная запрещенная зона» стали ключевыми терминами направления современной оптики. В оптике давно используются упорядоченные структуры, период которых сравним с длиной волны электромагнитного излучения. Примерами таких структур являются дифракционные решетки, интерференционные фильтры и многослойные диэлектрические зеркала. Как известно из физики твердого тела, при наличии периодичности в структуре материальной среды в энергетическом спектре возникают так называемые энергетические зоны. В полупроводниковом кристалле оптические свойства материала тесно связаны с шириной запрещенной зоны (E_g), величина которой равна энергетическому расстоянию между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. В кристаллическом твердом теле период решетки ($d \sim 10^{-8}$ см) сравним с длиной волны де Бройля для электрона; при этом спектр разрешенных и запрещенных зон обусловлен значениями

возможных энергетических состояний электронов и дырок. Наличие периодической структуры в веществе с периодом, близким к длине электромагнитной волны, приводит к формированию соответствующих разрешенных и запрещенных зон для фотонов. Представление о фотонных зонах в конденсированной среде было введено с 1987 г. [7]. Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в решетке обычного кристалла, узлы которого находятся друг от друга на расстоянии, много меньшем длины волны света. Поэтому такие решетки и получили особое название — фотонные кристаллы. Фактически упомянутые выше оптические устройства (дифракционные решетки, интерференционные фильтры, многослойные диэлектрические зеркала) являются примерами одномерных фотонных кристаллов. В 1991 г. [8] впервые был изготовлен трехмерный фотонный кристалл путем сверления миллиметровых отверстий в материале с высоким показателем преломления. В этом искусственном кристалле, названном «яблоновитом», реализовывалась фотонная запрещенная зона в миллиметровой области спектра. На основе фотонных кристаллов были созданы новые оптические устройства: высокодобротные резонаторы, спектральные фильтры, селективные зеркала и т. д.

Одним из первых практически важных применений структур типа фотонных кристаллов стало изготовление диэлектрических покрытий с уникальными оптическими характеристиками, применяемых для создания высокоэффективных оптических спектральных фильтров и снижения нежелательного отражения от оптических элементов (такая оптика получила название просветленной), и диэлектрических зеркал с коэффициентом отражения, близким к 100%.

Характерным свойством фотонного кристалла является наличие периодичности для величины диэлектрической проницаемости (показателя преломления). Такая периодичность может быть реализована для одного, двух или трех измерений. Соответственно возникающие в этом случае структуры классифицируются как одномерные, двумерные и трехмерные фотонные кристаллы. В частности, одномерные периодические структуры, носящие название брэгговских [9], используются в лазерной технике для создания зеркал с коэффициентом отражения, близким к единице. Исторически сложилось так, что теория рассеяния фотонов на трехмерных решетках начала интенсивно развиваться с области длин волн 0,01–1 нм, лежащих в рентгеновском диапазоне, где узлами фотонного кристалла являются сами атомы. А вот в СВЧ-области радиодиапазона кристаллические решетки для фотонов можно компоновать из объектов макроскопического размера, например, проволочек и шариков: фотонный кристалл был создан Яблоновичем в 1990 г. именно для работы в СВЧ-диапазоне фрезеровкой куска пластмассы размером в несколько сантиметров. Фотонные кристаллы можно разделить на проводники, изоляторы, полупроводники и сверхпроводники. Фотонные проводники обладают широкими разрешенными зонами. Это прозрачные тела, в которых свет пробегает большое расстояние, практически не поглощаясь. Другой класс фотонных кристаллов — фотонные изоляторы — обладает широкими запрещенными зонами. Такому условию удовлетворяют, например, широкодиапазонные много-

слоистые диэлектрические зеркала. В отличие от обычных непрозрачных сред, в которых свет быстро затухает, превращаясь в тепло, фотонные изоляторы свет не поглощают. Что же касается фотонных полупроводников, они обладают более узкими по сравнению с изоляторами запрещенными зонами. Поэтому фотонные кристаллы представляют огромный интерес для построения лазеров нового типа, оптических компьютеров, хранения и передачи информации. Фотонные кристаллы предполагается использовать для создания оптических интегральных схем так же, как обычные полупроводники, металлы и диэлектрики используются для создания электронных интегральных схем [10].

Одним из примеров фотонного кристалла является известный минерал — опал. Структура природного опала представляет собой кубическую гранцентрированную решетку, образованную близкими по диаметру сферами кремнезема, размеры которых обычно находятся в диапазоне от 200 до 600 нм. В отличие от обычных кристаллов, в узлах решетки которых находятся атомы (или молекулы в случае молекулярных решеток), в опалах их место занимают сферы кремнезема. Регулярная упаковка этих сфер образует трехмерную сверхрешетку, а вся система в целом — трехмерный фотонный кристалл. Такие упаковки содержат структурные пустоты (тетраэдрического и октаэдрического типов) размером 60–200 нм, которые в природных опалах заполнены водой и другими компонентами.

В 90-е гг. XX столетия были разработаны методы получения синтетических опалов. В синтетических опалах диаметры шаров (глобул) кремнезема могут варьироваться в диапазоне 100–1000 нм. На долю пустот может приходиться до 26% полного объема (при точечном контакте между шарами) аморфного SiO_2 . Размеры пустот (пор) составляют несколько сотен нанометров, а размеры каналов, связывающих поры, — десятки нанометров. В случае опала с внедренным в его пустоты веществом с высоким показателем преломления реализуется существенное увеличение оптического контраста между матрицей и наполнителем (отношения показателей преломления наполнителя и аморфного SiO_2). При вариации степени заполнения пор можно в широких пределах изменять среднее значение диэлектрической проницаемости композита. За счет этого при неизменном размере шаров SiO_2 можно перестраивать фотонную запрещенную зону практически во всем видимом (опал-GaN) и ближнем ИК (опал-Si) диапазонах. В опаловидной структуре может быть создана трехмерная сверхрешетка из частиц материала заполнения (размер кластеров может варьироваться от 10 до 180 нм). При заполнении пор кристалла различными материалами возможно образование фрактальных структур, для которых поры заполняются частично. Еще большее увеличение оптического контраста может быть достигнуто при инвертировании структуры композитного материала. Под инвертированием структуры понимается вытравливание из исходного композита опал-наполнитель каркаса аморфного SiO_2 . В результате образуется трехмерная решетка, занимающая до 26% объема и находящаяся в регулярной матрице из полых шаров, занимающих не менее 74% объема.

Одномерный периодический ФК можно создать путем нанесения полосы кремния с прямоугольным сечением на подложку SiO_2 и вытравливания в ней отверстий, расположенных на одной линии вдоль полосы на равном расстоянии друг от друга. Такая структура формирует запрещенную зону, в чем-то аналогичную запрещенной зоне в полупроводниковых материалах. Для создания точечного дефекта (резонансной полости) расстояние между двумя отверстиями должно незначительно превышать период структуры. Так, для прототипа ФК с резонансной длиной волны 4500 нм расстояние между щеле-

выми (с продольной осью щели вдоль продольной оси полосы) отверстиями составляло 1800 нм [11]. Примерно такой же была длина щели в продольном направлении. В другом прототипе (с центральной резонансной длиной волны 1540 нм) на кремниевой полосе вытравливалось восемь отверстий диаметром 200 нм с периодом 220 нм, кроме интервала между четвертым и пятым (центрально-симметричными) отверстиями, который был чуть больше. Точечный дефект (резонансная полость) действует следующим образом. Белый свет, вошедший с торца планарного волновода (кремниевой полосы), распространяется вдоль него. Волна с резонансной частотой захватывается между двумя центральными отверстиями (благодаря сформированной в структуре запрещенной зоне) и многократно отражается назад-вперед между этими отверстиями (внутреннее отражение из-за зеркального эффекта в резонансной полости). Оптические колебания на резонансной частоте усиливаются за счет энергии поступающего света аналогично тому, как это происходит, например, в оптических усилителях Фабри–Перо. Другие же спектральные компоненты экспоненциально угасают (из-за запрещенной зоны). При достаточном усилении свет резонансной частоты вырывается из резонансной полости и выходит из торца волновода. Например, для второго прототипа резонансная полоса длин волн может составить 400 нм: от 1300 до 1700 нм с центральной длиной волны 1540 нм, что практически перекрывает используемые для оптической связи последние два окна прозрачности. Зеркальный эффект обусловлен значительной разницей в коэффициентах преломления Si (высокий) и SiO₂ (низкий).

Двумерный периодический ФК получают, формируя периодическую структуру вертикальных диэлектрических (Si) стержней, посаженных «квадратно-гнездовым способом» на подложке из двуокиси кремния. Ячейкой двумерного ФК может служить симметричная решетка из девяти стержней, оптический дефект в которой вызван изменением диаметра центрального стержня на 50% (рис. 6.12) [12]. Двумерная регулярно-симметричная решетка также формирует запрещенную зону, которая препятствует прохождению оптического луча вдоль стержней. В двумерном ФК можно создать не только точечный, но и линейный дефект, который позволяет задавать направление распространения луча на резонансной частоте.

Трехмерный периодический ФК — это трехмерная регулярно-симметричная решетка, создающая трехмерную же запрещенную зону, препятствующую прохождению света через ФК. В таком ФК можно создать пространственный дефект, способствующий прохождению света определенной частоты в заданном направлении в пространстве.

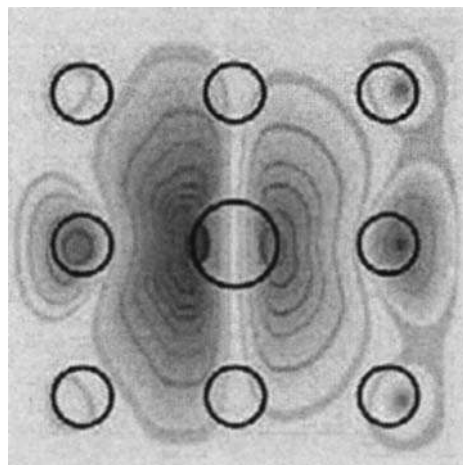


Рис. 6.12
Ячейка двумерного ФК
с точечным дефектом

В силу сложности создания трехмерного ФК его часто моделируют двумерным ФК, создать который значительно проще.

Первый трехмерный ФК был получен Яблоновичем в 1991 г. для работы в микроволновом диапазоне. В качестве заготовки использовался куб диэлектрика, на поверхность которого наносилась маска с массивом отверстий, каждое из которых затем рассверливалось по трем направлениям под углом 35° к вертикали и 120° друг к другу так, что в горизонтальном сечении формировались массивы из трех отверстий, расположенных в вершинах равностороннего треугольника. Такая структура получила название кристалла Яблоновича.

Однако наиболее технологична структура трехмерного ФК, сформированного по методу Лина–Флеминга. На кремниевую подложку наносят первый слой SiO_2 , в котором нарезают параллельные борозды, заполняемые поликремнием. Этот процесс повторяют, но так, что в каждом следующем слое двуокиси кремния направление нарезки борозд было перпендикулярно предыдущему. После изготовления многослойной заготовки (первоначаль-

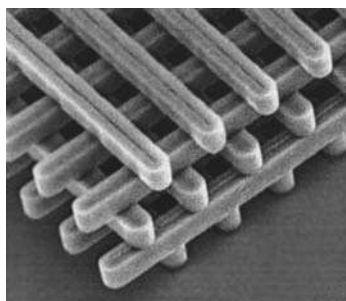


Рис. 6.13
Структура трехмерного
фотонного кристалла

но в лаборатории была получена шестислойная структура) двуокись кремния удаляют, оставляя трехмерный остов из поликремниевых стержней, как это показано на рис. 6.13. Эффективность захвата светового потока такой структурой — 95%. Однако наибольшая эффективность достигается при девятислойной структуре. Для создания световодного канала в этой структуре (например, для эффективного поворота светового потока под углом 90°) из нее нужно удалить один или несколько стержней, что непросто, но вполне возможно в рамках описанного технологического процесса.

Использование фотонных полупроводников удобно для организации управления световыми потоками. Это можно делать, например, влияя на положение и ширину запрещенной зоны. Поэтому фотонные кристаллы представляют огромный интерес для построения лазеров нового типа, оптических компьютеров, хранения и передачи информации. Фотонные кристаллы предполагается использовать для создания оптических интегральных схем так же, как обычные полупроводники, металлы и диэлектрики используются для создания электронных интегральных схем.

Огромный интерес (и наибольшие трудности) представляет синтез фотонных кристаллов для работы в видимой и примыкающих к ней ближней инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра. Одна из интересных возможностей — создание ловушек для фотонов и, соответственно, устройств хранения и обработки информации на их основе. Такая ловушка представляет собой область в кристалле, выход излучения из которой запрещен в силу отсутствия в окружающем ловушку материале фотонной «зоны проводимости». Конструкция аналогична заряженному проводнику, окруженному со всех сторон диэлектриком (как, например, в случае с плавающим затвором перепрограммируемого ПЗУ). С другой стороны, запираение фотона, масса покоя которого равна нулю, принципиально отличается от запираения электрона, обладающего конечной массой. Здесь ситуация формально сродни остановке света, носителем которого являются фотоны.

Еще одна возможность, предоставляемая фотонными кристаллами, — создание нового типа волноводов. Радиус изгиба обычного стекловолокна не может быть очень маленьким, иначе свет покинет волновод. Поэтому для изменения направления движения волны, например, на угол 90° требуется расстояние не менее десяти длин волн. А в волноводе из фотонных кристаллов потребуется расстояние порядка одной длины волны и даже меньше, в пределе, в случае трехмерной упаковки, плотность элементов можно увеличить в сто раз.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что принято понимать под молекулярной инженерией?
2. Какие методы используются для прогнозирования свойств будущих молекул и направлений синтеза?
3. Что такое методы межмолекулярной самосборки?
4. В чем сущность метода Ленгмюра–Блоджетт?
5. Что такое весы Вильгельми?
6. На чем основан метод молекулярного наслаивания?
7. Что такое квантовая точка?
8. Что такое квантовая яма?
9. Что такое квантовая проволока?
10. Чем отличается квантовая яма от квантовой проволоки и точки?
11. Как выглядит ВАХ прибора с квантовой ямой?
12. Что такое «суператом»?
13. Будет ли отличаться конфигурация заполнения электронами энергетических уровней в суператоме от обычной последовательности уровней в атоме с тем же зарядом?
14. Что такое молекулярно-лучевая эпитаксия?
15. Какой вакуум необходим в установках молекулярно-лучевой эпитаксии?
16. Как можно применить метод газофазной эпитаксии для получения квантовых ям или точек?
17. Как можно применить методы коллоидной химии для получения квантовых ям или точек?
18. Что такое сверхрешетка?
19. Что такое легированная сверхрешетка?
20. Что такое композитно-легированная сверхрешетка?
21. Что такое фотонный кристалл?
22. Методы реализации фотонных кристаллов.

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Создан нанофрактал из одной молекулы. — <http://www.cnews.ru/news/line/index.html?2006.05/18/20147/>
2. Климов, Б. Н. Молекулярная электроника и технология / Б. Н. Климов, А. И. Михайлов, Е. Г. Глуховской [и др.] // Нанотехника. — 2007. — № 1. — С. 20–26.
3. Ковальчук, М. В. Молекулярный конструктор Ленгмюра–Блоджетт / М. В. Ковальчук, В. В. Клечковская, Л. А. Фейгин // Природа. — 2003. — № 11. — С. 11–19.
4. http://www.nanometer.ru/2007/11/03/quantum_dots_5096.html.
5. http://www.nanometer.ru/2011/01/20/12955510475016_245139.html.
6. Шук, А. Я. Квантовые нити // СОЖ. — 1997. — № 5. — С. 87–92.
7. Yablonovitch, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // Phys. Rev. Lett. — 58. — P. 2059.

8. *Yablonovitch, E.* Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms / E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — 67, p. 2295.
9. *Борн, М.* Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. — М. : Наука, 1970. — 856 с.
10. *Жувикин, Г.* Лабиринты фотонных кристаллов // Computerra 13.08.2001. — <http://www.computerra.ru/offline/201869/forjrint.html>.
11. One-Dimentional Photonic Crystals. — <http://idi.mit.edu/photons/1d-crystal.html>.
12. Resonant Cavities in Photonic Crystals. — <http://jdi.mit.edu/photons/resonant-cavities.html>.
13. *Жабрев, В. А.* Основы субмикронной технологии : учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. И. Марголин, В. А. Мошников. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2001. — 108 с.
14. *Драгунов, В. П.* Основы наноэлектроники : учеб. пособие / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. — Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2000.
15. *Пул, Ч.* Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. — М. : Техносфера, 2004. — 328 с.
16. *Головин, Ю. И.* Введение в нанотехнологию : учеб. пособие. — М. : Изд-во Машиностроение 1, 2003. — 112 с.
17. *Кобаяси, Н.* Введение в нанотехнологию. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. — 134 с.
18. *Гречихин, Л. И.* Физика наночастиц и нанотехнологий. — Минск : УП Технопринт, 2004. — 399 с.
19. *Суздалев, И. П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М. : КомКнига, 2006. — 592 с.
20. *Гусев, А. И.* Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. — М. : Физматлит, 2001. — 224 с.

7.1. ВВЕДЕНИЕ. КРАТКИЕ ОСНОВЫ НАНОМЕТРОЛОГИИ

Для того чтобы иметь представление о наночастицах, и о других объектах наномира, их необходимо обнаруживать, идентифицировать, исследовать и анализировать. Поскольку человеческий глаз получает информацию об окружающем мире в оптическом диапазоне (длина волны — $0,3\text{--}0,6\text{ мкм}$), совершенно очевидно, что собственными глазами увидеть наночастицу невозможно. Поэтому для наблюдения объектов наномира приходится применять косвенные методы и выносить свои суждения на основе анализа получаемых с помощью этих методов данных. Основной принцип метрологии гласит: измерительный инструмент должен иметь точность на порядок больше измеряемого объекта. Для метрологии в нанотехнологии используются коротковолновые кванты электромагнитного излучения и элементарные частицы, ускоренные до достаточно высоких энергий, чтобы длина де-бройлевской волны была заведомо много меньше исследуемого нанообъекта.

Способы исследования любых характеристик нанообъектов можно разделить на две принципиально разные группы: интегральные и индивидуальные. К интегральным методам относятся такие, которые имеют дело не с индивидуальной частицей, а с их ансамблем или комплексом, и получение информации осуществляется путем анализа (более или менее адекватного, скорее менее, чем более) получаемых в процессе экспериментального исследования интегральных характеристик. Индивидуальные методы осуществляют манипуляции с отдельно взятыми наноразмерными объектами и позволяют получать ту или иную информацию, интерпретация которой позволяет качественно и количественно оценивать индивидуальный нанообъект. Подчеркнем, что любая информация об объектах наномира является косвенной, а не прямой, и есть результат того или иного взаимодействия измерительного инструмента с нанообъектом. По изменению параметров и характеристик инструмента и фиксируемых процессов взаимодействия инструмента с нанообъектом судят о том или ином свойстве или параметре нанообъекта. Надо признать, что некоторые методы исследования достигли такого совершенства, что представляемая ими информация похожа на привычные нам фотографии

реальных объектов. Размер и физико-химические свойства наночастиц и различия в подходах к исследованию свойств частиц на поверхности и в объеме тесно связаны и имеют во многом определяющее значение при их изучении.

Для исследования наномира и нанообъектов применяется громадное количество самых разнообразных способов и методов, поэтому перечислим далеко не все, а из перечисленных подробно рассмотрим лишь основные.

К *интегральным методам* относится подавляющее большинство спектральных методов исследования, включая катодолюминесценцию, ионизацию фотонами и электронами с последующим анализом получаемых масс-спектров, рентгенофлюоресцентную спектроскопию; вторичная ионная, лазерная и прочая масс-спектрометрия (пока не будут найдены способы удалять из образца с целью анализа нанометровые локальные области); практически все методы, использующие взаимодействие коротковолнового излучения с кристаллической решеткой твердого тела, выступающей в роли дифрагирующего элемента (рентгенография, нейтронография); малоугловое рентгеновское рассеяние (МУР) и практически все методы, использующие рентгеновское излучение вследствие невозможности создания рентгеновского луча нанометрового диаметра.

К *индивидуальным методам* следует отнести автоионную микроскопию сверхвысокого разрешения; электронную просвечивающую микроскопию на фольгах, репликах и сетках; растровую электронную микроскопию во всем многообразии ее разновидностей; электронографию остросфокусированным электронным пучком; дифракцию электронов с использованием остросфокусированного электронного пучка; сканирующую туннельно-зондовую и атомно-силовую микроскопии; микроскопию ближнего поля.

Самым удобным и неразрушающим образец инструментом является остросфокусированный пучок электронов. При взаимодействии его с твердым телом возникает масса разнообразных физических эффектов, которые могут быть использованы для целей контроля и метрологии. Можно выделить следующие основные методы исследования твердого тела, связанные с электронным зондом: АЕМ (аналитическая электронная микроскопия); AES (электронная Оже-спектроскопия); AEAPS (электронная Оже-спектроскопия потенциала появления); EDS (электронная спектроскопия с дисперсией по энергиям); EELS (спектроскопия электронных потерь энергии); ЕМА (электронный микроанализ); ESCA (электронная спектроскопия для химического анализа); FЕМ (полевая электронно-эмиссионная микроскопия); HEED (дифракция электронов высоких энергий); HREELS (спектроскопия характеристических потерь энергии электронов высокого разрешения); LEED (дифракция электронов низких энергий); RHEED (дифракция электронов высоких энергий); SEM (сканирующая электронная микроскопия, в отечественной литературе используется термин растровая электронная микроскопия с аббревиатурой РЭМ); TEM (просвечивающая электронная микроскопия — ПЭМ). Применение остросфокусированного (до 10 Å в диаметре) электронного зонда позволяет исследовать локальную область образца примерно таких же размеров, что в основном удовлетворяет пока потребности нанотехнологии.

Одной из основных проблем, связанных с метрологическим обеспечением нанотехнологии, является проблема тест-объекта. Весь существующий на настоящий момент инструментарий необходимо калибровать, аттестовывать и тестировать. На заре электронной микроскопии в качестве тест-объекта предлагалось использовать латексные шарики, застывающие при определенных условиях в виде микросфер, причем предполагалось, что все они имеют одинаковые размеры порядка 0,3 мкм [1]. Самое поразительное то, что этой методикой еще продолжают иногда пользоваться.

В целом фронт нанометрологии охватывает самую широкую область науки, техники и производства, включая даже сельское хозяйство, в котором растет роль генномодифицированной продукции. Самая большая проблема — это передача размера единицы физической величины в нанометровый диапазон [2].

Практическая реализация структуры передачи размера единицы длины в микро- и нанометровом диапазоне зависит от соответствующих эталонных средств измерений на каждой ступени передачи. Возможности растровой электронной микроскопии в этом смысле достаточно велики, но все-таки ограничены. Погрешности измерения размеров в РЭМ обусловлены сложными физическими процессами взаимодействия электронного луча с твердотельным объектом и сложностью прецизионного определения диаметра электронного зонда и распределения плотности тока по его сечению. Даже использование электронной размерной метки, впечатываемой в кадр изображения, полученного на РЭМ, может приводить к погрешности измерений на несколько процентов [3].

В Международной программе развития микроэлектроники до 2016 г. сформулированы требования к точности измерения размеров элементов СБИС, в том числе критических размеров с проектными нормами от 115 (2002 г.) до 22 нм (2016 г.). Согласно этим требованиям точность измерения размеров должна составлять 1–2% от проектной нормы. Наиболее подготовленным методом для решения задачи контроля размеров элементов СБИС в процессе их изготовления является метод растровой электронной микроскопии [4], но определенные надежды связаны и с атомно-силовой микроскопией.

В атомно-силовой микроскопии используются два типа линейных мер: на малые (атомарные) и большие (микронные и субмикронные) размеры. В качестве линейных мер малых размеров используются периодические структуры в виде кристаллических решеток, параметры которых измерены с помощью рентгеновской дифракции. В области больших размеров используются рельефные периодические структуры, аналогичные используемым в растровой электронной микроскопии. Существующие линейные меры для калибровки растровых электронных микроскопов используют либо дифракцию, либо интерференцию и обеспечивают аттестуемый размер в лучшем случае 200 нм. При этом надо учитывать, что при переходе в РЭМ от одного элемента структуры к другому меняется как увеличение РЭМ, так и диаметр электронного зонда. Что отражается на точности калибровки [5].

На XVII Генеральной конференции по мерам и весам (1983 г.) в качестве основной неизменяемой фундаментальной константы линейных измерений было принято значение скорости света в вакууме $C = 299\,792\,458$ м/с, а метр определен как длина пути, проходимого светом в вакууме за $1/C$ с. В качестве материального носителя единицы длины рекомендованы значения частоты и длины

волны излучения He-Ne/J₂ лазера $\nu = 473\,612\,214\,705$ кГц, $\lambda = 632,99139822$ нм. Подобный переход на новый стандарт метра позволил улучшить точность эталона с 1 мкм до 0,02 нм и начать освоение нанометрового диапазона. Достижение предельных возможностей при измерениях длины в нанометровом диапазоне связано с использованием высокоразрешающих методов растровой электронной и сканирующей зондовой микроскопии в сочетании с лазерной интерферометрией и фазометрией при сохранении абсолютной привязки к эталону метра.

Теперь рассмотрим только некоторые, наиболее популярные у исследователей методы анализа.

7.2. ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Одним из наиболее высокоточных качественных методов анализа состава вещества является электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), получившая свое название в честь транскрипции имени французского ученого Оже (Auger), открывшего этот эффект в 1925 г. При облучении поверхности твердого тела быстрыми электронами в результате их взаимодействия с электронными оболочками нейтральных атомов происходит ионизация и возбуждение атомов. При достаточно высокой энергии первичных электронов они могут вызвать эмиссию электронов не с внешней, валентной оболочки атома, а с нижележащих, глубоких оболочек. Атом при этом приходит в крайне неустойчивое, метастабильное состояние и стремится релаксировать, т. е. снять возбуждение полностью или частично, поскольку такое состояние энергетически невыгодно. Оптимальным вариантом является встреча с другим первичным электроном и рекомбинация атома, однако вероятность такой повторной встречи за короткое время весьма незначительна. Поэтому возбужденные метастабильные атомы стремятся высвободить свою энергию при излучательных переходах с испусканием кванта электромагнитного излучения (рентгеновского излучения) или при неизлучательных переходах с испусканием электронов. Если испускание характеристического рентгеновского излучения является основой рентгеновского микроанализа, безызлучательный переход с испусканием электронов является основой электронной Оже-спектроскопии, в которой состав материала определяется по измерению энергетического распределения электронов, испускаемых во время облучения электронным пучком. Это становится возможным потому, что энергия Оже-электронов не зависит от энергии бомбардирующих электронов, а определяется только электронной структурой атомов, которая хорошо известна.

В Оже-спектроскопии заполнение самой глубокой вакансии осуществляет переходом электрона с верхних оболочек, а образовавшийся излишек энергии компенсируется выбросом электрона с другой оболочки в вакуум. Энергия вылетающего электрона определяется разностью энергий связи, сопровождающей снятие возбуждения атома при перераспределении его электронных оболочек и испускании Оже-электронов с характеристическими энергиями. Вероятность выхода Оже-электрона уменьшается с глубиной. Максимальная глубина выхода — 50 Å для легких элементов и 10 Å — для тяжелых. Эта вероятность

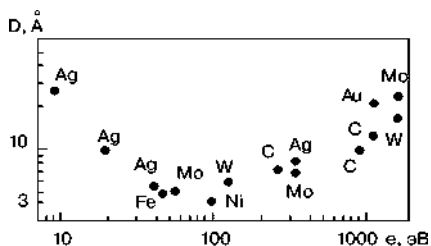


Рис. 7.1
Глубина выхода Оже-электронов

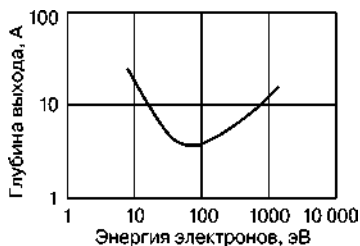


Рис. 7.2
Зависимость глубины выхода
Оже-электронов от их энергии

пропорциональна интенсивности первичного пучка и не зависит от энергии электронов первичного пучка. Очень малая глубина анализа является главным преимуществом ЭОС по сравнению со многими другими методами, что делает эту методику пригодной для исследования поверхности. В свою очередь, глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов в твердом теле в случае неупругих взаимодействий. Если зародившийся в твердом теле Оже-электрон при движении к поверхности испытает хоть одно неупругое взаимодействие (например, совершит ионизацию атома), то он потеряет часть энергии. Вследствие этого не будет зарегистрирован в интересующем нас месте энергетического спектра вторичных электронов, который формируется при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами. Зависимость глубины выхода Оже-электронов различных линий от энергии падающих электронов для некоторых металлов приведена на рис. 7.1.

Таким образом, Оже-электроны, рожденные на глубине большей, чем длина свободного пробега, не будут нести информацию о нахождении атомов данного сорта. Длина свободного пробега в сильной степени зависит от скорости движения, а следовательно, и от энергии электронов. Обычно исследуются Оже-электроны с энергиями от нескольких десятков электрон-вольт до нескольких килоэлектрон-вольт.

Во всех материалах длина свободного пробега (а следовательно, и глубина анализа) таких электронов не превышает 2–3 нм, т. е. величины, сопоставимой с периодом кристаллической решетки твердого тела. При этом львиная доля информации поступает с глубины 0,5–1,0 нм, что и делает ЭОС уникальным методом исследования поверхности. Зависимость глубины выхода Оже-электронов как функция их энергии приведена на рис. 7.2.

С другой стороны, это создает и чисто технические трудности. Если Оже-эффект был открыт в 1925 г., то первые приборы, в которых он был использован для исследования поверхности, появились лишь в 60-х гг. XX в. Для того чтобы объяснить такую большую задержку во времени, необходимо понимать, что представляет собой спектр вторичных электронов, образующихся при бомбардировке твердого тела ускоренными электронами. Оказывается, что в области энергий, в которой находятся Оже-электроны, существует большое количество неупругорассеянных первичных электронов, которые образуют сплошной спектр, являющийся фоном, на котором приходится выделять Оже-электроны. Ток неупругорассеянных электронов на несколько порядков превышает ток Оже-электронов, поэтому возникает обычная трудноразрешимая задача выделения полезного сигнала на уровне большого фона. Эта задача впервые

была решена в 1962 г. Л. А. Харрисом, после чего начался период бурного развития Оже-электронной спектроскопии. Основными преимуществами метода являются: высокая чувствительность при проведении элементного анализа приповерхностных слоев материалов толщиной 5–20 Å, быстрота получения информации и возможность обнаружения всех элементов, следующих за гелием в таблице Менделеева. Оже-спектр дает достаточно надежную количественную информацию о составе поверхностного слоя, а также сведения о химических связях. Часто измерения методом ЭОС проводят с применением сфокусированных электронных пучков, которые можно отклонять и развешивать в растр, что позволяет проводить двумерный анализ поверхностей [6].

Оже-электронная спектроскопия дает нам информацию об элементном составе участка поверхности тела, размеры которого в первом приближении определяются размерами самого электронного зонда (пучка первичных электронов). Перемещая электронный зонд по поверхности, можно получить данные о распределении элементов на ней в разных точках. В Оже-спектрометрах первого поколения диаметр электронного пучка составлял десятки (в лучшем случае сотые) доли миллиметра. Поэтому и пространственное разрешение было того же порядка.

В настоящее время выпускаются сканирующие Оже-спектрометры, объединенные с растровым (сканирующим) электронным микроскопом (РЭМ), в котором электронный пучок очень малого диаметра (несколько нанометров) передвигается в двух перпендикулярных направлениях, засвечивая определенный участок поверхности (точно так же, как в обычной телевизионной трубке). Таким образом, в каждый момент времени вторичные электроны несут информацию с участка, определяемого размерами электронного пучка. Визуализация картины осуществляется с помощью электронно-лучевой трубки (подобно телевизионной), в которой синхронно с электронным зондом движется свой электронный пучок.

На рис. 7.3 показаны безызлучательные Оже-процессы снятия возбуждения, в которых атом остается в конечном состоянии с двумя вакансиями (или дырками). При этом запись сложившейся ситуации осуществляется следующим образом: первая буква — уровень первичной вакансии, вторая буква — электронная

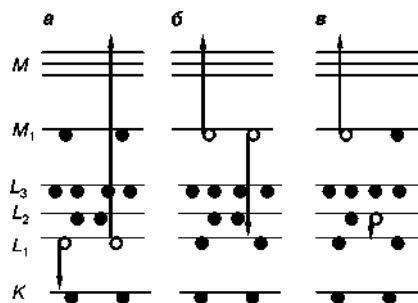


Рис. 7.3
Схема типичных Оже-переходов, приводящих атом в состояние с двумя электронными вакансиями (дырками)

оболочка, с которой происходит переброс электрона на вакансионный уровень, третья буква — электронная оболочка, с которой происходит выброс электрона в вакуум, т. е. система обозначений Оже-переходов указывает оболочки, участвующие в процессе, и конечное состояние атома. Рис. 7.3а соответствует случаю, когда первичная вакансия, приведшая атом в метастабильное состояние, образовалась на уровне K , а заполнение вакансии и выброс электрона произошли с уровня L_1 (запись KL_1L_1), в случае 7.3б вакансия была на уровне L_1 , а заполнение ее и выброс электрона произошли с уровня M_1 (запись $L_1M_1M_1$).

Если одна из вакансий конечного состояния лежит в той же самой оболочке, что и первичная вакансия (хотя и не в той подоболочке), безызлучательный переход называется переходом Костера–Кронинга и схематически показан на рис. 7.3в (запись $L_1L_2M_1$). Скорости переходов Костера–Кронинга намного выше скорости нормальных Оже-переходов и влияют на относительные интенсивности Оже-линий.

Даже при простом переходе KLL существует большое разнообразие конечных состояний, различающихся энергиями и, соответственно, Оже-линиями. При ионизации K -оболочки вероятность релаксации в результате Оже-перехода и Оже-эмиссии в значительной степени превышает вероятность рентгеновской флуоресценции для относительно неглубоких уровней, т. е. для уровней с энергией ниже 2 кэВ. Зависимость относительной вероятности релаксации W тем или иным путем в зависимости от атомного номера атома мишени Z показана на рис. 7.4, где кривая 1 соответствует Оже-эмиссии, а кривая 2 — испусканию рентгеновских фотонов с характеристической энергией.

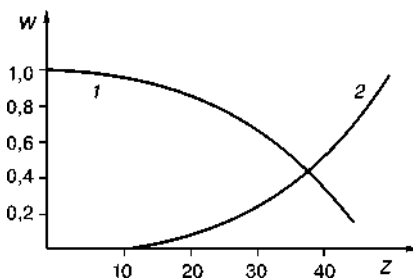


Рис. 7.4
Соотношение вероятностей релаксации после образования дырки на K -оболочке

Минимальная концентрация примесей, которую можно обнаружить с помощью ЭОС, составляет около одной тысячной монослоя. Это соответствует степени легирования поверхностного слоя до значений порядка 10^{19} атомов на один кубический сантиметр. Предел обнаружения зависит от элемента, детектируемого Оже-перехода, матрицы мишени, энергии и тока первичного электронного пучка, времени регистрации и пропускания и разрешения спектрометра.

Сочетание послойного ионного травления с Оже-спектроскопией позволяет получать информацию о свойствах объекта по глубине, но является уже разрушающим методом анализа и контроля, обладающего, однако, следующими преимуществами: информационная глубина каждого шага имеет величину порядка 1 нм; анализ не зависит от интенсивности распыления — значит, его можно производить очень медленно и тщательно; влияние матрицы на уровень элементной чувствительности незначительно; анализируемая область мала по сравнению с областью распыления, в связи с чем минимизируется влияние краевых эффектов на процесс измерения. Оже-анализ производится либо после окончания процесса распыления, либо во время распыления и совместно, что, безусловно, является огромным преимуществом.

Для обнаружения Оже-электронов необходимо уметь выделять электроны в очень узком интервале энергий, для чего используют специальные энергоанализаторы. Основными элементами простейшего анализатора служат два металлических коаксиальных цилиндра. Внутренний цилиндр обычно заземляют, а на внешний подается отрицательный (относительно земли) потенциал, который может быть изменен в достаточно широких пределах. Таким образом, между цилиндрами формируется анализирующее поле. Вторичные

электроны через специальные входные окна во внутреннем цилиндре попадают в это поле и при своем движении отклоняются к оси цилиндра. При некотором значении потенциала U на внешнем цилиндре только электроны с энергией E проходят в выходные окна во внутреннем цилиндре и попадают на коллектор. Изменение потенциала U приведет к тому, что на коллекторе будут собираться электроны с другим значением энергии.

Если осуществить медленную развертку напряжения между цилиндрами, то будет записан непрерывный спектр вторичных электронов. Это сильно упрощенное описание принципа работы анализатора. На самом деле движение электронов происходит по достаточно сложным траекториям, а регистрируются электроны не с фиксированной энергией (даже при $U = \text{const}$), а в некотором интервале энергии, который определяется конструкцией анализатора, качеством его изготовления и другими факторами. Этот интервал определяет энергетическое разрешение анализатора, т. е. минимальное расстояние между двумя близко лежащими пиками в спектре, которые еще могут быть различимы. Система эта очень чувствительна к помехам. На точность измерений энергии влияют внешние магнитные поля (в том числе и магнитное поле Земли). Это связано с тем, что легкие электроны сильно отклоняются даже в слабых магнитных полях. Для защиты от них используются специальные магнитные экраны.

В настоящее время выпускаются так называемые сканирующие Оже-спектрометры, в которых два прибора объединены вместе. Основой такого комплекса является сканирующий (растровый) электронный микроскоп (РЭМ), в котором электронный пучок очень малого диаметра (несколько нанометров) передвигается в двух перпендикулярных направлениях, засвечивая определенный участок поверхности (точно так же, как в обычной телевизионной трубке). Величина возникающего при этом тока вторичных электронов зависит от различных свойств поверхности. Таким образом, в каждый момент времени вторичные электроны несут информацию с участка, определяемого размерами электронного пучка. Визуализация картины осуществляется с помощью электронно-лучевой трубки (подобной телевизионной), в которой синхронно с электронным зондом движется свой электронный пучок. Если сигнал, пропорциональный току вторичных электронов, подать на модулирующий электрод электронной пушки трубки, то на экране получим изображение поверхности в так называемом режиме вторичных электронов. Такой прибор позволяет получить картину, отражающую эмиссионные свойства объекта. При этом сказать что-либо об элементном составе оказывается непростой задачей. Если наряду с коллектором, служащим для сбора вторичных электронов, установить энергоанализатор, то получится прибор, на котором можно получать изображение поверхности не только во вторичных электронах, но и в Оже-электронах. Для этого энергоанализатор необходимо настроить на энергию интересующих Оже-электронов, а на экране сформируется распределение соответствующего элемента на поверхности. Если мы хотим получить информацию о распределении всех примесей, надо поочередно настраиваться на другие энергии Оже-электронов [6].

Поскольку в Оже-электронной эмиссии могут участвовать электроны валентных оболочек атомов, участвующих в образовании химических связей,

форма линии и энергия максимума зависят от химического окружения атомов вещества. В силу этого из Оже-спектров можно получать информацию о химической связи в исследуемом веществе. Если имеется сильная химическая связь между двумя или бóльшим числом атомов, то внутренние гибридизированные электронные уровни могут сдвинуться на несколько электрон-вольт по сравнению с их энергией в изолированных атомах (так называемые химсдвиги).

При ионной связи электронные уровни электроотрицательных элементов сдвигаются в сторону меньших энергий, а электроположительных — в сторону более высоких энергий. Соответствующий химический сдвиг в кинетической энергии Оже-электрона наблюдается экспериментально. Если с изменением химического состава меняется электронная плотность состояний в валентной зоне, то наблюдается изменение формы Оже-пиков, обусловленных переходами, в которых участвуют валентные электроны.

Тонкая структура Оже-спектров не всегда обусловлена лишь распределением электронной плотности в валентной зоне. Оже-электроны, выходящие с поверхности, могут терять дискретные количества энергии, отдавая ее на возбуждение плазмонов, ионизацию внутренних уровней, межзонные возбуждения, чему соответствуют различные пики. В Оже-спектре такие пики будут иметь характерные энергии, меньшие, чем энергия основной линии. При формировании тонкой структуры Оже-спектра основное значение имеют плазмонные потери. Плазмоны — квазичастицы, которые могут создаваться быстрыми электронами, теряющими дискретные количества энергии на возбуждение коллективных колебаний плазмы твердого тела. Плазмонные потери энергии есть величина, характерная для данного твердого тела и изменяющаяся при изменении химического состава.

Сдвиг спектра также может происходить вследствие накопления заряда на поверхности из-за малой проводимости образца. При этом также может происходить уширение энергетических линий на Оже-спектре и уменьшение отношения сигнал/шум. Пространственное разрешение в плоскости поверхности образца определяется размерами электронного зонда и области генерации Оже-электронов.

Современные промышленно выпускаемые Оже-спектрометры обеспечивают разрешение не ниже 0,1 мкм.

7.3. РЕНТГЕНОВСКИЙ МИКРОАНАЛИЗ

Одним из самых оперативных и прецизионных методов определения элементного состава мишени и ее локальных областей является рентгеновский микроанализ, основанный на использовании эффекта генерации характеристического рентгеновского излучения при взаимодействии электронного луча с твердым телом. Электронная бомбардировка твердого тела позволяет получать как непрерывный рентгеновский спектр (так называемое тормозное излучение), так и характеристические линии, принадлежащие конкретным атомам материала мишени. Образец при анализе не разрушается, а точность количественного анализа может достигать 2% общего содержания исследуемого элемента.

Имеются два вида взаимодействия электронного пучка с твердым телом, которые вызывают генерацию рентгеновского излучения — рассеяние на ядрах, приводящее к излучению непрерывного рентгеновского спектра, и ионизация внутренних электронных оболочек, сопровождающаяся последующим возбуждением характеристического рентгеновского излучения. Энергия рентгеновских квантов, образующихся за счет неупругого рассеяния падающих электронов на ядрах атомов, может принимать различные значения вплоть до энергии падающего электрона. Большинство электронов теряет свою энергию в результате каскада последовательных столкновений, причем в результате каждого столкновения теряется различная энергия.

Связь между длиной волны λ и энергией рентгеновских квантов определяется формулой

$$\lambda = 12,398/E, \quad (7.1)$$

где E — энергия рентгеновских лучей в кэВ; λ — в ангстремах.

Поскольку длина волны рентгеновских лучей обратно пропорциональна энергии, рентгеновские лучи с максимальной энергией имеют минимальную длину волны, которая называется коротковолновым пределом.

Интенсивность непрерывного спектра зависит как от атомного номера, так и от ускоряющего напряжения. При повышении ускоряющего напряжения непрерывный спектр смещается в сторону более коротких длин волн, а его интенсивность повышается за счет того, что статистически электроны пучка могут претерпевать более сильное торможение. Интенсивность непрерывного излучения увеличивается также с увеличением атомного номера вещества мишени, так как у тяжелых элементов происходит более сильное рассеяние электронов ядрами и потери энергии в результате взаимодействий между электронами имеют меньшую величину.

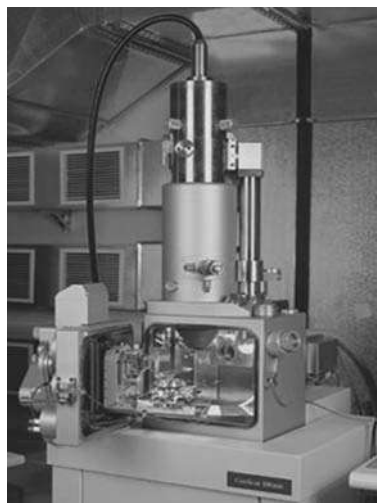


Рис. 7.5
Электронный микроскоп
CamScan MX2500S

В 1913 г. Мозли обнаружил, что частота испускаемого характеристического излучения является функцией атомного номера излучающего элемента, что легло в основу методики рентгеновского спектрального химического анализа, с помощью которого имеющиеся в образце химические элементы могут быть определены посредством изучения спектра возбужденного рентгеновского излучения. Первый серийный рентгеновский микроанализатор (РМА) был создан Кастеном в фирме Сатеса во Франции в 1956 г. и с тех пор эта фирма удерживает лидирующее положение в этой области.

Принцип растровой развертки впервые применили Данкамб и Косслет в Кавендишской лаборатории (Кембридж) в 1956 г., и с тех пор РЭМ и РМА мирно сосуществуют в одном приборе. На рис. 7.5 приведена фотография цифрового растрового электронного микроскопа CamScan MX2500S с **рентгеновским микроанализатором**.

Для многих практических случаев необходимо произвести только идентификацию микрокомпонентов, и анализ сводится лишь к идентификации инородного включения. Более сложной задачей является установление распределения идентифицированных компонентов по поверхности образца. Самой же сложной задачей является количественный рентгеновский микроанализ для решения конкретных задач, например, при исследовании диффузии или ионного легирования и построения фазовой диаграммы. Для достижения наибольшей точности в этом случае необходимы соответствующие эталоны и методы подготовки образцов.

Большинство электронных микроскопов и рентгеновских микроанализаторов укомплектовано рентгеновскими спектрометрами с дисперсией по энергиям и спектрометрами с дисперсией по длинам волн. Спектрометры первого типа идентифицируют элементы с атомным номером $Z \geq 11$ за несколько минут. Спектрометры второго типа позволяют идентифицировать элементы как с $Z < 11$, так и с $Z \geq 11$.

Детектор с дисперсией по энергии улавливает весь спектр рентгеновского излучения, а для разделения спектра по энергии используется многоканальный анализатор, прокалиброванный таким образом, что каждый канал соответствует некоторой определенной величине энергии, например 20 эВ на канал. Характеристическая энергия (длина волны) пика рентгеновского излучения и атомный номер элемента связаны законом Мозли:

$$\lambda = K/(Z - \sigma)^2, \quad (7.2)$$

где K и σ являются константами, разными для разных серий.

Определяя номера каналов (энергию) пиков в спектре, можно установить атомные номера элементов, имеющих в бомбардируемой электронами области. Элементы с атомным номером менее 10 обычно не идентифицируются и не анализируются спектрометром с дисперсией по энергиям вследствие сильного поглощения низкоэнергетичного рентгеновского излучения в окне детектора. Кроме того, характеристические энергии легких элементов обычно различаются всего лишь на 100–150 эВ, и большинство энергетических детекторов не может четко различить пики смежных элементов в интервале $4 \leq Z \leq 11$.

В растровых электронных микроскопах можно получать изображение в рентгеновских лучах при сканировании по площади. Усиленный сигнал от детекторной системы используется для модуляции яркости ЭЛТ, которая сканируется синхронно с электронным пучком, и изображение на экране получают за счет изменения интенсивности рентгеновского излучения с поверхности анализируемого образца. Микрофотография такой карты распределения приведена на рис. 7.6.

Разработка и производство специальных кристаллических детекторов позволили измерять длинноволновое рентгеновское излучение, генерируемое легкими элементами. Методы спектроскопии мягкого рентгеновского излучения были применены в рентгеновском микроанализе для установления характера химической связи элементов в образце. Эффект химической связи может наблюдаться как изменения в длине волны, форме или относительной интенсивности в спектрах поглощения и испускания. Качественный и количественный

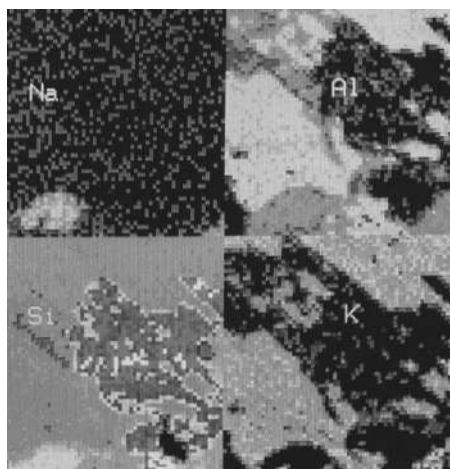


Рис. 7.6
Карта распределения примеси
по поверхности образца

характер получаемых с помощью РМА данных существенно улучшился после сопряжения РМА с малыми ЭВМ. Создано очень много программ и методик расчета с целью перевода отношений интенсивностей рентгеновского излучения в химический состав, причем важную роль играл тот факт, что некоторые параметры коррекции сами являются функциями концентрации, и расчет получался методом последовательных приближений.

Рентгеноспектральные измерения производятся с помощью либо кристалл-дифракционного спектрометра (спектрометра с дисперсией по длинам волн), либо полупроводниковых детекторов. При применении кристалл-дифракционного

спектрометра часть рентгеновского излучения, генерируемого образцом, выходит из электронно-оптической камеры, падает на поверхность кристалла анализатора и дифрагирует в соответствии с законом Брэгга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (7.3)$$

где n — целое число (1, 2, 3, ...); λ — длина волны рентгеновского излучения; d — межплоскостное расстояние в кристалле; θ — угол падения рентгеновского излучения на поверхность кристалла.

Сигнал с детектора усиливается, преобразуется в одноканальном анализаторе в импульс со стандартными характеристиками и затем идет на счетчик импульсов или регистрируется на самописец. Качественный анализ обычно заключается в непрерывной записи на диаграммной ленте или в памяти компьютера интенсивности рентгеновского излучения как функции угла поворота кристалла анализатора с последующим переводом положения пиков в длины волн в соответствии с законом Брэгга и применением закона Мозли.

Шкала кристалл-дифракционного спектрометра проградуирована либо прямо в длинах волн, либо в величинах, им пропорциональных, и идентификация элементов производится с помощью стандартных таблиц или соответствующих банков и баз данных.

В полупроводниковых детекторах рентгеновское излучение от образца проходит через тонкое бериллиевое окно в откачанную камеру, в которой расположен охлаждаемый смещенный в обратном направлении кремниевый $p-i-n$ -детектор, легированный, к примеру, литием.

Поглощение рентгеновского излучения в области собственной проводимости приводит к образованию пар электрон–дырка, которые под действием приложенного напряжения смещения формируют зарядный импульс, который преобразуется в удобную форму и поступает в многоканальный анализатор,

где происходит разделение импульсов по энергии, и оно регистрируется на самописце или поступает для дальнейшей обработки на ЭВМ.

При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних *K*-, *L*- или *M*-оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения. Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, появляется характеристическое рентгеновское излучение. Оно обладает линейчатым спектром, аналогичным линейчатым спектрам газов. Так как каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение и дает дискретный линейчатый спектр. В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рис. 7.7. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию (*K*-, *L*-, *M*-серии). Все возможные излучательные квантовые переходы атома из начального *K*-состояния образуют наиболее жесткую (коротковолновую) *K*-серию. Аналогично образуются и другие серии.

В общем случае подготовка для анализа металлических образцов не вызывает особых трудностей. Они готовятся как обычные металлографические шлифы с использованием шлифования и последующей полировки. Однако поверхность образцов должна быть совершенно плоской и не иметь рисок и рельефа. Наличие этих дефектов приводит к снижению точности определения концентрации элементов. По этой причине полировка должна выполняться исключительно механически с применением алмазных паст. При подготовке шлифов нельзя использовать абразивные материалы, которые содержат элементы, входящие в состав исследуемых материалов. Абразивные частицы могут внедряться в поверхность образца. Например, нельзя применять традиционные абразивы — оксиды хрома, алюминия или карбид кремния, если они входят в состав материала. Необходимо иметь в виду, что при заливке шлифов в сплав Вуда или другие мягкие композиции возможно их «намазывание» на поверхность образца.

Следует по возможности избегать электрополировки и химического травления, так как они могут привести к образованию рельефа и создать опасность обогащения или обеднения компонентов поверхности вследствие селективного

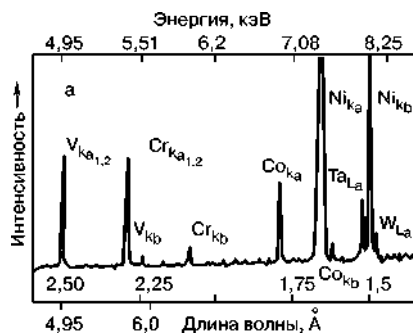


Рис. 7.7
Фрагмент линейчатого спектра
характеристического рентгеновского
излучения

травления. Для того чтобы отыскать требуемое место образца в рентгено-спектральном микроанализаторе, можно после полировки слабо протравить образец и отметить требуемые места отпечатками микротвердости. Затем образец нужно снова отполировать до такой степени, чтобы рельеф травления исчез, а маркировка осталась. Если при заливке шлифов используют пластмассу, то ее следует удалить с поверхности изучаемого образца, так как под воздействием электронного луча она испаряется и загрязняет аппаратуру. При анализе неэлектропроводящих объектов на поверхность шлифа напыляют электропроводящие материалы: углерод, алюминий, золото. Иногда для этих целей используют серебро. Чаще всего принимают углерод, так как он не образует оксидных пленок и дешев. Толщина пленок не должна превышать 10 нм.

В любом случае исследуемый образец должен быть идеально чистым. Это требование относится как к растровой электронной микроскопии, так и к рентгеноспектральному микроанализу. Прежде всего нужно устранить контакт шлифованного участка образца с пальцами. Если выявится необходимость в дополнительной очистке поверхности образца, то для этого используют специальные промывочные средства или ультразвук. Рентгеноспектральным микроанализом не удастся определить в составе сплава легкие элементы с порядковым номером меньше 4. Такие трудности возникают и с выявлением элементов, при наложении линий *K*-серии одного элемента на линии *L*- или *M*-серии другого элемента. Например, на линию K_{α} титана практически накладывается линия L_{α} бария. В этом случае прибор зарегистрирует суммарную интенсивность излучения, что приведет к ошибке в определении концентрации азота в сплаве.

Важной характеристикой рентгеноспектрального микроанализа является его локальность, т. е. объем вещества, в котором возбуждается характеристическое рентгеновское излучение. Он определяется в первую очередь диаметром электронного зонда на образце и зависит от ускоряющего напряжения и химического состава материала.

Диаметр зонда обычно составляет 0,1–0,5 мкм. Для получения надежных результатов количественного анализа рекомендуется, чтобы исследуемый объект (фаза включения) имел размеры не менее 5 мкм. Можно, разумеется, применять и более тонкие электронные зонды, до 50 Å в диаметре, но тогда времена анализа становятся

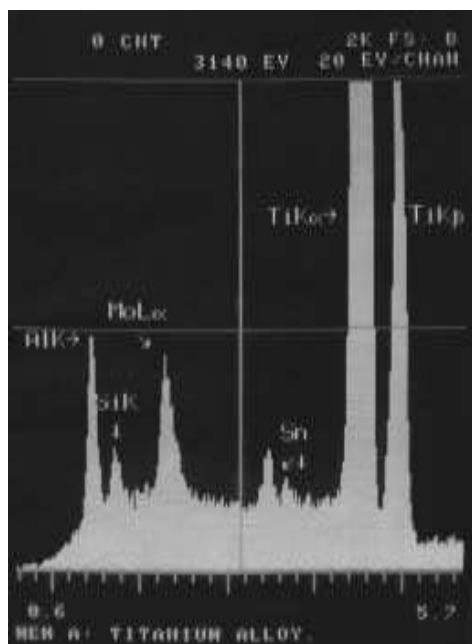


Рис. 7.8
Распределение примеси
в микрообъеме вещества

ся слишком большими вследствие малости токов в таких электронных пучках. Пример выполненного анализа микрообъема вещества приведен на рис. 7.8.

Чувствительность метода (предел обнаружения) оценивается как доля элемента в массовых процентах, которая еще может быть выявлена в данной матрице. Она зависит от отношения интенсивности сигнала к уровню фона, т. е. от выбранной для анализа серии рентгеновских линий, продолжительности измерений, величины ускоряющего напряжения и в значительной мере от химического состава матрицы. Наилучший вариант анализа — определение содержания элемента с большим порядковым номером Z в матрице с малым Z . В целом можно считать, что для элементов с $Z > 10$ достигается предел обнаружения на уровне 0,01 % (по массе) и ниже. Для элементов с меньшим значением Z он составляет только 0,1 % (по массе). Точность количественного анализа определяется инструментальными ошибками, а также точностью внесения поправок.

Самостоятельным разделом рентгеноспектрального анализа является исследование тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения и эмиссии атомов в химических соединениях и сплавах. Изучение этого явления позволяет экспериментально исследовать характер межатомного взаимодействия в химических соединениях, металлах и сплавах и анализировать энергетическую структуру электронного спектра в них; определять эффективные заряды на различных атомах и молекулах и решать другие проблемы физики и химии конденсированного состояния.

7.4. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Теперь рассмотрим еще один метод анализа твердых тел, также связанный с рентгеновским излучением. Рентгеноструктурный анализ является методом исследования строения тел, использующим явление дифракции рентгеновских лучей. Это метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. Поскольку длина волны рентгеновского излучения сопоставима с размерами атома и постоянной решетки кристаллического тела, при облучении кристалла рентгеновским излучением будет наблюдаться дифракционная картина, которая зависит от длины волны используемых рентгеновских лучей и строения объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны $\sim 1 \text{ \AA}$, т. е. порядка размеров атома.

Методами рентгеноструктурного анализа изучают металлы, сплавы, минералы, неорганические и органические соединения, полимеры, аморфные материалы, жидкости и газы, молекулы белков, нуклеиновых кислот и т. д. Рентгеноструктурный анализ является основным методом определения структуры кристаллов. При исследовании кристаллов он дает наибольшую информацию. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решетку для рентгеновских лучей. Однако он доставляет ценные

сведения и при исследовании тел с менее упорядоченной структурой, таких как жидкости, аморфные тела, жидкие кристаллы, полимеры и другие. На основе многочисленных уже расшифрованных атомных структур может быть решена и обратная задача: по рентгенограмме поликристаллического вещества, например легированной стали, сплава, руды, лунного грунта, может быть установлен кристаллический состав этого вещества, т. е. выполнен фазовый анализ.

В ходе рентгеноструктурного анализа исследуемый образец помещают на пути рентгеновских лучей и регистрируют дифракционную картину, возникающую в результате взаимодействия лучей с веществом. На следующем этапе исследования анализируют дифракционную картину и расчетным путем устанавливают взаимное расположение частиц в пространстве, вызвавшее появление данной картины.

Рентгеноструктурный анализ кристаллических веществ распадается на два этапа.

Первый этап — это определение размеров элементарной ячейки кристалла, числа частиц (атомов, молекул) в элементарной ячейке и симметрии расположения частиц (так называемой пространственной группы). Эти данные получают путем анализа геометрии расположения дифракционных максимумов.

Второй этап — это расчет электронной плотности внутри элементарной ячейки и определение координат атомов, которые отождествляются с положением максимумов электронной плотности. Эти данные получают анализом интенсивности дифракционных максимумов.

Существуют различные экспериментальные методы получения и регистрации дифракционной картины. В любом случае имеется источник рентгеновского излучения, система для выделения узкого пучка рентгеновских лучей, устройство для закрепления и ориентирования образца в пучке и приемник рассеянного образцом излучения. Приемником служит либо фотопленка, либо ионизационные или сцинтилляционные счетчики рентгеновских квантов, либо какое-то другое устройство фиксации информации. Метод регистрации с помощью счетчиков (дифрактометрический) обеспечивает значительно более высокую точность определения интенсивности регистрируемого излучения.

Из условия Вульфа–Брэгга непосредственно следует, что при регистрации дифракционной картины один из двух входящих в него параметров (λ — длина волны или θ — угол падения) должен быть переменным. Основными методами рентгеновской съемки кристаллов являются: метод Лауэ, метод порошка (метод дебаеграмм), метод вращения и его разновидность — метод качания и различные методы рентгеногонометра.

В методе Лауэ на монокристаллический образец падает пучок немонахроматических («белых») лучей (рис. 7.9а). Дифрагируют лишь те лучи, длины волн которых удовлетворяют условию Вульфа–Брэгга. Они образуют дифракционные пятна на лауэграмме (рис. 7.9б), которые располагаются по эллипсам, гиперболам и прямым, обязательно проходящим через пятно от первичного пучка.

Важное свойство лауэграммы состоит в том, что при соответствующей ориентировке кристалла симметрия расположения этих кривых отражает симметрию кристалла. По характеру пятен на лауэграммах можно выявить внутренние напряжения и некоторые другие дефекты кристаллической структуры. Индицирование же отдельных пятен лауэграммы весьма затруднительно. Поэтому метод Лауэ применяют исключительно для нахождения нужной ориентировки кристалла и определения его элементов симметрии. Этим методом проверяют качество монокристаллов при выборе образца для более полного структурного исследования.

В методе порошка (рис. 7.10а), так же как и во всех остальных описываемых ниже методах рентгеновской съемки, используется мономатическое излучение.

Переменным параметром является угол θ падения, так как в поликристаллическом порошковом образце всегда присутствуют кристаллики любой ориентации по отношению к направлению первичного пучка. Лучи от всех кристалликов, у которых плоскости с данным межплоскостным расстоянием d_{hkl} находятся в «отражающем положении», т. е. удовлетворяют условию Вульфа–Брэгга, образуют вокруг первичного луча конус с углом раstra 40° . Каждому d_{hkl} соответствует свой дифракционный конус. Пересечение каждого конуса дифрагированных рентгеновских лучей с полоской фотопленки, свернутой в виде цилиндра, ось которого проходит через образец, приводит к появлению на ней следов, имеющих вид дужек, расположенных симметрично относительно первичного пучка (рис. 7.10б). Зная расстояния между симметричными «дугами», можно вычислить соответствующие им межплоскостные расстояния d в кристалле.

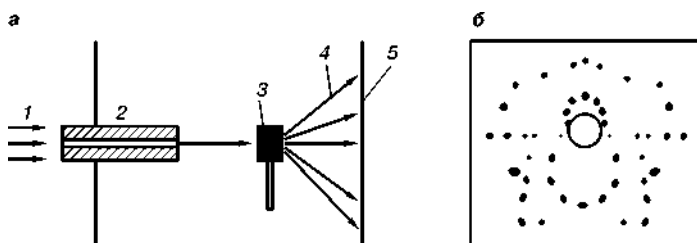


Рис. 7.9

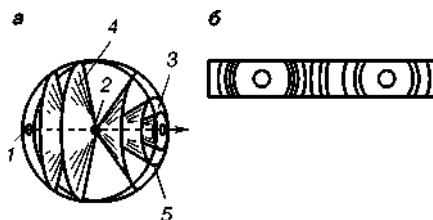
Схема метода рентгеновской съемки по Лауэ:

а: 1 — пучок рентгеновских лучей, падающих на монокристаллический образец; 2 — коллиматор; 3 — образец; 4 — дифрагированные лучи; 5 — плоская фотопленка; б — типичная лауэграмма.

Рис. 7.10

Схема рентгеновской съемки по методу порошка:

а: 1 — первичный пучок; 2 — порошковый или поликристаллический образец; 3 — фотопленка, свернутая по окружности; 4 — дифракционные конусы; 5 — «дуги» на фотопленке, возникающие при пересечении ее поверхности с дифракционными конусами; б — типичная порошковая рентгенограмма (дебаегграмма).



Метод порошка наиболее прост и удобен с точки зрения техники эксперимента, однако единственная поставляемая им информация — выбор межплоскостных расстояний — позволяет расшифровывать только самые простые структуры. В методе вращения переменным параметром является угол θ . Съемка производится на цилиндрическую фотопленку. В течение всего времени экспозиции кристалл равномерно вращается вокруг своей оси, совпадающей с каким-либо важным кристаллографическим направлением и с осью образующего планкой цилиндра. Дифракционные лучи идут по образующим конусов, которые при пересечении с пленкой дают линии, состоящие из пятен (так называемые слоевые линии).

Метод вращения дает экспериментатору более богатую информацию, чем метод порошка. По расстояниям между слоевыми линиями можно рассчитать период решетки в направлении оси вращения кристалла. В этом методе упрощается индизирование пятен рентгенограммы. Так, если кристалл вращается вокруг оси с решетки, то все пятна на линии, проходящей через след первичного луча, имеют индексы $(h, k, 0)$, на соседних с ней слоевых линиях — соответственно (h, k, l) и т. д. Однако и метод вращения не дает всей возможной информации, так, никогда неизвестно, при каком угле поворота кристалла вокруг оси вращения образовалось то или иное дифракционное пятно.

В методе качания, который является разновидностью метода вращения, образец не совершает полного вращения, а «качается» вокруг той же оси в небольшом угловом интервале. Это облегчает индизирование пятен, так как позволяет как бы получать рентгенограмму вращения по частям и определять с точностью до величины интервала качания, под каким углом поворота кристалла к первичному пучку возникли те или иные дифракционные пятна.

Наиболее богатую информацию дают методы рентгеногониометра. Рентгеновский гониометр это прибор, с помощью которого можно одновременно регистрировать направление дифрагированных на исследуемом образце рентгеновских лучей и положение образца в момент возникновения дифракции. Один из таких методов — метод Вайссенберга — является дальнейшим развитием метода вращения. В отличие от последнего, в рентгеногониометре Вайссенберга все дифракционные конусы, кроме одного, закрываются цилиндрической ширмой, а пятна оставшегося дифракционного конуса «разворачиваются» на всю площадь фотопленки путем ее возвратно-поступательного осевого перемещения синхронно с вращением кристалла. Это позволяет определить, при какой ориентации кристалла возникло каждое пятно вайссенбергограммы.

Существуют и другие методы съемки, в которых применяется одновременное синхронное движение образца и фотопленки. Важнейшими из них являются метод фотографирования обратной решетки и прецессионный метод Бюргера. Во всех этих методах использована фотографическая регистрация дифракционной картины. В рентгеновском дифрактометре можно непосредственно измерять интенсивность дифракционных отражений с помощью пропорциональных, сцинтилляционных и других счетчиков рентгеновских квантов.

Рентгеноструктурный анализ позволяет объективно устанавливать структуру кристаллических веществ, в том числе таких сложных, как витамины, антибиотики, координационные соединения и т. д. Полное структурное исследование кристалла часто позволяет решить и чисто химические задачи, например, установление или уточнение химической формулы, типа связи, молекулярного веса при известной плотности или плотности при известном молекулярном весе, симметрии и конфигурации молекул и молекулярных ионов.

Рентгеноструктурный анализ с успехом применяется для изучения кристаллического состояния полимеров. Ценные сведения дает рентгеноструктурный анализ и при исследовании аморфных и жидких тел. Рентгенограммы таких тел содержат несколько размытых дифракционных колец, интенсивность которых быстро падает с увеличением θ . По ширине, форме и интенсивности этих колец можно делать заключения об особенностях ближнего порядка в той или иной конкретной жидкой или аморфной структуре.

Важной областью применения рентгеновских лучей является рентгенография металлов и сплавов, которая превратилась в отдельную отрасль науки. Понятие «рентгенография» включает в себя наряду с полным или частичным рентгеноструктурным анализом также и другие способы использования рентгеновских лучей — рентгеновскую дефектоскопию (просвечивание), рентгеноспектральный анализ, рентгеновскую микроскопию и другое. Определены структуры чистых металлов и многих сплавов, основанная на рентгеноструктурном анализе кристаллохимия сплавов — один из ведущих разделов металловедения.

Ни одна диаграмма состояния металлических сплавов не может считаться надежно установленной, если данные сплавы не исследованы методами рентгеноструктурного анализа.

Благодаря применению методов рентгеноструктурного анализа оказалось возможным глубоко изучить структурные изменения, протекающие в металлах и сплавах при их пластической и термической обработке.

Методу рентгеноструктурного анализа свойственны и серьезные ограничения. Для проведения полного рентгеноструктурного анализа необходимо, чтобы вещество хорошо кристаллизовалось и давало достаточно устойчивые кристаллы. Иногда необходимо проводить исследование при высоких или низких температурах. Это сильно затрудняет проведение эксперимента. Полное исследование очень трудоемко, длительно и сопряжено с большим объемом вычислительной работы.

Для установления атомной структуры средней сложности (~50–100 атомов в элементарной ячейке) необходимо измерять интенсивности нескольких сотен и даже тысяч дифракционных отражений. Эту весьма трудоемкую и кропотливую работу выполняют автоматические микроденситометры и дифрактометры, управляемые ЭВМ, иногда в течение нескольких недель и даже месяцев (например, при анализе структур белков, когда число отражений возрастает до сотен тысяч). В связи с этим в последние годы для решения задач рентгеноструктурного анализа получили широкое применение быстродействующие ЭВМ. Применением в дифрактометре нескольких счетчиков, которые могут параллельно регистрировать отражения, время эксперимента удается сократить.

Дифрактометрические измерения превосходят фоторегистрацию по чувствительности и точности, позволяя объективно определить структуру молекул и общий характер взаимодействия молекул в кристалле.

Исследование методом рентгеноструктурного анализа не всегда дает возможность с нужной степенью достоверности судить о различиях в характере химических связей внутри молекулы, так как точность определения длин связей и валентных углов часто оказывается недостаточной для этой цели. Серьезным ограничением метода является также трудность определения положений легких атомов и особенно атомов водорода.

7.5. СПЕКТРОСКОПИЯ ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ РЕЗЕРФОРДА

В настоящее время для исследования состава и свойств поверхности твердого тела широко применяются пучки быстрых ионов. Для аналитических целей используются как рассеянные ионы, так и вторичные излучения: характеристическое рентгеновское излучение, Оже-электроны, продукты ядерных реакций. Ядерно-физические методы позволяют производить неразрушающий «послойный» анализ элементного состава образца на разных глубинах в приповерхностной области. Это делает их незаменимыми при решении ряда практических задач, например, при исследовании профилей распределения ионно-имплантированных примесей в полупроводниковых материалах, используемых в микроэлектронике.

Одним из самых высокочувствительных методов поэлементного анализа является метод обратного рассеяния Резерфорда (ОРР), заключающийся в облучении поверхности образца остросфокусированным пучком ионов с энергией от 100 кэВ до 5 МэВ. В методе обратного резерфордовского рассеяния используется явление кулоновского рассеяния быстрых ионов ядрами исследуемого вещества на углы больше 90° . Зависимость энергии рассеянного иона от массы рассеивающего ядра обеспечивает принципиальную возможность элементного анализа мишени. Обычно в качестве зондирующего пучка используются легкие ионы — водорода и гелия.

ОРР в настоящее время является широко применяемым, универсальным методом анализа приповерхностных слоев твердого тела толщиной от долей нанометра до нескольких микрометров. Основы этого диагностического метода были созданы в 1911 г. в лаборатории Э. Резерфорда во время знаменитых экспериментов по рассеянию α -частиц на мишени золота, которые доказали справедливость планетарной модели атома. ОРР позволяет определять толщину пленок в многослойных структурах с погрешностью менее 5%, состав многоэлементных материалов, распределение примесных атомов по глубине. В сочетании с каналированием зондирующих ионов ОРР позволяет исследовать дефектное состояние кристаллической структуры в монокристаллах.

Рассмотрим физические основы ОРР. На рис. 7.11 схематически изображен процесс обратного рассеяния, в котором можно выделить 3 стадии:

1. Движение и торможение зондирующего иона A_1 с зарядом ядра Z_1 и массой M_1 на пути t_1 в твердом теле.

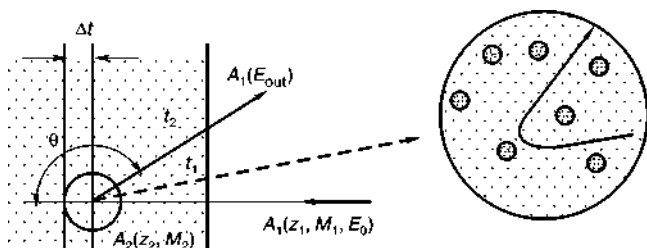


Рис. 7.11
Схема метода ОРР

2. Рассеяние иона A_1 на атоме A_2 с зарядами ядер Z_1 и Z_2 и массами M_1 и M_2 соответственно на угол $\theta > 90^\circ$.

3. Движение и торможение рассеянного иона A_1 на пути t_2 .

Таким образом, в процессе движения иона A_1 происходят потери энергии на пробегах t_1 и t_2 в твердом теле и акт рассеяния на угол более 90° . Начальная энергия E_0 зондирующих ионов достаточно велика, поэтому для рассеяния на большие углы необходимо сближение иона A_1 с атомом A_2 на расстояние менее 10^{-10} см, при этом ядра атома и иона уже не экранируются электронными оболочками и взаимодействуют как два точечных заряда Z_1 и Z_2 .

В нерелятивистском случае законы сохранения энергии и импульса могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned} E_0 &= E_1 + E_2, \\ \sqrt{M_1 E_0} &= \sqrt{M_1 E_1} \cdot \cos \theta + \sqrt{M_2 E_2} \cdot \cos \psi, \\ 0 &= \sqrt{M_1 E_1} \cdot \sin \theta - \sqrt{M_2 E_2} \cdot \sin \psi, \end{aligned} \quad (7.4)$$

где E_1 и θ — энергия и угол вылета рассеянных ионов в лабораторной системе координат.

Решая эту систему уравнений, легко прийти к выражению типа

$$E_1 = k E_0, \quad (7.5)$$

где k трактуется как кинематический фактор, определяемый как соотношение значений энергии иона после и до рассеяния на ядре атома мишени, и в результате решения системы уравнений имеет вид

$$k = \left[\frac{\frac{M_1}{M_2} \cos \theta + \sqrt{1 - \frac{M_1}{M_2} \sin^2 \theta}}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right]^2. \quad (7.6)$$

При угле θ равном 180° , т. е. при лобовом столкновении частиц, когда энергия, передающаяся от налетающего иона атому, достигает максимального значения, выражение для кинематического фактора приобретает удобный для анализа и приятный для глаза вид

$$k = \left[\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right]^2. \quad (7.7)$$

Из выражения (7.6) следует несколько существенных свойств кинематического фактора, которые пытливым ум не преминет отметить:

1. Величина k всегда меньше единицы, поскольку налетающий ион передает атому лишь часть своей энергии при акте рассеяния и ни при каких условиях не может ему передать энергии больше, чем обладает сам.

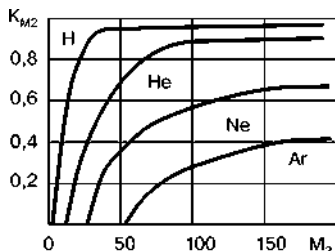


Рис. 7.12
Зависимость
кинематического фактора
от массы атома мишени

2. При определенном угле рассеяния θ значения кинематического фактора различны для рассеивающих ядер с разными массами, причем чем меньше масса рассеивающего атома, тем меньше величина кинематического фактора. Этот факт является фундаментом метода анализа массового состава ядер мишени. На рис. 7.12 приведены зависимости кинематического фактора K_{M2} от массы атома мишени M_2 для различных налетающих ионов.

3. Чем ближе угол рассеяния θ к 180° , тем больше различаются кинематические факторы для ядер с разными массами, что приводит к большому различию энергий рассеянных ионов.

4. При использовании пучка ионов гелия может быть достигнута более высокая степень разделения по массам ядер-рассеивателей, чем с пучком ионов водорода.

5. Для анализа близких по массам ядер, из которых состоит мишень, целесообразно использовать ионы с большой энергией.

При движении быстрых заряженных частиц в веществе их энергия уменьшается в основном в результате неупругого взаимодействия с электронами атомов — это так называемые ионизационные потери энергии. Если толщина мишени намного меньше полного пробега налетающих ионов и ионизационными потерями в веществе можно пренебречь, то такая мишень называется тонкой. Энергия ионов, рассеянных тонкой мишенью, определяется только кинематическим фактором и энергией налетающих ионов. Поэтому энергетический спектр ионов, рассеянных на данный угол, представляет собой набор отдельных линий, соответствующих разным массам ядер-рассеивателей.

Первичные ионы теряют энергию по мере углубления в образец и претерпевают акты рассеяния. Ионы, рассеянные на некоторой глубине ΔZ , должны пройти обратный путь в материале, претерпевая рассеяние и теряя энергию, прежде чем покинут поверхность образца и попадут на детектор. Общая потеря энергии ионов, рассеянных на поверхности образца и глубине ΔZ , составляет:

$$\Delta E = KE_0 - E_2 = [\varepsilon] \cdot NZ, \quad (7.8)$$

где $[\varepsilon]$ — эффективное сечение рассеяния ионов; N — концентрация атомов вещества мишени.

Профиль распределения примеси по глубине получают путем анализа зависимости числа обратно-рассеянных ионов от энергии рассеянных ионов E_2 .

ОРР является одним из немногих методов элементного анализа, который позволяет получать количественную информацию о составе без применения каких-либо эталонов. Общее число H рассеянных ионов, регистрируемое детектором, равно произведению дифференциального сечения рассеяния ионов атомами исследуемого вещества $d\sigma/d\Omega$, числа рассеивающих центров на 1 см^2 поверхности ($N\Delta Z$), приемного угла детектора ($\Delta\Omega$) и тока пучка Q :

$$H = \frac{d\sigma}{d\Omega} N\Delta Z Q \Delta\Omega. \quad (7.9)$$

Значения $d\sigma \leq d\Omega$ табулированы для всех химических элементов как функция угла рассеяния θ для первичных ионов водорода и гелия. Для специального, часто встречающегося случая анализа однородной пленки соединения неизвестного состава $A_m B_n$ отношение высот пиков $H_A H_B$ можно рассчитать, используя выражение

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{d\sigma_A/d\Omega}{d\sigma_B/d\Omega} \cdot \frac{m}{n} \cdot \frac{[\varepsilon]_B}{[\varepsilon]_A}. \quad (7.10)$$

Поскольку $ds_i/dW = KZ_i^2$, где Z_i — атомное число элемента i , это выражение можно переписать в следующем виде:

$$\frac{m}{n} = \frac{H_A}{H_B} \cdot \left[\frac{Z_B}{Z_A} \right]^2 \cdot \frac{[\varepsilon]_A}{[\varepsilon]_B}. \quad (7.11)$$

Измеряя отношение H_A/H_B и подбирая по таблицам или с помощью компьютерной программы соответствующие значения $[\varepsilon]$, можно определить отношение m/n . Энергетическое разрешение современных детекторов составляет примерно 10–15 кэВ, что соответствует разрешению по глубине 30 нм для кремния и 10 нм для более тяжелых металлов. Однако сравнительно большой диаметр пучка не позволяет эффективно использовать метод ОРР для анализа большинства элементов современных субмикронных СБИС. Предел чувствительности для кислорода составляет примерно 10^{18} ат/см^3 .

Энергетическому спектру ионов, рассеянных тонкой мишенью, будет отвечать амплитудный спектр, состоящий из набора пиков конечной ширины и имеющих близкую к гауссиану форму. Измерение амплитудного спектра производится при помощи спектрометра, включающего в себя многоканальный амплитудный анализатор. По принципу действия этого анализатора весь диапазон амплитуд разбивается на определенное число дискретных значений, а амплитудный спектр представляет собой гистограмму. Однако при достаточно большом числе каналов анализатора спектр-гистограмму можно аппроксимировать гладкой кривой.

Энергетическую градуировку спектрометра обычно производят путем регистрации ионов с известными значениями энергии, поскольку каждому значению энергии иона соответствует определенное среднее значение амплитуды импульсов на выходе спектрометрического электронного тракта.

Одна из крайних ситуаций имеет место, когда толщина мишени превышает пробег ионов с энергией E_0 . По мере продвижения вглубь мишени ионы испытывают ионизационные потери энергии и рассеиваются ядрами. Диапазон энергий ионов, рассеянных на ядрах с определенной массой M_2 и вылетевших из мишени, простирается от значения $K_{M_2}E_0$ до нуля. Одним из наиболее важных практических применений метода ОРР является анализ состава и толщины тонких пленок на поверхности образцов, а также исследование поверхностных слоев монокристаллических мишеней. Энергетические спектры ОРР тонкопленочных структур несут информацию не только о внешней поверхности, но и о внутренних поверхностях слоев.

Метод ОРР позволяет изучать как однокомпонентные пленки, так и состоящие из нескольких химических элементов: как с однородным, так и с переменным по толщине пленки составом, а также многокомпонентные структуры.

7.6. ИОННЫЙ МИКРОАНАЛИЗ И ИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Возможности получения сведений о составе внешнего атомного слоя твердого тела значительно расширились в связи с разработкой и усовершенствованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и ряда других методов. Большинство таких методов близки к тому, чтобы анализировать саму поверхность, поскольку основная информация о составе материала поступает из его приповерхностной области толщиной порядка 10 нм, а чувствительность всех таких методов достаточна для обнаружения малых долей монокристаллического слоя большинства элементов.

Взаимодействие быстрых ионов с твердым телом приводит к выбиванию атомов и молекул материала как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. На таком явлении сравнительного эффективного образования заряженных частиц (вторичных ионов) и на принципе высокочувствительных масс-спектрометрических измерениях и основан метод ВИМС. Хотя у него, как у любого другого метода, имеются свои недостатки, только он один дает столь широкие возможности исследования и поверхности, и объема твердого тела в одном приборе. Наиболее важными характерными особенностями метода, которые вызывают повышенный интерес, являются очень низкий порог чувствительности для большинства элементов (меньше 10 монокристаллического слоя); измерение профилей концентрации малых количеств примесей с разрешением по глубине меньше 50 нм; разрешение по поверхности порядка микрометра; возможность изотопического анализа и обнаружение элементов с малыми атомными номерами (H, Li, Be и т. д.).

В методе ионной масс-спектрометрии вторичных ионов материал с поверхности исследуемого образца распыляется ионным пучком, а образующиеся при распылении ионы регистрируются и анализируются по массе. Схема этого процесса показана на рис. 7.13. Источник ионов 1 формирует первичный ионный пучок 2, который развертывается в растр по поверхности исследуемого образца 3 и распыляет материал. Поток вторичных ионов распыленного вещества 4

разделяется по массе в устройстве типа магнитного сепаратора 5 и анализируется в масс-детекторе 6. Результаты анализа отображаются в виде силы тока вторичного ионного пучка в зависимости от массы иона.

При соударении первичных ионов высокой энергии с поверхностью образца их кинетическая энергия передается атомам образца, в результате чего происходит выбивание атомов мишени с поверхности. Часть выбитых атомов становится положительно или отрицательно заряженными ионами, которые потом и анализируются в масс-спектрометре. Большинство выбитых частиц выходит в виде нейтральных атомов, и вероятность того, что ионы не рекомбинируют, связана сложной зависимостью с работой выхода мишени и кинетической энергией ионов. При изменении состава первичного пучка работа выхода может сильно меняться за счет изменения химического состава поверхностного слоя.

Процесс обратного рассеяния обычно приводит к отклонению траектории иона от первоначального направления после столкновения и к обмену энергией между ионом и атомом мишени. Обмен энергией может быть упругим и неупругим в зависимости от типа взаимодействующих частиц и энергии иона. Импульс иона может быть достаточно велик для того чтобы сместить поверхностный атом из положения, где он слабо связан с кристаллической структурой образца, в положение, где связь оказывается сильнее. Этот процесс называется атомной дислокацией. Ионы с более высокими энергиями могут вызывать внутренние дислокации в толще образца. Если соударяющиеся с поверхностью образца ионы передают настолько большой импульс, что полностью освобождают от связей один или несколько атомов, происходит физическое распыление. Ионы могут проникать в кристаллическую решетку и захватываться там, израсходовав свою энергию (ионная имплантация) (рис. 7.14).

В результате химических реакций ионов с поверхностными атомами на поверхности образуются новые химические соединения, причем самый верхний слой атомов может оказаться в газообразном состоянии и испариться (химическое распыление). Бомбардирующие положительные ионы в результате процессов Оже-нейтрализации могут приобретать на поверхности электроны и отражаться от нее в виде нейтральных атомов. Ионы могут оказаться связанными с поверхностью образца (адсорбированными). При ионной бомбардировке металлических поверхностей в определенных условиях возможно возникновение вторичной электронной эмиссии. Наконец, если поверхностные атомы возбуждаются до ионизированных состояний и покидают образец, имеет место вторичная ионная эмиссия.

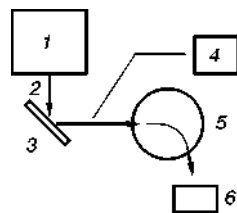


Рис. 7.13
Схема процесса
ВИМС

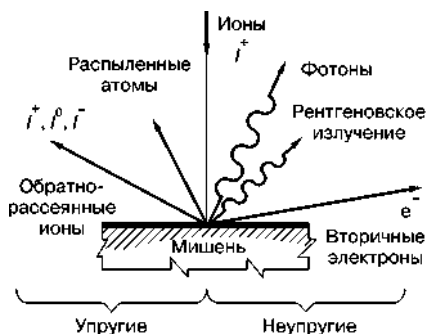


Рис. 7.14
Схема процесса взаимодействия
иона с мишенью

Падающий ион может обратно рассеиваться атомом или группой атомов бомбардируемого образца. Процесс обратного рассеяния обычно приводит к отклонению траектории иона от первоначального направления после столкновения и к обмену энергией между ионом и атомом мишени. Обмен энергией может быть упругим и неупругим в зависимости от типа взаимодействующих частиц и энергии иона. Импульс иона может быть достаточно велик для того, чтобы сместить поверхностный атом из положения, где он слабо связан с кристаллической структурой образца, в положение, где связь оказывается сильнее. Этот процесс называется атомной дислокацией.

Ионы с более высокими энергиями могут вызывать внутренние дислокации в толще образца. Если соударяющиеся с поверхностью образца ионы передают настолько большой импульс, что полностью освобождают от связей один или несколько атомов, происходит физическое распыление.

Первый механизм состоит в том, что быстрый ион взаимодействует с электронами кристаллической решетки, в результате чего возникают возбуждение и ионизация атомов кристалла. Поскольку плотность электронов в веществе мишени высока и такие столкновения многочисленны, этот процесс, как и в случае потери энергии электронами, можно считать непрерывным.

В рамках второго механизма взаимодействие происходит между экранированными зарядами ядер первичного иона и атомами мишени. Частота таких столкновений ниже, поэтому их можно рассматривать как упругие столкновения двух частиц. Ионы высоких энергий хорошо описываются резерфордским рассеянием, ионы средних энергий — экранированным кулоновским рассеянием, однако при малых энергиях характер взаимодействия становится более сложным. Кроме перечисленных выше механизмов вклад в энергетические потери дает обмен зарядами между движущимся ионом и атомом мишени. Этот процесс наиболее эффективен, когда относительная скорость иона сравнима с боровской скоростью электрона ($\sim 10^6$ м/с).

Таким образом, полные потери энергии — dE/dz можно представить в виде суммы трех составляющих — ядерной, электронной и обменной. При малых энергиях ионов преобладает взаимодействие с ядрами, которое приводит к появлению угловой расходимости пучка. При высоких энергиях более существенными становятся столкновения с электронами. Справедливо следующее эмпирическое правило: передача энергии кристаллической решетке осуществляется в основном за счет ядерных столкновений при энергиях меньше A кэВ,



Рис. 7.15
Зависимость потерь энергии ионом от его энергии

где A — атомный вес первичного иона. В промежуточном диапазоне энергий вклад потерь, обусловленных обменом заряда, может возрастать примерно до 10% от полных потерь. Зависимость энергетических потерь от энергии первичного иона показана на рис. 7.15.

Неупругие взаимодействия с электронами мишени вызывают вторичную электронную эмиссию, характеристическое рентге-

новское излучение и испускание световых квантов. Упругие взаимодействия приводят к смещению атомов кристаллической решетки, появлению дефектов и поверхностному распылению. Основным параметром процесса является коэффициент вторичной ионной эмиссии S_A^* , т. е. число (положительных или отрицательных — что характеризуется звездочкой) ионов на один падающий ион, для элемента A в матрице образца дается выражением

$$S_A^* = \gamma_A C_A S, \quad (7.12)$$

где γ_A — отношение числа вторичных ионов (положительных или отрицательных) элемента A к полному числу нейтральных и заряженных распыленных частиц данного элемента, а C_A — атомная концентрация данного элемента в образце. Множитель S — полный коэффициент распыления материала (число атомов на один первичный ион). В него входят все частицы, покидающие поверхность, как нейтральные, так и ионы. Величины γ_A и S сильно зависят от состава матрицы образца, поскольку отношение γ_A связано с электронными свойствами поверхности, а S в большой степени определяется элементарными энергиями связи или теплотой атомизации твердого тела. Любой теоретический способ пересчета измеренного выхода вторичных ионов в атомные концентрации должен давать абсолютное значение отношения γ_A или набор его приведенных значений для любой матрицы.

Минимально обнаружимый уровень содержания элемента в данной матрице зависит от свойств самого элемента, химического состава матрицы, в которой он присутствует, сорта первичных ионов, их тока, попадающего на образец, телесного угла отбора частиц и эффективности прохождения вторичных ионов через анализатор, его общего фона, а также фона и эффективности детектора. Все перечисленные факторы, кроме двух первых, определяются конструкцией прибора и, следовательно, могут быть оптимизированы с целью достижения наиболее высокой чувствительности. Поскольку распыление является разрушающим процессом, для минимизации количества потребляемого материала необходимы высокоэффективные анализаторы и высокая чувствительность. Ввиду того, что различные конструкции установок ВИМС предназначены либо для выявления тех или иных отдельных особенностей, либо для обеспечения наибольших удобств измерений, они весьма сильно различаются по чувствительности.

Удобной мерой чувствительности может служить отношение числа регистрируемых вторичных ионов к числу первичных при неких стандартных условиях: образец, сорт первичных частиц и некоторое минимальное разрешение по массе. Установки ВИМС, позволяющие регистрировать $\sim 10^6$ ион/с характерного элемента из оксидной матрицы при токе первичного пучка 10^{-9} А, классифицируются как имеющие чувствительность, достаточную для обнаружения следов элементов и для микроанализа поверхности.

Химический состав матрицы образца оказывает непосредственное влияние на порог чувствительности для тех или иных элементов и является основным источником неконтролируемых изменений этой величины. Матрица влияет на порог чувствительности двояким образом: от нее зависит

коэффициент S_A^* из-за различий в электронных свойствах материалов и она может давать нежелательные молекулярные и многозарядные ионы, которые окажутся в масс-спектре в диапазоне масс, интересующем исследователя.

Вопрос о пороге чувствительности метода ВИМС для различных элементов исследовался многими авторами как теоретически, так и на основе результатов экспериментальных измерений. При этом были получены следующие примерные значения, подтвердившиеся в некоторых строго определенных условиях: менее 10^{-7} моноатомного слоя, атомная концентрация 10^{-9} и менее 10^{-18} г элемента. Но эти значения характерны лишь для некоторых частных случаев и не являются нормой на практике. Обычно имеют дело со сложными спектрами с многократными наложениями линий, в силу чего порог чувствительности оказывается сильно зависящим от природы матрицы образца.

Качественный анализ в ионном микроанализаторе заключается в сборе и анализе распыленных вторичных ионов с помощью масс-спектрометра для определения их отношения массы к заряду m/e . Типичный масс-спектр представляет собой набор пиков различной интенсивности как функция отношения m/e . Если это отношение известно, то этого обычно достаточно для выявления наличия изотопов или элементов в образце. Однако анализ по массам вторичных ионов на образцах, содержащих большое количество элементов, дает спектры масс с пиками почти на каждом целом числе единиц массы и обнаруживаются сигналы, принадлежащие соответствующим элементам, всем их изотопам, а также оксидам, гидридам и т. д. Это создает серьезные проблемы по их идентификации.

Количественный анализ. В 1965 г. Лонг вывел соотношения для оценки максимальной чувствительности, точности, объема распыляемого вещества, тока первичных ионов, необходимого для распыления с заданной скоростью, и способы получения количественных оценок, выраженные через основные измеряемые параметры. Некоторые из этих параметров с трудом поддавались количественной оценке (например, абсолютный коэффициент ионизации как число положительно или отрицательно заряженных эмитированных ионов к числу распыленных атомов). Существует более простой подход, применяемый в случае, когда анализируемые вещества находятся в малых концентрациях в основной матрице, и основанный на использовании известных эталонов. Можно показать, что для каждого анализируемого элемента требуется только один эталон.

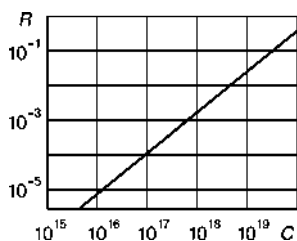


Рис. 7.16
Зависимость
линии бора
от его концентрации

Если построить отношение интенсивности вторичных ионов анализируемого вещества R к интенсивности вторичных ионов матрицы в зависимости от концентрации атомов C , то полученная зависимость будет линейной, как это показано на рис. 7.16, где взято отношение изотопа B^{11} к изотопу Si^{28} и построен график его зависимости от концентрации.

Есть и более сложные методики количественного анализа, основанные на использовании реактивных газов в качестве источников первичных ионов для управления химическим составом поверхности.

Пока не существует такого метода, который полностью удовлетворял бы всем запросам исследователей, имеющих дело с поверхностью. Метод ВИМС не является исключением в этом отношении, но он занимает особое положение в области анализа состава объема и поверхности твердого тела, так как в ряде других отношений с ним не могут сравниться никакие другие методы.

Высокочувствительность к большинству элементов, возможность регистрации атомов с малыми Z и изотопического анализа, высокое разрешение по глубине при измерении профилей концентрации и возможность изучения распределения элементов по поверхности делают ВИМС методом трехмерного анализа изотопного и следового состава твердого тела. Многие задачи физики поверхности могут быть решены качественными или полуколичественными методами, поэтому не очень высокая точность количественных оценок, обеспечиваемая методом ВИМС, с лихвой компенсируется той ценной качественной информацией, которую он дает. ВИМС уже оказал большое влияние на микроанализ твердых тел в направлениях, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение.

Дальнейшее развитие метода ВИМС должно быть направлено, главным образом, на решение проблемы количественного анализа и отыскания путей повышения его точности.

7.7. РЕНТГЕНОВСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Использование электромагнитного излучения для целей нанодиагностики возможно только при длине волны, существенно меньшей размеров объекта, т. е. в рентгеновском диапазоне. С точки зрения достижения промышленной производительности рентгеновские исследования с высоким разрешением в основном проводятся на источниках синхротронного излучения. На синхротроне с применением френелевских зонных пластин фокусируют рентгеновское излучение с энергией 5–14 кэВ до размера 50 нм, что дает возможность исследовать тонкие биологические объекты с разрешением 20 нм и при использовании томографической реконструкции получать трехмерные изображения. С помощью рентгеновского излучения можно изучать внутреннюю структуру объектов и получать трехмерные изображения. Такое излучение практически не взаимодействует с объектами и во многих случаях не требует специального препарирования. Исследования могут проводиться в воздухе, в жидкой фазе и в вакууме. Увеличение интенсивности потока рентгеновского излучения улучшает разрешение микроскопа. Применяя синхротронное излучение, удалось сфокусировать рентгеновское излучение в пучок диаметром 100 нм, что позволило значительно увеличить поток излучения на объект.

Когерентное рентгеновское излучение создавалось при помощи синхротрона ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) (см. рис. 7.17) — устройства, расположенного в Гренобле [7]. Исследовались маленькие (менее 100 нм) частицы золота, находящиеся на подложке из нитрида кремния толщиной

порядка 50 нм. Сфокусированный до наноразмерного диаметра рентгеновский луч проходил через подложку с золотыми частицами, создавая таким образом дифракционную картину. Выбор в качестве предмета исследования золотых наночастиц связан с тем, что они обладают сравнительно большим сечением рассеяния и высокой радиационной стойкостью. Часть луча, которая непосредственно прошла через нитрид-кремниевую подложку, тормозилась специальной заслонкой, чтобы не искажать получаемую дифракционную картину. Поскольку эта часть потока рентгеновского излучения не несет в себе информации об объекте, от нее и следовало избавляться [7]. Получающаяся в результате дифракционная картина фиксировалась специальной камерой, которая находилась на расстоянии 1250 мм позади мембраны. Результаты дифракции рентгеновских лучей на единичной частице золота, полученные в этом эксперименте, представлены на рис. 7.18. Далее следовала стандартная процедура: полученный снимок был использован для реконструкции структуры отдельно взятой золотой частицы с помощью так называемого hybrid input-output (HIO) метода [8].

Использование синхротрона в качестве аналитического инструмента весьма эффективно, но, к сожалению, имеет свои недостатки. Во-первых, это большие размеры самого устройства, а во-вторых, его чрезвычайно высокая стоимость, что не позволяет оснащать синхротронными устройствами не только каждую лабораторию, но и каждую организацию. Представление о том, как выглядит современный синхротрон с птичьего полета, дает рис. 7.19, на котором изображен британский синхротрон Diamond, занимающий территорию площадью пять футбольных полей.

Более приемлемым с этих точек зрения устройством является просвечивающий рентгеновский микроскоп, в котором электронный пучок, сфокусированный на поверхности мишени, создает источник рентгеновского излучения. Размер фокусного пятна определяется диаметром электронного пучка и эффективной длиной пробега электронов $L_{эфф}$ в мишени, которая зависит от ускоряющего напряжения U и плотности материала мишени ρ ($L_{эфф} \sim U^2/\rho$). Так, для вольфрамовой мишени при $U = 20$ кВ $L_{эфф} \approx 250$ нм. Прошедшее через объект рентгеновское излучение регистрируется соответствующими детекторами. В случае прострельной мишени тонкий слой металла (несколько микрон) наносится на подложку (бериллий или алюминий), которая пропускает рентгеновское излучение без существенных потерь. Обычно подложка обеспечивает вакуум внутри трубки, а рентгеновское излучение выходит на воздух.

Конструкция рентгеновского источника на отпаянной трубке с фокусирующей магнитной линзой приведена на рис. 7.20. Существует такой вариант, когда мишень из металла размещается под углом 45° и излучение выходит на воздух через боковое окно [9].

Возможны проекционный и растровый режимы формирования изображения. В проекционном режиме расходящийся из точечного источника поток рентгеновского излучения, пройдя через объект, формирует на экране преобразователя теневое изображение объекта.

Увеличение при этом определяется отношением расстояние источник–экран к расстоянию источник–объект. Разрешение ограничено размером фокус-

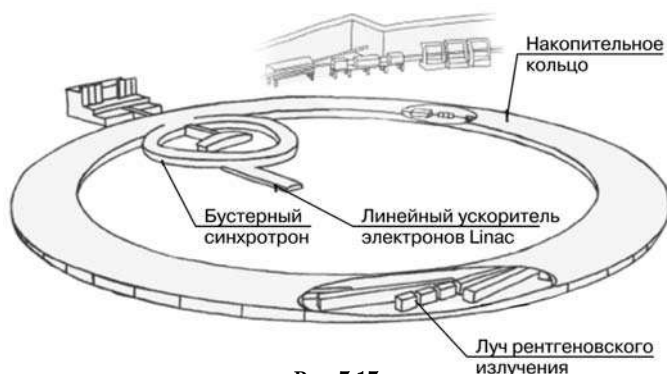


Рис. 7.17
Схема синхротрона ESRF [7]

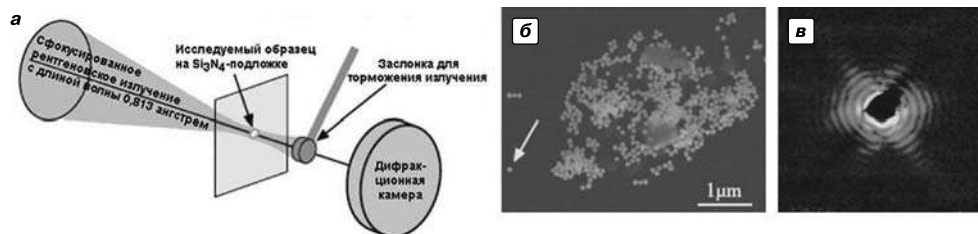


Рис. 7.18
Схема и результаты эксперимента [8]:

a — схема получения дифракционного изображения объекта под действием сфокусированного когерентного рентгеновского луча; *б* — изображение кластера золотых частиц на нитрид-кремниевой мембране, полученное с помощью сканирующей микроскопии; *в* — дифракционное изображение отдельно взятой золотой частицы (указана стрелкой на рисунке *б*) [8].

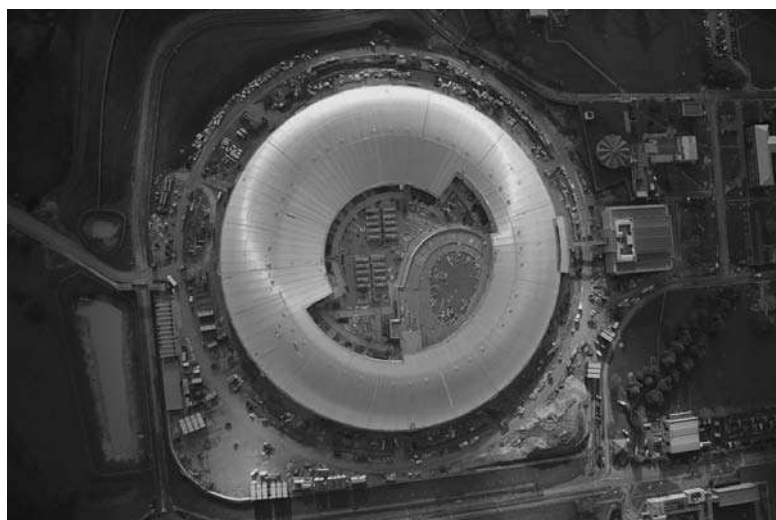


Рис. 7.19
Синхротрон Diamond

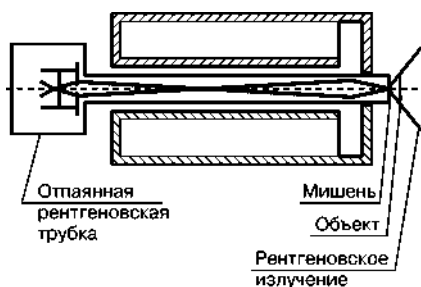


Рис. 7.20
Конструкция рентгеновского источника [9]

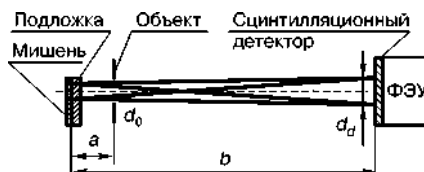


Рис. 7.21
Растровый режим работы рентгеновского микроскопа

ного пятна. В растровом режиме электронный пучок и фокусное пятно сканируются по мишени, а рентгеновское излучение регистрируется в каждой точке сканирования сцинтилляционным детектором с малым входным отверстием (рис. 7.21). Разрешение определяет размер отверстия, пересчитанный к плоскости объекта, и размер фокусного пятна. При одинаковых условиях в растровом режиме требуется большее время регистрации, но при использовании большого количества детекторов, находящихся под разными углами к объекту, можно уменьшить время регистрации и получить томографический режим.

В настоящее время выпускается много рентгеновских микроскопов на вольфрамовом катоде в разборной рентгеновской трубке, которые работают при ускоряющих напряжениях 20–160 кВ и имеют фокусные пятна около 1 мкм. В этих микроскопах с низким контрастом и увеличением размера можно распознавать детали 300 нм. При использовании катода из гексаборида лантана размер минимального фокусного пятна снижается до 300 нм. Применение термополевого катода Шоттки дает возможность получать фокусное пятно 100 нм.

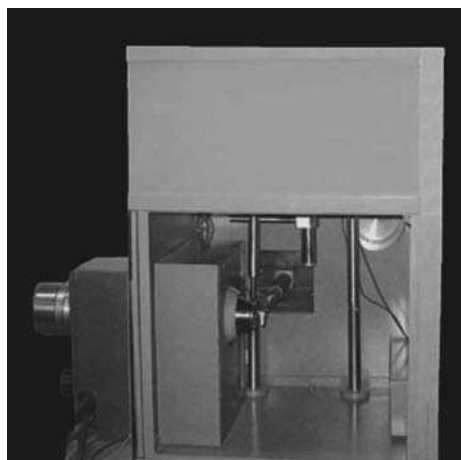


Рис. 7.22
Защитная камера ПРМ с рентгеновской трубкой и столиком образцов [9]

Для повышения разрешения ПРМ до 10 нм необходим переход на ускоряющие напряжения 3–5 кВ. При этом очень сильно уменьшается ток в электронном пучке и мощность рентгеновского источника, но в связи с понижением проникающей способности мягкого рентгеновского излучения возрастет контраст наноразмерных деталей объектов. Для решения вышеописанной задачи и исследования наноструктурных объектов (НСО) и биологических объектов разработан образец ПРМ наноразрешения (рис. 7.22). Изделие собрано на базе защитной камеры (550×500×700 мм), внутри которой помещен рентгеновский детектор, который может работать как с прострельной, так и

с отражательной сменной мишенью. При малой мощности источника получается качественное рентгеновское изображение поверхности мишени при увеличениях до 10 000 крат.

При проектировании системы фокусировки электронного пучка в ПРМ для получения фокусных пятен в десятки нанометров с учетом малых размеров НСО необходимо использовать все достижения электронной микроскопии в низковольтном режиме, в частности, несколько вариантов систем фокусировки с ускорением и замедлением при низких ускоряющих напряжениях.

В состав рентгеновского источника целесообразно включить генератор разверток, обеспечивающий сканирование электронного пучка по мишени, а также детекторы вторичных электронов и сцинтилляционные рентгеновские детекторы, которые позволяют получать изображение поверхности мишени во вторичных электронах и рентгеновском излучении для оперативной и оптимальной фокусировки пучка на мишени и контроля состояния поверхности. При высоких плотностях мощности электронного пучка из-за перегрева или электронно-стимулированной десорбции может происходить разрушение слоя мишени и подложки. В таком составе рентгеновский источник может работать как РЭМ, что позволяет исследовать нанообъекты во вторичных электронах с высоким разрешением, которое может быть даже выше, чем в традиционных микроскопах, где используется длиннофокусная оптика. При необходимости в состав микроскопа может быть включен также детектор прошедших через объект электронов.

С учетом вышеприведенных факторов в настоящее время разработан электронно-рентгеновский микроскоп, который представляет собой комбинацию РЭМ и ПРМ для комплексных исследований НСО. В таком микроскопе не требуется сильная защита от рентгеновского излучения, большая камера, координатные столы на большие перемещения и, соответственно, мощные откачные системы. Как следствие, габариты конструкции могут быть минимизированы до настольного варианта.

Возможности разработанного ЭРМ подтверждают снимки микронных частиц металлов в органической матрице (рис. 7.23 и 7.24).

Надо отметить, что имеющиеся объекты представляют собой довольно толстые (~270 мкм) органические пленки почти с половинным заполнением

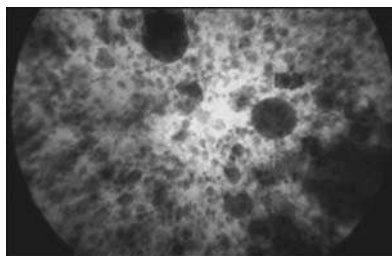


Рис. 7.23
Частицы Zn в органической пленке
толщиной 270 мкм [10]

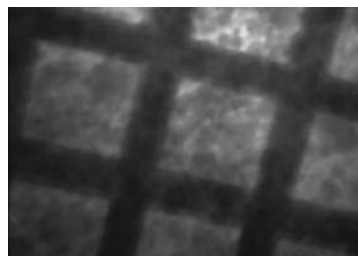


Рис. 7.24
Частицы Al в органической
пленке толщиной 270 мкм [10]

частицами металлов, обладающими размерами менее 20 мкм. На таких толстых пленках довольно трудно настраивать микроскоп и демонстрировать его возможности по разрешению. Для того чтобы «пробить» такие пленки, приходилось использовать достаточно высокие ускоряющие напряжения (15–20 кВ), теряя разрешение и контраст мелких частиц. Особенно трудно было получить изображение частицы легкого алюминия.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как формулируется основной принцип метрологии?
2. Какие методы нанотехнологической метрологии следует отнести к интегральным?
3. Какие методы нанотехнологической метрологии следует отнести к индивидуальным?
4. Какие физические процессы лежат в основе Оже-спектроскопии?
5. Какова примерная глубина выхода Оже-электронов?
6. Какую информацию можно получить с помощью Оже-спектроскопии?
7. От чего зависит предел обнаружения метода Оже-спектроскопии?
8. В чем физическая сущность рентгеновского микроанализа?
9. Какие физические процессы лежат в основе рентгеновского микроанализа?
10. Как определяется связь между длиной волны λ и энергией рентгеновских квантов?
11. Какие физические величины связывает закон Мозли?
12. Какие физические эффекты лежат в основе работы рентгеновских спектрометров с дисперсией по энергиям?
13. Какие физические эффекты лежат в основе работы рентгеновских спектрометров с дисперсией по длинам волн?
14. Какие физические эффекты лежат в основе рентгеноструктурного анализа?
15. Что такое лауэграмма?
16. В чем сущность рентгеновской съемки по методу порошка?
17. Что такое рентгеногонометр?
18. В чем заключается метод обратного рассеяния Резерфорда?
19. Что такое кинематический фактор?
20. За счет чего при движении быстрых заряженных частиц в веществе их энергия уменьшается?
21. Какую информацию о составе позволяет получать метод ОРР с точки зрения элементного анализа?
22. В чем сущность метода вторично-ионной масс-спектрометрии?
23. От чего зависит минимально обнаружимый уровень содержания элемента в матрице в методе ВИМС?
24. В чем заключается качественный анализ в ионном микроанализаторе?
25. В чем заключается количественный анализ в ионном микроанализаторе?
26. Каков принцип действия рентгеновского микроскопа?
27. Назовите достоинства и недостатки рентгеновского микроскопа.

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Хокс, П. Электронная оптика и электронная микроскопия. — М. : Мир, 1974. — 320 с.
2. Тодуа, П. А. Фронт нанотехнологических исследований и нанометрология // Сб. научных тр. и инженерных разработок VI спец. выставки «Изделия и технологии двойного назначения. Конверсия ОПК», 18–21 октября 2005, ВВЦ. — М. : Изд-во Эксподизайн, 2005. — С. 28–30.

3. *Календин, В. В.* Эталонная измерительная система на основе растрового электронного микроскопа JSM-6460 / В. В. Календин, А. М. Ляпунов, В. Б. Митюхляев [и др.] // Тез. докладов XIV российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, 30 мая — 3 июня 2005. — Черноголовка : Изд-во Богородский печатник, 2005. — С. 205–206.
4. *Новиков, Ю. А.* Метрология критических размеров элементов СВИС / Ю. А. Новиков, А. В. Раков // Измерительная техника. — 1999. — № 1. — С. 14–18.
5. *Волк, Ч. П.* Линейная мера микронного, субмикронного и нанометрового диапазонов для измерений размеров элементов СВИС на растровых электронных и атомно-силовых микроскопах / Ч. П. Волк, Е. С. Горнев, Ю. А. Новиков [и др.] // Микроэлектроника. — 2002. — Т. 31. — № 4. — С. 243–262.
6. *Еловигов, С. С.* Оже-электронная спектроскопия // СОЖ. — 2001. — Т. 7. — № 2. — С. 82–88.
7. <http://elementy.ru/news/430829>.
8. *Schroer, C. G.* Coherent X-Ray Diffraction Imaging with Nanofocused Illumination / C. G. Schroer, P. Boye, J. M. Feldkamp [et al.] // Physical Review Letters. — 101, 090801 (2008).
9. *Гелевер, В.* Просвечивающий рентгеновский микроскоп наноразрешения // Наноиндустрия. — 2008. — № 3. — С. 20–24.
10. *Гелевер, В.* Разработка электронно-рентгеновского микроскопа для исследования наноструктурных объектов // Наноиндустрия. — 2008. — № 6. — С. 32–35.
11. *Марголин, В. И.* Физические основы микроэлектроники : учеб. для студ. высш. учеб. заведений / В. И. Марголин, В. А. Жабрев, В. А. Тупик. — М. : ИЦ Академия, 2008. — 400 с.
12. *Жабрев, В. А.* Введение в нанотехнологию (общие сведения, понятия и определения) : учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. И. Марголин, В. С. Павельев / под ред. проф. А. И. Сечного. — Самара : Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007. — 172 с.
13. *Жабрев, В. А.* Введение в нанотехнологию : учеб. пособие / В. А. Жабрев, Г. Н. Лукьянов, В. И. Марголин [и др.] — М. : Московский государственный институт электроники и математики (технический университет), 2007. — 293 с.
14. *Неволин, В. К.* Зондовые нанотехнологии в электронике. — М. : Техносфера, 2005. — 152 с.
15. *Миронов, В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М. : Техносфера, 2004. — 144 с.
16. *Золотухин, И. В.* Новые направления физического материаловедения : учеб. пособие / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. — Воронеж : Издательство Воронежского государственного университета, 2000. — 360 с.
17. *Жабрев, В. А.* Основы субмикронной технологии : учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. И. Марголин, В. А. Мошников. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2001. — 108 с.
18. *Практическая растровая электронная микроскопия* / под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. М. Яковица. — Мир, 1978.
19. *Пул, Ч.* Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. — М. : Техносфера, 2004. — 328 с.
20. *Драгунов, В. П.* Основы наноэлектроники : учеб. пособие / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. — Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2000.

**8.1. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ.
ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ**

Принципиальным и неустранимым недостатком оптического микроскопа является его низкая разрешающая способность, обусловленная физическим явлением дифракции, не позволяющим оперировать с объектами, размеры которых меньше длины волны активного излучения. Появление электронного микроскопа стало возможным после ряда физических открытий конца XIX — начала XX в., связанных с открытием в 1897 г. электрона Дж. Томсоном и созданием в 1926 г. немецким физиком Х. Бушем магнитной линзы, позволяющей фокусировать электронные лучи. Его традиционно принято считать изобретателем электронной оптики, который открыл свойство магнитных и электростатических полей с осевой симметрией действовать на заряженные частицы подобно линзам. В 1931 г. был создан первый электронный микроскоп, а Р. Рюденберг получил патент на его применение.

История создания электронного микроскопа является ярким примером того, как самостоятельно развивающиеся области науки и техники могут, взаимно обмениваясь полученной информацией и координируя усилия, создавать новый мощный инструмент для научных исследований. Вершиной классической физики была теория электромагнитного поля, которая объяснила распространение света, возникновение электрических и магнитных полей, движение заряженных частиц в этих полях как распространение электромагнитных волн. Волновая оптика сделала понятными явление дифракции, механизм формирования изображения и игру факторов, определяющих разрешение, в световом микроскопе. Успехи в области теоретической и экспериментальной физики предопределили открытие электрона с его специфическими свойствами. Эти отдельные и независимые пути развития привели к созданию основ электронной оптики, одним из важнейших приложений которой являлось изобретение электронного микроскопа в 1930-х гг. Фундаментальной основой этого прибора можно считать гипотезу о волновой природе электрона, выдвинутую в 1924 г. бельгийским принцем царствующего дома Луи де Бройлем и экспериментально подтвержденную в 1927 г. К. Дэвиссоном и Л. Джермером в США и Дж. Томсоном в Англии. Тем самым была осмыслена анало-

гия, позволившая построить электронный микроскоп по законам обычной волновой оптики. В первые два десятилетия прошлого века были созданы и необходимые технические предпосылки. Промышленные лаборатории, работавшие над электронно-лучевым осциллографом, дали вакуумную технику, стабильные источники высокого напряжения и тока, хорошие электронные эмиттеры.

В 1932 г. М. Кнодль и Э. Руска построили первый прототип современного прибора. Эта работа Э. Руски в 1986 г. была отмечена Нобелевской премией по физике. Использование просвечивающего электронного микроскопа для научных исследований было начато в конце 1930-х годов, и тогда же появился первый коммерческий прибор, построенный фирмой Siemens. Изображение исследуемого объекта, получаемое с помощью электронной микроскопии, настолько похоже на картинку, видимую глазом непосредственно, что именно так и воспринимается, хотя на самом деле является результатом взаимодействия ускоренных электронов с твердым телом. А физические законы такого взаимодействия весьма отличны от законов взаимодействия электромагнитного излучения. Соответственно, отличны и результаты, что далеко не всегда принимается во внимание и приводит к ошибкам принципиального характера.

При взаимодействии электронного зонда с твердым телом, как уже упоминалось ранее (см. с. 288), возникает масса различных физических явлений, которые могут быть использованы для получения информации о состоянии объекта.

8.2. ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Просвечивающая электронная микроскопия является одним из самых высокоразрешающих методов исследования поверхности и морфологии, в том числе и СБИС, обеспечивающим разрешение порядка 0,2 нм. Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) можно уподобить некоему аналогу сложного оптического микроскопа. Такие микроскопы были разработаны и нашли применение в 1930-х гг., при их разработке использовались технологии производства электронно-лучевых осциллографических трубок.

В просвечивающем электронном микроскопе однородный моноэнергетический пучок электронов проходит через систему конденсорных линз, с помощью которых осуществляется регулировка и контроль размера и угла расхождения пучка. Затем пучок попадает на исследуемый образец и проходит сквозь него. Поэтому толщина образца должна быть столь мала, чтобы практически все электроны прошли через него. Существует эмпирическое правило, согласно которому толщина образца не должна быть более чем в 10 раз превышать величину разрешающей способности. Впрочем, для получения сверхвысокого разрешения это правило уже не работает. Вследствие этого образец приготавливается в виде фольги или тонкой пленки, называемой репликой. С обратной стороны образца система объективных линз создает и формирует изображение плоскости образца, передающее структурные и морфологические особенности реплики. За объективом расположена проекционная система,

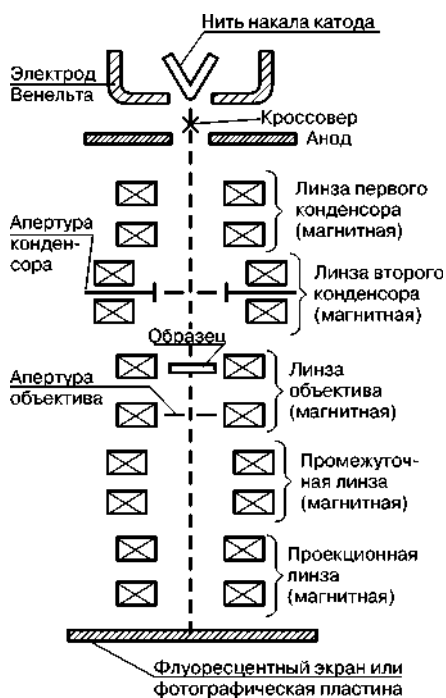


Рис. 8.1
Принципиальная схема ПЭМ [1]

которая отображает на флуоресцентном экране, фотопластинке или современном устройстве отображения информации и перевода его в цифровую форму (типа матрицы ПЗС) увеличенное изображение образца. Энергия применяемых электронных пучков лежит в пределах 60–500 кэВ, хотя имеются уникальные приборы, использующие энергии свыше 1 МэВ (это позволяет использовать более толстые образцы). После проявления и печатания, осуществляемых обычными фотографическими методами, или соответствующего преобразования изображения, получают так называемую электронную микрофотографию. Увеличение конечного изображения может достигать 500 000 раз. Интересно отметить, что при таком, казалось бы, огромном увеличении деталь структуры размером 2 нм на конечном изображении будет иметь размер только 1 мм. Принципиальная схема ПЭМ приведена на рис. 8.1 [1].

Электроны, отклоняющиеся объектом на достаточно большие углы, задерживаются специальной диафрагмой, а через ее отверстие пройдут только электроны, отклонившиеся на малые углы. Вследствие этого в точках конечного изображения, соответствующих месту расположения тяжелых атомов объекта, электронов окажется меньше, чем в других точках этого изображения. Таким образом, хотя в данном случае амплитудный контраст в том смысле, в каком его понимают в световой микроскопии, не имеет места (прозрачность объекта везде одинакова), все же можно считать, что из-за наличия апертурной диафрагмы достигается эффект, эквивалентный амплитудному контрасту.

В настоящее время имеется большой выбор промышленных образцов просвечивающих электронных микроскопов. Для большей универсальности между объективной и промежуточной линзами в них устанавливают дополнительную линзу. В отличие от стеклянных линз преломляющую силу магнитной и электронной линзы можно очень легко менять путем изменения тока возбуждения в обмотке. Благодаря этому увеличение, обеспечиваемое микроскопом, можно менять непрерывно от нескольких сотен до сотен тысяч раз, а указанная дополнительная линза облегчает возможность получения резкого изображения во всем широком диапазоне. Основное назначение линзы состоит в обеспечении возможности простого быстрого перехода на режим электронографических исследований. (Электронография — аналог рентгенографии, но в качестве активного излучения используется поток ускоренных электронов). Фотография современного ПЭМ фирмы JEOL приведена на рис. 8.2.

Если в методе ПЭМ используется фольга, полученная непосредственно путем доведения образца до тонкой фольги, то имеет место метод разрушающего контроля (поскольку восстановить образец из фольги пока не представляется возможным). Для улучшения качества изображения, получаемого с фольги, применяется метод затенения, заключающийся в напылении хорошо поглощающего электроны материала на поверхность фольги под острым углом так, чтобы он конденсировался больше на одной стороне выступа, чем на другой (рис. 8.3).

Для того чтобы использовать достаточно толстую фольгу, необходимо увеличивать энергию электронов, работающих на прострел такой фольги. Это достаточно сложная задача, решение которой приводит к существенному увеличению размеров аппаратуры. Венцом этого направления в электронной микроскопии стало сооружение в г. Тулузе (Франция) просвечивающего электронного микроскопа с энергией электронов более 5 МэВ. Прибор получился весьма габаритный и не дешевый (рис. 8.4). О его размерах легко судить, если обратить внимание на лестницы и ограждающие их перила, предназначенные для ученых, обслуживающих этот прибор.

Приготовление фольги — весьма трудоемкий процесс, поскольку применение для этой цели каких-либо механических устройств на последней стадии невозможно. Обычно образец разрезается на миллиметровые пластинки, которые затем механическим путем полируются до толщины порядка 50 мкм. Затем образец подвергают прецизионному ионному травлению с обратной стороны от исследуемой поверхности, в результате чего он утоньшается до толщины порядка 500–100 Å. Если образец имеет сложный состав, то надо учитывать, что скорость эрозии различ-



Рис. 8.2
Современный ПЭМ фирмы JEOL

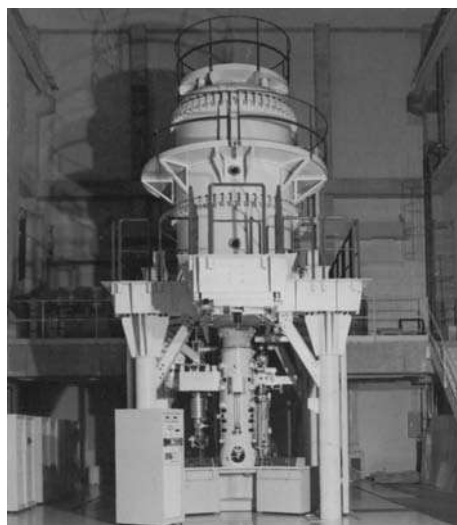
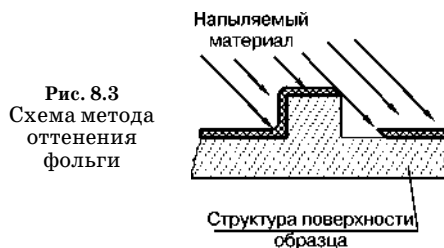


Рис. 8.4
ПЭМ в Тулузе

ных материалов при ионном распылении различна. В итоге получаемый срез дает прямую информацию не столько о самом образце, сколько о чрезвычайно тонкой пленке, оставшейся после его обработки. Поскольку большая часть подложки безвозвратно исчезает, трудно скоррелировать получаемые данные с характеристиками носителя — подложки.

Чтобы избежать разрушения образца и оставить его целым и невредимым используется методика снятия реплик. Реплика представляет собой выращенную на поверхности образца тонкую пленку (до мельчайших подробностей повторяющую поверхностную структуру образца), отделенную от него с помощью специальных методик.

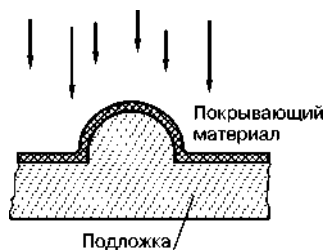


Рис. 8.5
Схема метода создания реплики

Все исследования осуществляются уже с этой репликой. Получение таких реплик является исключительно кропотливым и неблагодарным процессом с очень низким выходом годных реплик. Для получения реплики на поверхность образца напыляется или каким-либо другим методом осаждается специальный материал, толщиной обычно порядка 10–100 нм. В качестве покрытий (рис. 8.5) используются органические и неорганические напыляемые материалы, электролитически осаждаемые металлы, окислы и прочее, хотя самым распространенным материалом является уголь. Затем

реплика тем или иным способом отслаивается от подложки и свободная пленка реплики помещается в камеру образцов электронного микроскопа.

Толщина образца должна быть меньше средней длины свободного пробега первичных электронов при упругих столкновениях. Часто возникают ситуации, когда морфология исследуемого объекта характеризуется наличием фазовых границ, выходящих на обе поверхности просвечиваемой фольги, что накладывает дополнительные ограничения на максимально допустимую толщину образца.

Контрастность увеличенного изображения достигается за счет столкновений электронов с атомами мишени, что приводит к их рассеянию и потерям энергии, поэтому эти электроны отклоняются от направления оптической оси и не участвуют в процессе создания изображения. Чтобы собрать рассеянные электроны, в фокальной плоскости изображения линз объектива помещается апертурная диафрагма, которая исключает образование фона на экране и вуали на фотопластинке.

Апертура (действующее отверстие оптической системы, определяемое размерами линз или диафрагмами) является также средством, уменьшающим сферическую аберрацию линз объектива, оптимально ее размер целесообразно уменьшать до тех пор, пока расплывание изображения вследствие сферической аберрации не станет таким же, как вследствие дифракции. Для фокусного расстояния линз объектива 2 мм диаметр апертурной диафрагмы соответствует 50 мкм.

В связи с развитием нанотехнологии и особенно методов получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков наблюдается возрождение опреде-

ленного интереса к ПЭМ. Подвергаемые исследованию ультрадисперсные и наноразмерные частицы высаживаются на очень тонкую и практически прозрачную для электронных лучей мембрану, после чего и помещаются в колонну ПЭМ. Таким образом, можно наблюдать их структуру непосредственным образом, практически так же, как в обычном оптическом микроскопе, только с несравненно более высоким разрешением. В отличие от РЭМ методик отпадает необходимость в интерпретации полученного изображения, что существенно облегчает работу исследователя.

Масштаб исследований, в которых используется электронная микроскопия высокого разрешения (HREM), в последнее время стабильно растет, несмотря на дороговизну аппаратуры и необходимость высококвалифицированного персонала, желательно уровня кандидата наук. Причем если на ранних стадиях применения микроскопии высокого разрешения предпочтение отдавалось изучению структуры единичных локальных объектов — точечных дефектов, дислокаций, дефектов упаковки, межзеренных границ и пр., то в настоящее время интерес исследователей больше связан с изучением процессов взаимодействия дефектов различной природы, природы ансамблей атомов, окружающих дефекты (примесные атмосферы) и их перемещения в материале кристалла. Особое место в исследованиях, связанных с применением микроскопии высокого разрешения, по-прежнему занимают работы по идентификации положений атомов различной природы на ЭМ изображениях (так называемые структурные исследования). Примечательно, что в большинстве публикаций последнего времени используется лишь область «достоверного разрешения» (гладкий участок передаточной функции) и практически отсутствуют попытки получения и интерпретации «рекордных разрешений». Разработка и появление новых приборов с улучшенными параметрами разрешения (типа JEM-4000) не привели пока к качественному скачку в наблюдении кристаллических решеток металлов с малыми межплоскостными расстояниями. Весьма плодотворными оказались два направления развития — микроскопия высокого разрешения в сочетании с высоким вакуумом, порядка 10^{-7} – 10^{-10} Торр, и использование техники видео- и компьютерной записи с одновременной обработкой изображения с помощью весьма сложных программ. Наиболее впечатляющие результаты здесь получены при исследовании чистой поверхности и межзеренных границ в кристаллах различной природы.

Успехи, достигнутые в электронной микроскопии высокого разрешения, предопределяют качественно новый этап в развитии структурного анализа. В настоящее время методами микроскопии высокого разрешения решается множество задач по прямой расшифровке структур ранее неизвестных кристаллических веществ. На рис. 8.6 представлена микрофотография высокого разрешения монокристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [2]. На схеме-врезке видно, как располагаются атомы кислорода в элементарной ячейке кристалла. На вставке показана проекция модели структуры. Светлые пятна, обозначенные O_x , указывают положения вакансий кислорода.

К настоящему времени структура ядер дислокаций в полупроводниковых материалах в рамках ограничений, присущих электронной микроскопии высокого разрешения, в достаточной степени изучены. Интерес исследователей

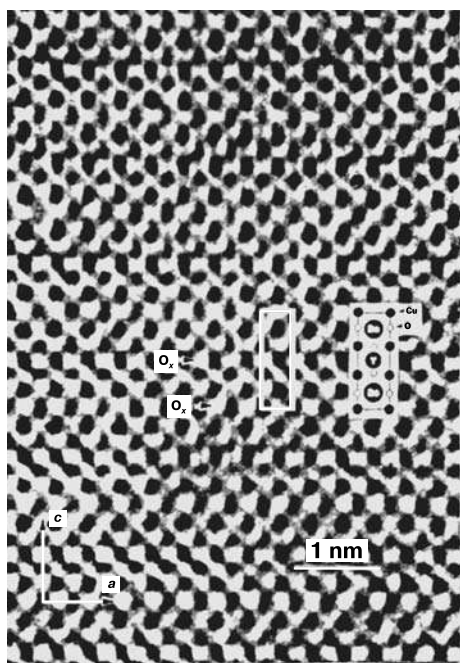


Рис. 8.6
Структура монокристалла
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ [2]

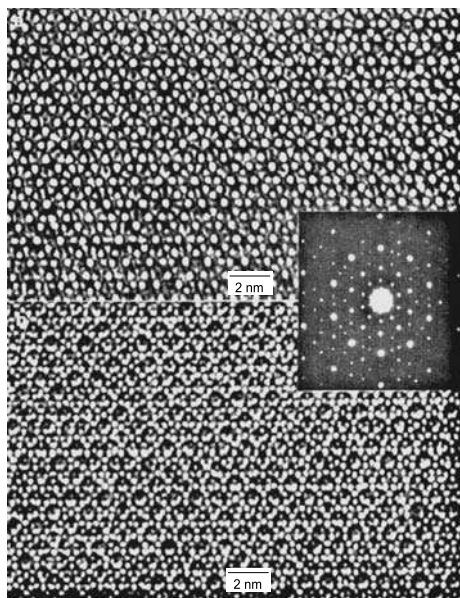


Рис. 8.7
Изображение высокого разрешения
быстро закаленного сплава

сейчас проявляется к процессам взаимодействия дислокаций с внутренними поверхностями раздела и другими дефектами. Это исследования процессов взаимодействия дислокаций с границами зерен в различных материалах. Возникающие под действием пластической деформации дислокации начинают взаимодействовать с расположенной вблизи межзеренной границей. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и особенно микроскопия высокого разрешения являются главным направлением в исследовании структуры внутренних поверхностей раздела, так как позволяют получать информацию непосредственно об атомных позициях на внутренних поверхностях раздела. Здесь следует отметить, что если в исследовании границ зерен, двойников и вообще внутренних поверхностей раздела полупроводников имеются уже значительные успехи, то подобные исследования для металлов и керамик сталкиваются с определенными трудностями. Для металлов это связано в большей степени с инструментальными проблемами — металлы, как правило, имеют небольшие межплоскостные расстояния, и поэтому требуется предельная разрешающая способность прибора. Керамики и другие кристаллы сложных химических соединений имеют достаточно сложное устройство границ. Как правило, внутренние поверхности раздела в этих материалах содержат области, отличающиеся от матрицы как структурой, так и химическим составом. Поэтому для расшифровки изображений высокого разрешения приходится привлекать дополнительные методики.

Прогресс в области создания высоко разрешающих электронных микроскопов, развитие техники видеозаписи и возможность оптико-математиче-

ской обработки изображений высокого разрешения на ЭВМ позволили наблюдать динамические явления на атомном уровне. Электронная микроскопия высокого разрешения оказалась чрезвычайно мощным методом в изучении свойств реальной поверхности, где она служит своеобразным мостом между фундаментальными проблемами физики поверхности и такими технологическими проблемами, как гетерогенный катализ. В настоящее время техника получения изображений высокого разрешения со специально приготовленных срезов монокристаллов, выявляющих структуру поверхности, разработана в достаточной степени. Такие работы проводятся, как правило, в высоковакуумных микроскопах. Очень качественные (рис. 8.7) изображения на электронном микроскопе высокого разрешения получены на микроскопических квазикристаллах быстро закаленного сплава $\text{Al}_{74}\text{Mn}_{20}\text{Si}_6$ с осью симметрии пятого порядка, что теперь уже не считается чем-то недостижимым [3].

8.3. РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ РЭМ

Согласно классическим основам метрологии инструмент, используемый для измерения параметров объекта, должен иметь точность, на порядок большую, чем сам измеряемый объект. Поэтому в субмикронной технологии оптические методы измерения принципиально не применимы, поскольку длина волны видимого света лежит в пределах 0,3–0,6 мкм. Эти же соображения навсегда исключают человеческий глаз в качестве регистрирующего устройства как для субмикронной технологии, так и для нанотехнологии. Вся информация относительно объектов микро- и нанотехнологии поступает в косвенном виде и требует соответствующей интерпретации для ее осмысления. Метрологическим и технологическим инструментом (зондом), имеющим самые минимальные размеры, является остросфокусированный и максимально сжатый пучок заряженных частиц — электронов или ионов. Применение электронов существенно более предпочтительно, поскольку масса электронов мала, соответственно их применение не вызывает в исследуемом объекте физико-химических или структурных изменений, т. е. применение электронных зондов в качестве исследовательского инструмента является неразрушающим методом контроля, естественно, при определенных параметрах энергии и тока пучка.

До сих пор одним из самых востребованных направлений электронной микроскопии является растровая (сканирующая) электронная микроскопия. В случае режима растрового сканирования электронный луч отклоняется с помощью отклоняющих систем (ОС) так, что сфокусированное на поверхности объекта пятно описывает на образце ряд параллельных линий, отстоящих друг от друга на ширину, равную диаметру пятна. Длина линий, размеры пятна, скорость развертки и число линий могут меняться в широких пределах. Изображение объекта, которое можно рассматривать как аналог фотографии в оптическом микроскопе, формируется последовательно по точкам и является результатом

взаимодействия электронного зонда с поверхностью образца. Каждая точка образца последовательно облучается остророфокусированным электронным пучком, который перемещается по исследуемой поверхности подобно сканированию электронного луча в телевизионных системах. При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают сигналы различной физической природы (упруго и неупруго отраженные и вторичные электроны, Оже-электроны, каналирование электронов, рентгеновское излучение, свет, поглощенный ток и пр.), которые используются для синхронного построения изображения на экране монитора и в памяти компьютера. Сканирование может осуществляться как в аналоговом режиме, так и в цифровом. Интенсивность сигналов изменяется при прохождении электронного зонда по поверхности образца. Это обеспечивает контраст в изображении разных участков поверхности на экране электронно-лучевой трубки. Широкое внедрение вычислительной техники в электронно-лучевое приборостроение практически похоронило аналоговые технологии. И правильно.

Для измерения интенсивности излучений, инициируемых электронным зондом в твердом теле, применяются детекторы с широким углом захвата. Интенсивность свечения видеоконтрольного устройства (ВКУ) на основе синхронной электронно-лучевой трубки модулируется сигналом с детектора, формируя видимое изображение объекта. Этот же сигнал заводится в память ЭВМ и позволяет производить с ним разные полезные манипуляции с помощью различных обрабатывающих программ.

Впервые такая система, естественно в аналоговом режиме и без компьютеров, была создана М. фон Арденне в 1938 г. и независимо от него В. К. Зворыкиным в США в 1942 г. Теперь этот неоспоримый факт довольно своеобразно трактуется англо-саксонской наукой, искренне полагающей, что РЭМ в его нынешней форме был изобретен в 1952 г. американцем Чарльзом Отли. С их точки зрения, основополагающие варианты такого устройства, построенные Кноллем и фон Арденне в Германии в 1930-х гг. и Зворыкиным с сотрудниками в корпорации RCA в 1940-х гг., не заслуживают внимания, и лишь прибор Отли смог послужить основой для ряда технических усовершенствований, завершившихся внедрением в производство промышленного варианта РЭМ в середине 1960-х гг. С этим промышленным внедрением связана довольно курьезная история. Американцы, проведя сложный маркетинг, пришли к выводу, что годовой спрос на РЭМ составит 10–12 аппаратов в год, а сотня таких приборов полностью удовлетворит спрос на них во всем мире, и отказались от этого проекта. Однако в 1964 г. британская фирма Cambridge Instruments выпустила серийно РЭМ «Стереоскан», положив начало широкому применению этих приборов во всех областях естественных наук, — объем продаж в первые годы составил порядка 1200 аппаратов в год и до сих пор не удовлетворен полностью. Растровые микроскопы выпускают также в Европе, Японии, Китае. Совершенно великолепные приборы делали в Советском Союзе до 1991 г.

Блок-схема РЭМ представлена на рис. 8.8. Диаметр зонда в основном зависит от конструктивных особенностей и качества узлов микроскопа и прежде всего электронной оптики. В современных РЭМ достигнуто высокое совершенство компонентов конструкции, что позволило уменьшить диаметр зонда до 5–10 нм. Формирование и использование остророфокусированных электронных пучков в метрологических и иных целях связано с физическими явлениями, существенно ухудшающими возможную разрешающую способность:

1. *Сферическая аберрация.* Возникает вследствие того, что электроны, движущиеся по траекториям, удаленным от оптической оси, фокусируются сильнее, чем электроны, движущиеся вблизи оптической оси. Для электронных лучей, движущихся через линзу, оптическая сила линзы тем больше, чем дальше они от оптической оси, — это вызывает появление на образце кружка рассеяния.

2. *Хроматическая аберрация.* Возникает вследствие начального разброса электронов по энергиям, а следовательно, и по скоростям, при прохождении их через линзу. Эти изменения в большей степени происходят вследствие несовершенства стабилизации различных источников питания, нежели вследствие чисто физических причин.

3. *Дифракция.* Обусловлена волновой природой электронов и ограничениями на апертуру в объективной линзе, которые обеспечивают так называемый кружок рассеяния $d = 1,22\lambda/\alpha$; $\lambda = 12,26/E^{1/2}$ (энергия электронов E — в эВ, λ — в ангстремах); α — угол расхождения.

4. *Астигматизм.* Обусловлен тем, что на практике электростатические и магнитные линзы не обладают совершенно идеальной симметрией вследствие ошибок при механической обработке, неоднородности магнитных полей внутри железа, асимметрии обмоток и нерегулярностей, вызываемых загрязнениями и рядом других причин. Поэтому линза, а соответственно и пятно на поверхности образца имеют не круговую, а эллиптическую симметрию.

Другой фактор, ограничивающий разрешение, обусловлен размерами области генерации сигнала в образце. При проникновении первичных электронов в образец они рассеиваются во всех направлениях, но не изотропно по сфере, как искренне полагал в 1913 г. Томлин, а по весьма сложным законам, поэтому внутри образца происходит расширение пучка электронов. Согласно формуле Резерфорда, сечение упругого рассеяния обратно пропорционально энергии частиц. Поэтому при первых актах взаимодействия, когда энергия электронов еще велика, вероятность рассеяния на большие углы мала. На этом этапе наиболее вероятным процессом взаимодействия является неупругое рассеяние на малые углы. С продвижением электронов вглубь мишени они теряют часть энергии, возрастает вероятность упругих взаимодействий, т. е. возрастает угол рассеяния, а это, в свою очередь, ведет к увеличению поперечных размеров области взаимодей-

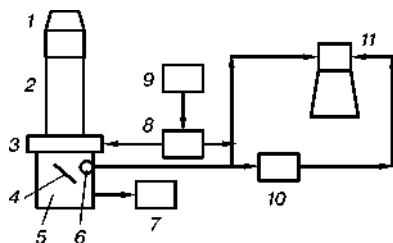


Рис. 8.8
Блок-схема РЭМ:

1 — источник электронов (электронная пушка); 2 — электронно-оптическая колонна; 3 — отклоняющая система; 4 — камера образцов; 5 — образец; 6 — детектор; 7 — откатная система; 8 — отклоняющие катушки; 9 — генератор развертки; 10 — усилитель детектированного сигнала; 11 — видеоконтрольное устройство.

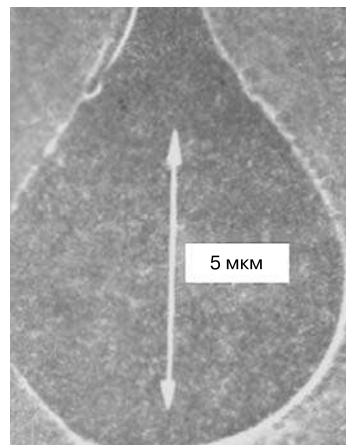


Рис. 8.9
Область взаимодействия электронов с веществом

ствия с ростом глубины. Таким образом, из общих соображений следует, что область взаимодействия должна иметь форму груши, висящей вниз от поверхности внутрь мишени, как это показано на рис. 8.9. Это экспериментально полученное распределение энергии, выделенной электронами в слое органического электронорезиста полиметилметакрилата, полученное на заре электронолитографии [4].

Боковое расширение электронного пучка в образце в этом случае имеет величину от 1 до 2 и более мкм, даже когда зонд имеет диаметр 10 нм и очень сильно зависит от энергии электронов и особенностей материала образца, в частности его кристаллической структуры. Расхождение электронов приводит к тому, что площадь выхода на поверхность образца электронов будет больше фокуса электронного пучка. В связи с этим процессы рассеяния электронов внутри образца оказывают большое влияние на разрешающую способность изображений, получаемых в отраженных, вторичных и поглощенных электронах.

Если в оптическом микроскопе глазом наблюдается реальная поверхность, то в РЭМ никакого изображения в реальности не существует и нет никаких лучей, идущих от объекта к изображению. Изображение в РЭМ есть абстрактное построение, результат отображения определенных физических процессов, протекающих при взаимодействии электронного зонда с твердым телом. Как выяснилось, эти процессы весьма сложны, и для их понимания понадобилось большое время и значительные усилия физиков и технологов. Результат взаимодействия электронов с твердым телом многозначен, сопровождается различными физическими эффектами и его можно лишь интерпретировать как изображение, но для этого надо понимать физические механизмы, посредством которых оно формируется, и почему при перемещении зонда по поверхности образца сигнал от точки к точке претерпевает изменения.

Подготовка образцов для исследования с помощью РЭМ не вызывает трудностей, в отличие от просвечивающей микроскопии. Основное требование к образцу — соответствие его размеров размерам камеры для образцов в приборе. Необходимо также, чтобы поверхность, предназначенная для исследования, была чистой. Очистку образцов от загрязнений обычно осуществляли с помощью различных растворителей в ультразвуковой камере в сочетании с осторожной механической очисткой. Для нанотехнологии такие методы нежелательны, поэтому основное применение имеет ионная очистка образца. РЭМ можно использовать для исследования структуры сплавов, характера распределения частиц по форме и размерам.

8.4. КОНТРАСТ В РЭМ И ЕГО РАЗНОВИДНОСТИ

Для того чтобы получить изображение (а в общем случае — любую распределенную информацию) любого объекта на любом информационном носителе, необходимо, чтобы между двумя локальными областями объекта регистрировалось изменение детектируемого сигнала. Чем меньше локальная область, тем информативнее формируемое изображение. В растровой

электронной микроскопии размер локальной области определяется размерами электронного зонда, который может быть сжат до диаметра порядка 10 \AA .

Определим изменения в детектируемом сигнале как контраст $C = \Delta S / S_{\text{ср}}$, где ΔS — изменение сигнала между двумя любыми точками на изображении, $S_{\text{ср}}$ — усредненный сигнал. Если в двух точках сигнал различен по величине, то существует контрастность изображения между этими двумя точками и мерой контраста является величина $C = (S_1 - S_2) / S_{\text{ср}} = \Delta S / S_{\text{ср}}$.

Есть два различных метода формирования контраста. В общем случае сигнал между двумя точками на изображении будет различным или из-за физического различия во взаимодействии электронов зонда с образцом, или в последующем поведении результатов взаимодействия, после того как электроны покинут образец. Рассмотрим основные физические механизмы возникновения контраста.

Контраст, зависящий от атомного номера элемента (химический контраст), обусловлен наличием в образце областей, различающихся по своему химическому составу, так как коэффициент отражения электронов η увеличивается с возрастанием атомного номера материала мишени Z , как это показано на рис. 8.10 для энергии электронов 30 эВ и при нормальном падении луча. Таким образом, на изображении многофазного объекта области с большим сигналом будут соответствовать участкам образца с меньшим атомным номером, области с промежуточным атомным номером создают сигналы промежуточных уровней. Если исследуемая область является сплавом или химическим соединением, то эффективный коэффициент отражения равен усредненным коэффициентам отражения чистых элементов.

Наиболее близкой аналогией этого типа контраста является цвет, воспринимаемый человеческим глазом.

Поэтому для лучшей интерпретации получаемых результатов определенным значениям сигнала присваивается определенный цвет (совершенно произвольно, согласно вкусам и предпочтениям конкретного исследователя), что придает получаемому изображению наглядность и приятность, но физического смысла абсолютно никакого не несет. Химический контраст обусловлен в основном различием в количестве покидающих образец электронов.

Топографический контраст связан с наличием на поверхности образца шероховатостей или какого-либо рельефа, т. е. его топографией. Он обуслов-

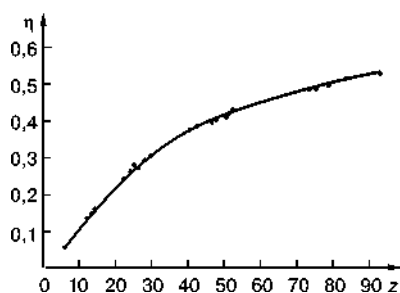


Рис. 8.10

Химический контраст в РЭМ

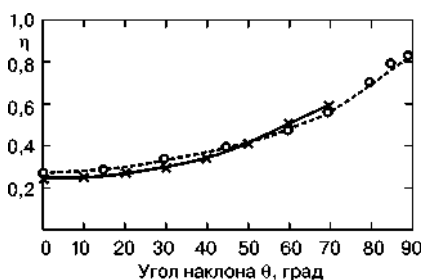


Рис. 8.11

Зависимость коэффициента отражения электронов от угла падения

лен влиянием топографии как на отраженные, так и на вторичные электроны. Установлено, что коэффициент отражения электронов η зависит от угла падения Φ электронного зонда на поверхность, принимая минимальное значение при нормальном падении и возрастая до единицы при скользющем падении, как это показано на рис. 8.11 для сплава Fe-3,22%Si и энергии электронов 30 эВ.

Поэтому при наличии на образце топографии с каким-либо рельефом поверхности участки, расположенные под углом, более близким к углу скольжения, дали бы больший сигнал и выглядели бы более яркими на изображении. Такой контраст был бы связан только с количеством вылетевших электронов. Однако и процесс отражения электронов обладает сильной направленностью. Максимальное число отраженных электронов лежит в плоскости, проходящей через нормаль к поверхности и направлению падения первичного пучка, к этому же добавляется и высокая направленность используемых детекторов. Эти три фактора обеспечивают топографический контраст в отраженных электронах. Можно для формирования изображения пользоваться и поглощенным током, но тогда картинка будет формироваться только за счет электронов, покинувших образец.

Экспериментально установлено, что коэффициент вторичной эмиссии δ существенно возрастает с увеличением угла наклона Φ , так как для большинства материалов глубина выхода истинно вторичных электронов составляет примерно 10 нм и при таких малых глубинах количество упругих соударений, которые претерпевает первичный пучок, минимально, так что большинство электронов пучка движется почти параллельно направлению его падения. При отклонении его на некоторый угол длина пути возрастает, а число образующихся вторичных электронов на единицу длины пути первичного электрона остается прежним, поэтому выход истинно вторичных электронов увеличивается, т. е. с поверхностей, имеющих больший угол наклона, будет вылетать большее количество вторичных электронов.

Топографический контраст в режиме вторичной электронной эмиссии чрезвычайно чувствителен к геометрической конфигурации поверхности образца, и при применении этой методики должны обнаруживаться незначительные локальные изменения угла наклона. Изображение, получаемое в режиме топографического контраста, обладает потрясающей наглядностью и очень похоже на изображение, формируемое в обычной оптике или в человеческом глазу, хотя механизм формирования совершенно иной. На рис. 8.12а приведено РЭМ изображение участка микросхемы, полученное при увеличении $\times 1000$, на рис. 8.12б — $\times 4000$, а на рис. 8.12в — части этого же участка при увеличении $\times 13\,000$. Топографический контраст связан с разным количеством выходящих из объекта электронов.

Вольтовый, или потенциальный, контраст возникает за счет того, что траектории вторичных электронов весьма чувствительны к воздействию поверхностных потенциалов, положительный потенциал затруднит попадание электронов на детектор, а отрицательный будет этому способствовать. Поэтому на интегральной схеме области с отрицательным потенциалом будут более светлыми из-за изменения числа вторичных электронов, достигающих детектора. Потенциальный контраст является чисто траекторным типом контра-

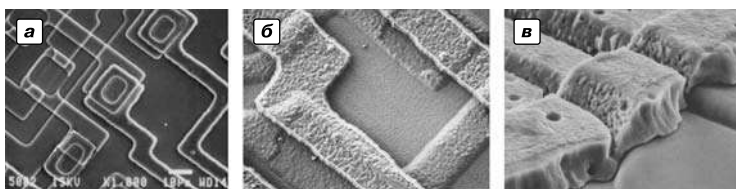


Рис. 8.12
РЭМ изображение микросхемы:

a — увеличение $\times 1000$; *б* — увеличение $\times 4000$; *в* — увеличение $\times 13\,000$.

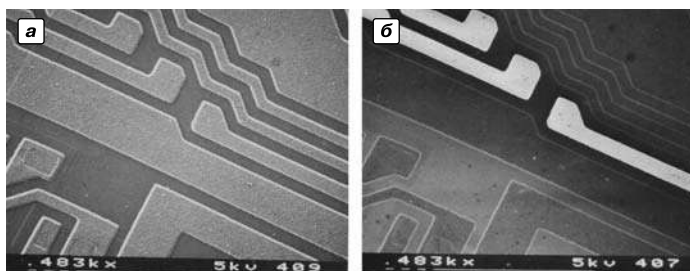


Рис. 8.13
Вольтовый контраст в РЭМ:

a — потенциал не подан; *б* — подача потенциала.

ста, и в режиме поглощенного тока эффекты контраста не наблюдаются. Из каждой точки образца вылетает одинаковое количество электронов, но число электронов, достигающих коллектора различно для разных точек из-за траекторных эффектов. Изображение участка микросхемы в режиме вольтового контраста без подачи потенциала приведено на рис. 8.13*a*, а при подаче на часть микросхемы отрицательного потенциала на рис. 8.13*б*.

Вольтовый контраст используется для непосредственного изучения полупроводниковых схем и приборов, так как с его помощью непосредственно наблюдаются эффекты, связанные с подачей потенциала на образец, и он полезен для анализа отказов и обрывов в цепях микросхем. К сожалению, измеряется только относительный контраст между двумя точками с разным потенциалом. Вопрос о непосредственном измерении абсолютного потенциала пока не решен и пребывает на уровне дискуссий, так как траектории вторичных электронов очень чувствительны к воздействию поперечного электрического поля, которое ускоряет электроны в направлении, параллельном поверхности образца. Обычный режим работы при исследовании вольтового контраста статический, но существуют стробоскопические приставки, которые позволяют использовать динамический режим. В динамическом режиме можно наблюдать перераспределение потенциала в переходном процессе. Западные фирмы конструируют специальные РЭМ — тестеры для исследования микросхем, полагая это вполне оправданным.

Контраст, обусловленный наведенным (индуцированным) током, возникает вследствие того, что электронный зонд создает в области *p-n*-перехода избыточные электронно-дырочные пары или носители. Поле перехода собирает эти носители в процессе их диффузии в образце и во внешней цепи, в которую входит *p-n*-переход, возникает наведенный ток. Сигнал этого тока используется для создания видеосигнала в РЭМ.

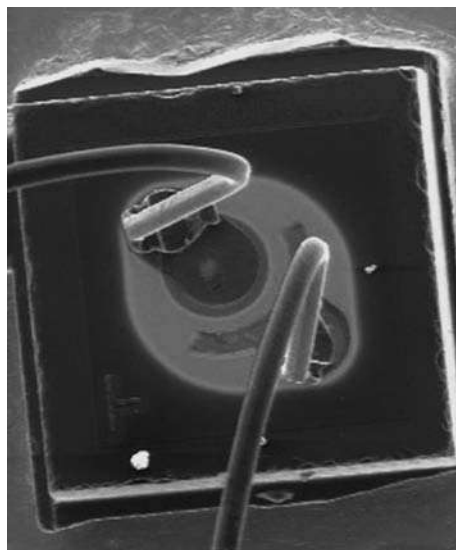


Рис. 8.14
Изображение транзистора КТ3102
в режиме наведенного тока

Если носители генерируются на расстоянии от перехода, превышающем несколько диффузионных длин, то вследствие рекомбинации носителей никакого вклада в выходной сигнал не будет. По мере приближения электронного зонда к области металлургической границы сигнал будет возрастать и его анализ может использоваться с хорошей точностью для предсказания таких величин, как время жизни неосновных носителей и скорость поверхностной рекомбинации. Диффузия примесей p - или n -типа может приводить к появлению локальной пластической деформации за счет искажения решетки, вызванной введением на поверхность большой концентрации примеси при изготовлении исходного p - n -перехода. Поэтому вблизи p - n -перехода обычно образуются дис-

локации, и метод наведенного тока может быть использован для получения изображения таких дислокаций. Механизм формирования контраста в данном случае, вероятно, связан с повышением уровня рекомбинации избыточных носителей на дислокациях, созданных электронным пучком. Этот метод исследования дефектов кристаллической решетки применим лишь для полупроводников, так как для получения изображения необходимо наличие области поля внутри образца, но в результате получается уникальная возможность идентифицировать раздел областей с разным типом проводимости, что невозможно осуществить каким-либо другим методом. На рис. 8.14 представлено изображение биполярного транзистора КТ3102, полученное в режиме наведенного тока и смешанное с изображением во вторичных электронах (красным цветом отображается область p - n перехода база-эмиттер, в котором детектируется наведенный ток). Размер поля изображения 1×1 мм, аппаратура фирмы GA group [5].

Метод наведенного тока может быть использован для практических целей — получения из эксперимента информации о диффузионных длинах и временах жизни неосновных носителей в полупроводниковом материале или приборе.

Активные области в полупроводнике чаще всего либо разделяются слоями окислов, либо могут лежать под внутренними слоями алюминиевой металлизации. Поэтому возрастающая с увеличением ускоряющего напряжения глубина проникновения электронного пучка может служить для индикации того, какая из областей ответственна за наблюдаемые в режиме наведенного тока эффекты.

Метод наведенного тока может использоваться также для наблюдения дислокаций, при этом контраст формируется в связи с тем, что на дислокациях

уровень рекомбинации избыточных носителей, созданных электронным зондом, существенно выше.

Катодолюминесценция (КЛ) — это возникновение электромагнитного излучения в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра при бомбардировке твердого тела электронным пучком. Сигнал катодолюминесценции может быть зарегистрирован с помощью фотоумножителя и использован для модуляции яркости ЭЛТ ВКУ, что позволяет получить изображение излучающей поверхности, причем в реальной цветовой гамме. Сложность интерпретации изображения в том, что сигнал различается не только по интенсивности, но и по спектральным характеристикам.

Если обеспечить сопряжение с камерой объектов растрового электронного микроскопа детекторов оптического спектрометра, то можно проводить спектроскопическими методами аналитические исследования состава вещества в любой желаемой микрообласти объекта, предварительно установив на нее по изображению во вторичных электронах электронный пучок. При таком режиме в этой микрообласти и реализуется метод локальной катодолюминесценции, позволяющий изучать структуру энергетических уровней в микрообластях объекта. Контраст изображения в режиме КЛ в РЭМ будет определяться изменением характеристики КЛ при переходе от одной точки образца к другой. Это изменение зависит от вариации локальных значений параметров электронного пучка или характеристик образца. К характеристикам образца относятся все, что вызывает изменение энергетической зонной структуры и концентрации центров рекомбинации: состав, степень легирования, наличие или отсутствие определенных центров излучательной и безызлучательной рекомбинации, кристаллическая структура, степень деформации, наличие структурных дефектов и температура. При понижении температуры объекта интенсивность рекомбинационного излучения будет резко возрастать вследствие уменьшения доли безызлучательных переходов при охлаждении. Таким образом, переход к азотным и, особенно, гелиевым температурам дает возможность исследовать люминесценцию материалов с малым внутренним квантовым выходом.

Многоканальные КЛ приставки к серийным РЭМ позволяют проводить исследования широкого круга объектов в режимах интегральной КЛ, КЛ в реальных цветах и цветной катодолюминесценции высокого спектрального разрешения. На рис. 8.15 представлено КЛ-изображение кристалла искусственного алмаза. Различный цвет люминесценции граней объясняется различной концентрацией и локализацией примесей, поэтому качество природных и синтезированных алмазов может быть оценено по цвету и интенсивности люминесценции [6]. Этот аспект КЛ чрезвычайно интересует ювелирные фирмы.

Количественные данные по катодолюминесценции могут быть получены с помощью записи спектров интенсивности излучения в зависимости от длины волны или энергии фотона, причем

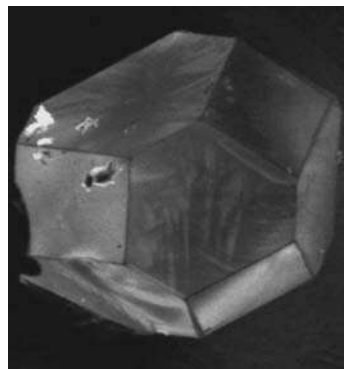


Рис. 8.15
КЛ-изображение кристалла искусственного алмаза

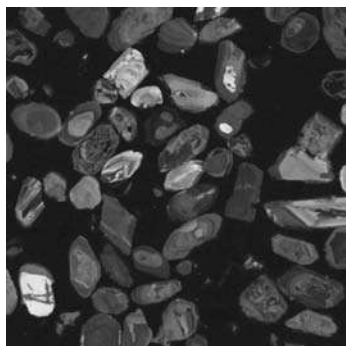


Рис. 8.16
Карта распределения
КЛ зерен циркона

ширина полос излучения, возникающего при электронных переходах с возбужденных уровней, существенно меняется с температурой, становясь уже при уменьшении температуры, что приводит к необходимости работать при температурах жидкого азота. На рис. 8.16 приведена карта распределения КЛ зерен циркона по образцу [7].

Трудность изучения катодолуминесценции, возбуждаемой электронным пучком в растровом электронном микроскопе, напрямую связана с низкой интенсивностью сигнала из-за относительно малой мощности пучка и незначительных размеров области возбуждаемого объема. Поэтому

для сбора светового излучения необходима эффективная коллекторная система, способная собирать максимально возможную долю излучаемой люминесценции на фотоумножитель растрового электронного микроскопа, для того чтобы наблюдать относительно малое количество фотонов, излучаемых в единицу времени. Один из способов получения чрезвычайно эффективного сбора фотонов является размещение над образцом половины эллипсоидального зеркала, для того чтобы собрать все излучение, испускаемое образцом. Электронный пучок проходит через небольшое отверстие в зеркале и попадает на образец, который располагается в одном из фокусов эллипсоидального зеркала, а испускаемый свет собирается с помощью линзы, помещенной в другом фокусе. Собранный свет попадает на гибкий волоконный светопровод по нормали к его торцу и по этой волоконной оптике поступает на фотоумножитель или на входную щель монохроматора. Эффективность сбора такой системы, состоящей из эллипсоидального зеркала, сильно зависит от положения образца по вертикали, и, следовательно, перед началом проведения экспериментов необходимо проводить юстировку образца по высоте до получения максимальной интенсивности сигнала.

Для оптимальной работы в режиме катодолуминесценции в растровом электронном микроскопе необходимо наличие высокоэффективной коллекторной системы для сбора фотонов; наличие оптического спектрометра в совокупности с многоканальным анализатором; наличие системы легко заменяемых фотоумножителей, имеющих различные спектральные характеристики; наличие устройства для охлаждения образца до температуры жидкого азота или даже до температуры жидкого гелия; наличие приспособления для исключения попадания на образец или коллектор светового излучения от источника первичных электронов; наличие устройств для смешивания сигнала, позволяющих наблюдать катодолуминесценцию в комбинации с другими сигналами электронной эмиссии. Выполнение всех этих требований и представляет наибольшее затруднение при работе в режиме катодолуминесценции. Также необходимо избегать потери интенсивности и возможных артефактов, обусловленных зарядкой образца, и пытаться работать с ненапыленными образцами при более низких ускоряющих напряжениях и

токах первичного электронного пучка, а не прибегать к напылению проводящего материала на образцы в случае непроводящих образцов или органических материалов.

Контраст за счет каналирования электронов напрямую связан с кристаллографической природой исследуемого объекта. В результате взаимодействия электронного пучка с атомами твердого тела происходит отклонение электронных траекторий от первоначального направления движения, при этом в кристалле периодичность расположения атомов может оказать влияние на процесс взаимодействия. Эффект каналирования электронов возникает из-за различия в плотности упаковки атомов вдоль различных кристаллографических осей, при этом могут возникнуть благоприятные условия для глубокого проникновения электронов вглубь твердого тела, если электроны проникают в кристалл, проходя между рядами атомов.

Периодичное расположение атомов может оказывать влияние на электрон в любом месте траектории, но на эффект каналирования оказывают влияние лишь взаимодействия, происходящие вблизи поверхности, где форма пучка еще хорошо определена и мала его расходимость. Отклонение первичных электронов от направления падения за счет рассеяния чрезвычайно быстро увеличивает расходимость пучка, так что эффект каналирования в этом случае быстро затухает. Контраст за счет каналирования может быть получен в сигналах вторичных и отраженных электронов как в отдельности, так и при их смещении. Так как контраст за счет каналирования электронов связан с количеством вылетающих частиц, требование выполнения условия баланса токов приводит к соответственному изменению поглощенного тока.

Движение заряженных частиц внутри монокристалла вдоль «каналов», образованных параллельными рядами атомов или плоскостей, было предсказано М. Т. Робинсоном и О. С. Оэном в 1961 г. и обнаружено в 1963 г. Принято различать аксиальное и плоскостное каналирование. Аксиальное каналирование наблюдается, когда пучок быстрых заряженных частиц падает на монокристалл под малым углом к одной из кристаллографических осей. При этом положительно заряженная частица, приближаясь к одной из цепочек атомов, параллельных кристаллографической оси, в результате серии последовательных актов слабого рассеяния на упорядочение расположенных атомов как бы плавно искривляет свою траекторию так, что наблюдается почти зеркальное отражение частицы от цепочки.

Периодичное расположение атомов может оказывать влияние на электрон в любом месте траектории, но на эффект каналирования оказывают влияние лишь взаимодействия, происходящие вблизи поверхности, где форма пучка еще хорошо определена и мала его расходимость. Отклонение первичных электронов от направления падения за счет рассеяния чрезвычайно быстро увеличивает расходимость пучка, так что эффект каналирования в этом случае быстро затухает. Контраст за счет каналирования может быть получен в сигналах вторичных и отраженных электронов как в отдельности, так и при их смещении. Так как контраст за счет каналирования электронов связан с количеством вылетающих частиц, требование выполнения

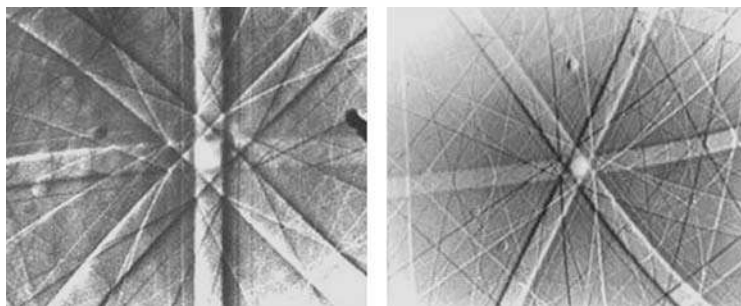


Рис. 8.17
 Картины каналирования, полученные с поверхности
 (111) — (слева) и (100) — (справа) монокристалла кремния

условия баланса токов приводит к соответственному изменению поглощенного тока.

Эффект каналирования легко осуществляется при малом увеличении (порядка $\times 20$), когда сканирование приводит к угловому отклонению пучка приблизительно на $\pm 8^\circ$, и для плоскостей, которые составляют угол меньше 8° с оптической осью, будет осуществляться этот эффект. В эффект каналирования могут давать вклад только те плоскости, которые почти параллельны падающему пучку. В результате получается обычное топографическое изображение поверхности кристалла с наложенными эффектами за счет каналирования электронов, которые являются результатом изменения взаимной ориентации пучка и кристалла, как это показано на рис. 8.17.

Надо учитывать, что на формирование изображения влияют многие кристаллические плоскости, так как в реальном кристалле атомы расположены периодически в трех измерениях. Определение ориентации становится проблемой распознавания изображений. Индицирование неизвестной картины может быть проверено сравнением углов между полосами, угловой ширины полос, свойств симметрии у неизвестной картины и той области карты, которая соответствует той же ориентации.

8.5. МАГНИТНЫЙ КОНТРАСТ В РЭМ

Магнитный контраст возникает за счет того, что магнитное поле, присущее некоторым материалам, может воздействовать на сам процесс взаимодействия первичного электронного пучка с этими материалами или на результат этого взаимодействия. В РЭМ эти магнитные эффекты могут быть использованы для создания контраста изображения областей с различным направлением намагниченности (магнитных доменов). В настоящее время известны два механизма формирования изображения: магнитный контраст первого рода, возникающий вследствие взаимодействия эмитированных образцом низкоэнергетических вторичных электронов с внешними полями рассеяния над поверхностью образца. Магнитный контраст второго рода является результатом взаимодействия высокоэнергетических электронов зонда с внутренним полем образца.

Магнитный контраст первого рода связан с тем, что магнитные поля доменов распространяются на приповерхностную область над образцом. Если домены ориентированы таким образом, как это показано на рис. 8.18, то при отсутствии магнитных полей этих доменов диаграмма направленности обратно-отраженных электронов была бы одинаковая для обоих доменов и имела бы вид, показанный на рисунке пунктирной линией.

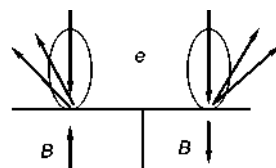


Рис. 8.18
Механизм формирования магнитного контраста первого рода

При наличии магнитных полей на эмитированные с поверхности электроны (а их число одинаково для обоих доменов) будет воздействовать сила Лоренца, отклоняющая их траектории и изменяющая диаграмму направленности так, как это показано сплошными стрелками.

Правильно ориентируя образец относительно детектора, можно добиться разницы в количестве электронов, попадающих на коллектор с разных доменов. Магнитный контраст первого рода является, таким образом, разновидностью траекторного контраста, при котором воздействие на электроны осуществляется вне образца, в отличие от контраста, обусловленного различным числом вылетающих частиц, при котором из различных областей объекта вылетает различное число электронов.

Изучение изображения, полученного с помощью магнитного контраста первого рода, показывает, что резкое изменение намагниченности, которое имеет место на доменной границе (ее ширина обычно менее 100 нм), не создает резких изменений контраста и изображение границы практически размыто на расстоянии в несколько микрометров. Это связано с тем, что над поверхностью образца утрачивается резко очерченная форма поля рассеяния и предельное разрешение при работе с магнитным контрастом первого рода не является функцией размера электронного зонда.

Свойства магнитного контраста первого рода могут быть сформулированы следующим образом:

1. Магнитный контраст возникает лишь в режиме вторичной электронной эмиссии и не возникает в режиме работы с высокоэнергетическими отраженными электронами или в режиме поглощенного тока.
2. Магнитный контраст представляет собой чисто траекторный контраст, возникающий из-за отклонения вторичных электронов внешними магнитными полями рассеяния над образцом.
3. Величина контраста может достигать значения 20% и зависит от геометрии сбора вторичных электронов.
4. Контраст зависит от поворота образца (направления намагниченности) относительно детектора электронов.
5. Вектор намагниченности должен иметь составляющую, перпендикулярную поверхности образца и поля рассеяния.
6. Контраст не зависит от энергии первичных электронов.

Магнитный контраст второго рода возникает при взаимодействии первичных электронов с внутренними магнитными полями образца, при этом необходимыми условиями является наклон образца по отношению к электронному

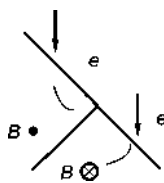


Рис. 8.19
Механизм
формирова-
ния магнитно-
го контраста
второго рода

пучку и расположение вектора намагниченности параллельно оси наклона, как это показано на рис. 8.19.

По мере того как первичные электроны взаимодействуют с атомами твердого тела, претерпевая упругое рассеяние и теряя энергию, они отклоняются за счет действия силы Лоренца, возникающей вследствие наличия в образце внутреннего магнитного поля.

Для частного случая, показанного на рисунке, магнитное отклонение в доменах с противоположной намагниченностью приводит к тому, что коэффициент отражения будет либо больше, либо меньше по сравнению со случаем отсутствия магнитного поля. Контраст возникает из-за различия коэффициентов отражения или числа электронов, выходящих из доменов с противоположной намагниченностью, поэтому происходит изменение в поглощенном токе и контраст можно наблюдать и в этом режиме. При нормальном падении пучка циклотронное действие магнитного поля не вызывает различия в эмиссионных свойствах. Контраст достигает максимального значения при углах наклона порядка 55° .

Так как действующая на электроны сила Лоренца пропорциональна скорости электрона, контраст сильно зависит от энергии электронов и величины магнитной индукции. Доменная граница определяется более четко, чем при контрасте первого рода.

Свойства магнитного контраста второго рода можно сформулировать следующим образом:

1. Магнитный контраст возникает за счет воздействия внутреннего магнитного поля образца на первичные электроны и обусловлен количеством вылетающих электронов.
2. Контраст можно получить, используя сигнал отраженных и поглощенных электронов, во вторичных электронах контраст не наступает.
3. Вектор намагниченности должен лежать в плоскости образца или иметь значительную составляющую в этой плоскости.
4. Контраст сильно зависит от угла наклона и максимален при угле наклона 55° по отношению к падающему пучку.
5. Контраст зависит от поворота намагниченности по отношению к пучку и достигает максимума, когда вектор намагниченности параллелен оси наклона.
6. Контраст прямо пропорционально зависит от энергии электронов.
7. Предел разрешения определяется размерами зонда или области взаимодействия до значений, соответствующих толщине доменной границы, т. е. менее 100 нм.

Существуют и другие, специфические виды контраста, достигаемые в растровой электронной микроскопии, но в данном издании мы их рассматривать не будем, а перейдем к следующему методу исследования твердых тел, также использующих в качестве инструмента электронный пучок. Методы зондовой микроскопии совершили некий переворот в умах исследователей и позволили нанотехнологии превратиться в реальную науку с перспективой, правда, весьма отдаленной от промышленного воплощения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В просвечивающем электронном микроскопе используется однородный моноэнергетический или мультиэнергетический пучок электронов?
2. Каково соотношение между толщиной образца и величиной разрешающей способности в просвечивающем электронном микроскопе?
3. Что такое реплика в просвечивающем электронном микроскопе?
4. Какие физические явления, возникающие при взаимодействии электронного зонда с твердым телом, могут быть использованы для получения информации о состоянии объекта?
5. Чем является изображение в РЭМ?
6. Чем определяется химический контраст в РЭМ и в чем его физическая сущность?
7. Чем определяется топографический контраст в РЭМ и в чем его физическая сущность?
8. Чем определяется вольтовый контраст в РЭМ и в чем его физическая сущность?
9. Чем определяется контраст в режиме наведенного тока в РЭМ и в чем его физическая сущность?
10. В чем физическая сущность явления катодолюминесценции?
11. Чем определяется контраст в режиме каналирования в РЭМ и в чем его физическая сущность?
12. Чем определяется магнитный контраст первого рода в РЭМ и в чем его физическая сущность?
13. Чем определяется магнитный контраст второго рода в РЭМ и в чем его физическая сущность?

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Броддай, И. Физические основы микротехнологии / И. Броддай, Дж. Мерей. — М. : Мир. — 1985.
2. Hiraga, K. High Resolution Electron Microscopy of High-Tc Superconductor Y-Ba-CuO / K. Hiraga, D. Shindo, M. Hirabayashi [et all.] // J. Electron Microsc. — 1987. — 36, 4. — 261–269.
3. Hiraga, K. High-Resolution Electron Microscopy of Al-Mn Al-Mn-Si Quasicrystals / K. Hiraga, M. Hirabayashi, D. Shindo // Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto, 1986. — V. 1. — 163–164.
4. Shimizu, R. Experimental and Theoretical Study of Energy Dissipation Profiles of keV Electrons in Polymethylmethacrylate / R. Shimizu, T. Ikuta, T. E. Everhart [et all.] // J. Appl. Phys. — 46, 4. — 1581–1584, 1975.
5. <http://www.ga-group.ru>.
6. http://www.ga-group.ru/napravlenija/kontrolno-izmeritelnoe_oborudova/tskl_privstavki.
7. <http://www.csiro.au/services/LuminescenceSpectroscopy.html>.
8. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М. : Техносфера, 2004. — 144 с.
9. Драгунов, В. П. Основы нанoeлектроники : учеб. пособие / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. — Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2000.
10. Рыбалкина, М. Нанотехнологии для всех. — М. : NNN. — 2005. — 433 с.
11. Марголин, В. И. Основы нанотехнологии. Электронная литография и ионная имплантация : учеб. пособие / В. И. Марголин, В. А. Тупик. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2000. — 56 с.
12. Жабрев, В. А. Введение в нанотехнологию (Общие сведения, понятия и определения) : учеб. пособие / В. А. Жабрев, В. И. Марголин, В. С. Павельев / под ред. проф. А. И. Сечного. — Самара : Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007. — 172 с.

13. Головин, Ю. И. Магнитопластичность твердых тел. — М. : Изд-во Машиностроение 1, 2003. — 108 с.
14. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнологию : учеб. пособие. — М. : Изд-во Машиностроение 1, 2003. — 112 с.
15. Иванова, В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. — М. : Сайнс-Пресс, 2005. — 208 с.
16. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю. А. Чаплыгина. — М. : Техносфера, 2005. — 448 с.
17. Воронов, В. К. Современная физика : учеб. пособие / В. К. Воронов, А. В. Подоптелов. — М. : КомКнига, 2005. — 512 с.
18. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам : сб. статей / под ред. д. т. н., профессора П. П. Мальцева. — М. : Техносфера, 2005. — 592 с.
19. Тезисы докладов XXI российской конференции по электронной микроскопии ЭМ-2006, 5–10 июня 2006. — Черноголовка : Изд-во Богородский печатник, 2006. — 292 с.
20. Спенс, Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения / пер. с англ. / под ред. В. Н. Рожанского. — М. : Наука. — 1986. — 320 с.
21. Неволин, В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике. — М. : Техносфера, 2006. — 152 с.
22. Тушинский, Л. И. Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов, А. О. Токарев [и др.] — М. : Мир, 2004. — 384 с.

9.1. АВТОИОННЫЙ МИКРОСКОП

К сожалению, все рассмотренные выше методы не позволяют получать топографию поверхности с точным расположением отдельных атомов или их достаточно локальных групп, не говоря уже о том, чтобы наблюдать изолированные атомы. Достичь этого не позволяет даже РЭМ, поскольку при высоких энергиях электронов электроны проникают слишком глубоко в твердое тело или насквозь простреливают тонкую фольгу, испытывая при этом многочисленные акты рассеяния, хотя НРЕМ является некоторым исключением из этой посылки. При небольших энергиях электронного пучка электроны чрезвычайно чувствительны к электрическим и магнитным полям, генерируемым образцом, которые искажают траектории их движения. Тем не менее интерес к аналитическим методам, позволяющим достичь атомарного уровня, по мере развития техники и технологии только возрастал. Уж очень хотелось посмотреть, как выглядят эти самые атомы, и кто бы мог подумать, что этого удастся достичь не с помощью тончайших пучков элементарных частиц, а с помощью обыкновенного зонда. Впрочем, не такого уж и обыкновенного.

Первой попыткой достичь разрешения на атомарном уровне были эксперименты Э. Мюллера по разработке ионного микроскопа — довольно несложного прибора, позволявшего наблюдать отдельные атомы (в Советском Союзе его аналоги впервые были созданы в Ленинградском институте киноинженеров, ИТЭФ и ряде других организаций). Основой его работы является эффект автоионной эмиссии. При помещении атома или молекулы в электрическое поле высокой напряженности (порядка 10^8 В/см) сначала происходит их поляризация, а при достижении критического значения поля атом или молекула за счет туннельного эффекта теряют электрон, который уходит в вакуум, оставляя положительно заряженный ион.

Основным элементом прибора является исключительно острая металлическая игла, напротив кончика которой располагается люминесцентный экран. Пространство между иглой и экраном заполнялось инертным газом при соответствующем давлении. Исследуемым образцом являлась собственно сама игла. При приложении между кончиком иглы и экраном электрического поля

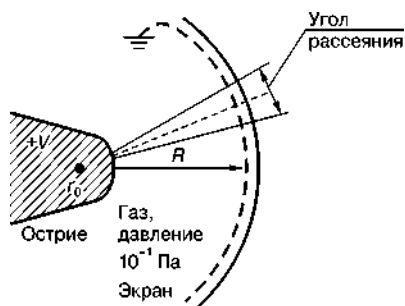


Рис. 9.1
Схема работы автоионного микроскопа

но заряженный ион. Затем электрическое поле вызывает эмиссию иона с острия иглы и обеспечивает его радиальное движение в направлении экрана, как это показано на рис. 9.1.

Ион ускоряется под воздействием электрического поля в направлении той точки на люминесцентном экране, которая однозначно соответствует позиции атома иглы, вблизи которого произошла ионизация. В результате на экране создается изображение иглы с увеличением, позволяющим фиксировать отдельные атомы. Охлаждение иглы до температур жидкого азота и водорода ослабляло воздействие на получаемое изображение теплового движения атомов в направлении, поперечном к траектории полета иона от иглы до экрана. При этом желательно иметь корреляцию между закруглением иглы и радиусом люминесцентного экрана. Обычно этого стараются избежать и делают экран плоским, а схема прибора выглядит так, как показано на рис. 9.2.

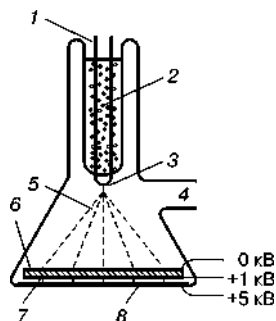


Рис. 9.2
Схема конструкции автоионного микроскопа:

1 — вводы для нагрева и охлаждения образца; 2 — охлаждающая жидкость; 3 — образец; 4 — вакуумирование и напуск газа; 5 — траектории ионов; 6 — усилитель яркости изображения на основе микроканальной пластины; 7 — траектории электронов; 8 — люминесцентный экран [1].

с расположением положительного полюса на самой игле вокруг ее кончика возникало сильное электрическое поле — порядка 500 млн В/см и больше, с градиентом напряженности, увеличивающимся в направлении острия. Роль градиента напряженности поля состоит в подтягивании поляризованных частиц в направлении острия. При появлении нейтрального атома инертного газа в зоне воздействия электрического поля оно сначала поляризовало атом. Затем поле подтягивало атом к игле и ионизировало его, вследствие чего образовывался положитель-

В достаточно высоком по напряженности поле (несколько десятков вольт на нанометр) первые атомы газа, достигающие поверхности, адсорбируются полем в особых положениях над отдельными выступающими поверхностными атомами. Атомы газа, достигающие поверхности, мигрируют вдоль нее над слоем адсорбированных атомов до тех пор, пока не ионизуются, отдав свой электрон игле, оставляя положительный ион газа над поверхностью. Электрические силы отталкивают ионы от образца перпендикулярно его поверхности и направляют ионы к люминесцентному экрану, создавая изображение поверхности, на которой они были образованы, и обеспечивая тем самым высокое увеличение. Возможен и непосредственный процесс ионной полевой эмиссии атомов иглы с ее поверхности. Процесс автоионизации легче всего происходит у наиболее выступающих поверхностных атомов, и поэтому на экране видно увеличенное изображение структуры вещества.

Ион ускоряется под воздействием электрического поля в направлении той точки на люминесцентном экране, которая однозначно соответствует позиции атома иглы, вблизи которого произошла ионизация. В результате на экране создается изображение иглы с увеличением, позволяющим фиксировать отдельные атомы. Охлаждение иглы до температур жидкого азота и водорода ослабляло воздействие на получаемое изображение теплового движения атомов в направлении, поперечном к траектории полета иона от иглы до экрана. На рис. 9.3 показано изображение поверхности кристалла вольфрама, увеличенной в 10 млн раз, каждая яркая точка есть изображение отдельного атома [2].



Рис. 9.3
Поверхность кристалла вольфрама в автоионном микроскопе

Максимальное разрешение автоионного микроскопа находилось в области $2,5 \text{ \AA}$, что согласно классификации Полинга и Захариасена соответствует размерам атома. Трудности заключаются в размещении исследуемого материала на кончике иглы (причем материал должен быть стоек к воздействию мощных электрических полей) и адекватной интерпретации получаемых результатов. Воздействие сверхмощных электрических полей выдерживали только твердые материалы, такие как вольфрам, платина и иридий. Для исследования полупроводников приходилось снижать прикладываемый потенциал (до 200–300 млн В/см), что мгновенно отражалось на разрешающей способности. Развитие технологии, производство новых материалов и возможности компьютерных технологий привели ко второму рождению автоионного микроскопа, который вновь занял свою техническую нишу. На рис. 9.4 показано изображение поверхности иглы из сплава W-20% Re, полученное в современном ионном микроскопе [3].

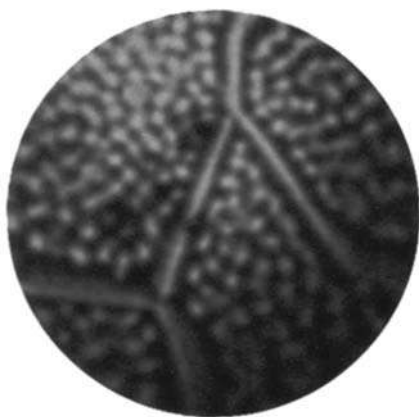


Рис. 9.4
Изображение поверхности иглы из сплава W-20% Re



Рис. 9.5
Ионный микроскоп системы «Страта»

Ричард Фейнман так охарактеризовал изобретение Э. Мюллера: «Ионный микроскоп впервые снабдил человечество средством видеть атомы. Замечательное достижение, да еще полученное с таким простым прибором». Современный ионный микроскоп системы «Страта» производства фирмы FEI уже не является таким простым прибором, как это казалось Ричарду Фейнману (см. рис. 9.5).

9.2. СКАНИРУЮЩИЙ ТУННЕЛЬНЫЙ МИКРОСКОП

В современной научной историографии уже прижилась официальная, подтвержденная Нобелевской премией, версия изобретения туннельно-зондового микроскопа. На самом деле все было несколько иначе. Все началось с проблемы создания высокочувствительных профилометров — приборов для исследования шероховатости поверхности. Шероховатость поверхности, как мы отмечали ранее, является одной из важнейших характеристик реальных приборов и устройств, что и определяет постоянный и все возрастающий интерес к проблеме ее измерения и способствует совершенствованию используемой аппаратуры.

В 1966 г. группой Рассела Янга из Национального бюро стандартов США был создан прибор под названием *Torografiner*, который предназначался для изучения топографии поверхностей проводящих материалов [4, 5]. Он представлял собой высокоточный профилометр, в котором тончайшая игла-зонд «скребла» по поверхности исследуемого образца, ее колебания по нормали фиксировались специальными датчиками, в результате чего получалась прекрасная профилограмма поверхности образца. Такой прибор мог бы после некоторой доработки обеспечить возможность исследования рельефа поверхности с атомарным разрешением — для этого в нем все имелось, — но такой задачи группа Янга перед собой не ставила. Дело в том, что для получения атомарного разрешения с помощью туннельного эффекта необходимо иметь иглу-зонд, заточенную до немыслимой и невозможной остроты — на кончике иглы должен находиться только один атом. Поскольку технически такая задача неразрешима, ее никто перед собой и не ставил, в том числе и Янг. К сожалению, Янг производил свои эксперименты при расстоянии иглы от поверхности порядка 100 \AA и не в режиме туннельного тока, а в режиме полевой электронной эмиссии.

Однако такую задачу поставили перед собой в 1981 г. Г. Биннинг и Г. Рорер (Цюрихский филиал IBM), которые создали совершенно новый прибор, названный ими сканирующим туннельным микроскопом (СТМ), с помощью которого им удалось получить изображение поверхности с атомной точностью. На рис. 9.6 приведена фотография реконструкции этого прибора, поскольку оригинал его не сохранился [6].

К тому времени были известны работы Янга по полемому излучающему микроскопу, Томпсона — по процессам туннелирования в вакууме с управляемого острия, так что идея измерений с помощью туннельного эффекта рельефа и топографии опиралась на достаточно проработанную базу. Трудности были в основном технического характера, которые казались непреодолимыми. Необходимо было решить множество технических проблем: как избежать механических вибраций, как приводить образец и острие в контакт (разработать специальный держатель); как избежать тепловых флуктуаций; проблема формы острия и пр.

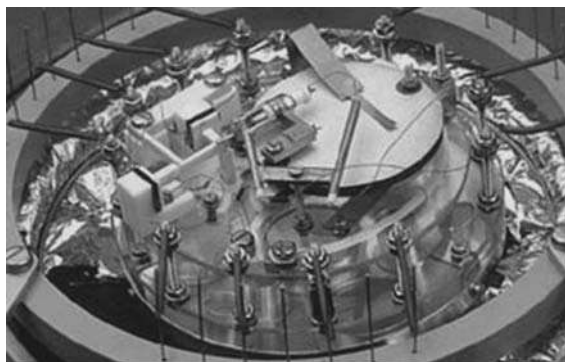


Рис. 9.6
Микроскоп СТМ Бининга и Рорера

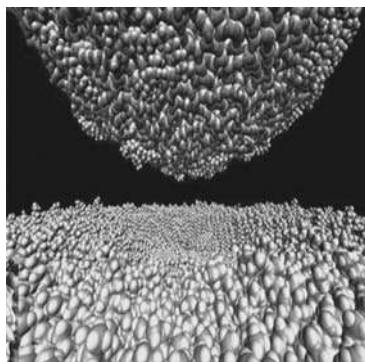


Рис. 9.7
Структура иглы СТМ

В итоге был создан и, главное, запатентован новый прибор, получивший название сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) или туннельно-зондового микроскопа (ТЗМ). Многие его узлы и детали совпадали с аналогичными у янговского *Torografiner*. На этом приборе Рорер и Бининг получили искомое атомарное разрешение, а заодно и Нобелевскую премию по физике в 1986 г. СТМ состоит из двух электродов, одним из которых является исследуемый образец, а другим — острая металлическая игла, кончик которой удален от исследуемой поверхности на расстояние не более десятка ангстрем. Для таких расстояний кончик иглы нельзя считать плавно закругленным, поскольку он будет в любом случае иметь свою топографию, довольно сложную на наноуровне, причем некоторые из выступов размерами в несколько атомов обязательно окажутся расположенными ближе к зондируемой поверхности, как изображено на рис. 9.7. При подаче потенциала на иглу и исследуемую поверхность через один из этих локальных микровыступов и потечет туннельный ток.

А что будет, если потенциал убрать и снова подать? Естественно, потечет туннельный ток, но, скорее всего, через другой выступ, и отсканирована будет другая площадка. Из этого следует один из основных недостатков СТМ — проблема воспроизводимости, адекватности и коррелируемости получаемых результатов. Нет гарантии, что каждый раз исследуется один и тот же участок образца. Но, как не догадался в свое время Янг, даже однократное сканирование образца с атомарным разрешением позволяет получить массу новой уникальной информации.

Иногда микровыступы на игле получают специально путем ионной бомбардировки поверхности иглы-эмиттера. Как показали проведенные впоследствии эксперименты, эти микровыступы можно получить с помощью специальных режимов работы СТМ, вызывающих пластическую деформацию материала эмиттера под воздействием образующегося мощного электрического поля порядка 10^8 В/см, которое стимулирует миграцию атомов по поверхности иглы и образование микроострий.

При приближении иглы-эмиттера к поверхности исследуемого образца при расстоянии в несколько единиц ангстрем электронные облака атомов одного из микровыступов иглы и атомов поверхностного слоя исследуемого образца начинают перекрываться, что создает отличную от нуля вероятность протекания

туннельного тока, хотя величина потенциального барьера и не превышена. Протекающий туннельный ток зависит от числа имеющихся в облаке электронов, поэтому он исключительно чувствителен к малейшему изменению расстояния игла–образец, изменение которого в сторону увеличения в пределах моноатомного слоя уменьшает поток туннелирующих электронов почти на три порядка вследствие падения плотности облака вероятности.

Поэтому СТМ позволяет кроме того получать распределение электронной плотности на поверхности исследуемого образца с исключительной точностью. Разрешение такого микроскопа, по оценкам некоторых специалистов, может достигать $1/100$ размера атома. Наибольшая трудность при применении СТМ в качестве инструмента для исследования топографии поверхности заключается в прецизионном перемещении зонда над исследуемой поверхностью, причем желательно в трех измерениях. Для получения информации можно фиксировать изменения туннельного тока при перемещении зонда строго в плоскости, параллельной исследуемому образцу, либо, поддерживая ток постоянным, фиксировать перемещения иглы в плоскости, перпендикулярной поверхности образца. Первый способ чисто технически намного удобнее. Для перемещения иглы в трех измерениях используются прецизионные пьезоэлементы, позволяющие производить необходимые перемещения с требуемой точностью.

Во втором случае сканированием иглы в параллельной поверхности плоскости управляют два пьезоэлемента, а третий контролирует расстояние игла–образец. При таком способе колебания иглы повторяют рельеф поверхности, причем изменение профиля поверхности на один ангстрем соответствует примерно одному сантиметру на экране дисплея, т. е. можно достигать увеличения в 100 млн раз. Это дает исключительные возможности в экспериментальной физике твердого тела. Становится возможным наблюдать процесс перехода от одной кристаллической решетки к другой во время фазового перехода, сам процесс объединения атомов в кристаллическую решетку и расположение атомов на поверхности. Можно регистрировать процесс изменения размеров атомов при их адсорбции на поверхности. Обычно для проведения измерений с помощью СТМ между зондом и проводящей подложкой прикладывают низкие напряжения в несколько милливольт, что ограничивает максимальную энергию туннелирующих электронов величиной, меньшей энергии тепловых колебаний атомов. Рассмотрим более подробно принцип работы сканирующего туннельного микроскопа.

По своей природе электрон обладает как волновыми, так и корпускулярными свойствами. Его поведение описывается с помощью решения уравнения Шрёдингера — волновой функции, квадрат модуля которой характеризует плотность вероятности нахождения электрона в данной точке пространства в данный момент времени. Расчеты показывают, что волновые функции электронов в атоме отличны от нуля и выходят за пределы сферы, соответствующей поперечнику эффективного сечения атома (размеру атома). Поэтому при сближении атомов волновые функции электронов перекрываются раньше, чем начинает существенно сказываться действие межатомных сил отталкивания. Появляется возможность перехода электронов от одного атома

к другому. Таким образом, возможен обмен электронами и между двумя телами, сближенными без соприкосновения, т. е. без механического контакта.

Для обеспечения направленного движения электронов (электрического тока) между такими телами необходимо выполнение двух условий: 1) у одного тела должны быть свободные электроны (электроны проводимости), а у другого — незаполненные электронные уровни, куда могли бы перейти электроны; 2) между телами требуется приложить разность потенциалов, и ее величина несоизмеримо мала в сравнении с той, что требуется для получения электрического разряда при пробое воздушного диэлектрического зазора между двумя телами. Электрический ток, возникающий при заданных условиях, объясняется туннельным эффектом и называется туннельным током.

На практике явление туннелирования в СТМ реализуется, когда один из проводников представляет собой иглу (зонд) 1, а другой — поверхность исследуемого объекта 3, как это показано на рис. 9.8. Электронам проводимости на острие зонда 1 необходимо получить определенную энергию, чтобы перейти в зону проводимости объекта 3.

Величина этой энергии зависит от расстояния между зондом и поверхностью объекта L , разности потенциалов между ними U и величинами работы выхода электронов F_1 и F_2 с поверхности зонда и поверхности исследуемого объекта соответственно. При сближении зонда и поверхности объекта на расстояние $L \sim 0,5$ нм (когда волновые функции электронов ближайших друг к другу атомов зонда и объекта перекроются) и приложении разности потенциалов $U \sim 0,1$ – 1 В между зондом и объектом возникает ток, обусловленный туннельным эффектом:

$$I_T \approx enVDF, \quad (9.1)$$

где e — заряд электрона; $n \approx 10^{28} \text{ м}^{-3}$ — концентрация электронов проводимости; $V \approx 10^6 \text{ м/с}$ — скорость электронов; F — площадь поперечного сечения пучка электронов; D — вероятность прохождения электронов через зазор L в режиме туннельного эффекта, которая может быть оценена формулами:

$$D \approx e^{-2k_0 L}, \quad (9.2)$$

$$k_0 = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}}, \quad (9.3)$$

где m — масса электрона ($m = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$); Φ — величина эффективного энергетического барьера системы зонд–объект; \hbar — постоянная Планка

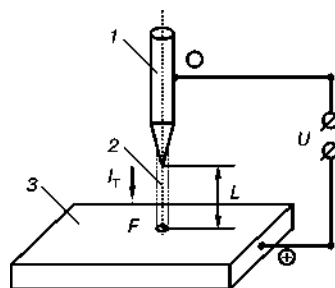


Рис. 9.8
Схема прохождения туннельного тока между иглой и подложкой:

1 — зонд; 2 — поток туннелирующих электронов; 3 — поверхность исследуемого объекта; U — разность потенциалов между зондом и объектом; I_T — величина туннельного тока; L — расстояние между зондом и объектом; F — площадь туннельного контакта.

($1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Для подавляющего большинства пар зонд–объект значение эффективного энергетического барьера Φ составляет $7,2 \cdot 10^{19}$ Дж (4,4 эВ) и $k_0 \approx 1,1 \text{ \AA}$.

При оценке туннельного тока I_T полагают, что поток электронов «стекает с крайнего атома» на кончике иглы, образуя пучок электронов 2 (см. рис. 9.8) диаметром порядка 0,4 нм (что обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по плоскости объекта). В этом случае площадь поперечного сечения пучка электронов $F \approx 10^{-19} \text{ м}^2$ и можно получить ориентировочные значения туннельного тока порядка $3 \cdot 10^{-9} \text{ А}$.

Туннельный ток экспоненциально зависит от расстояния между зондом и образцом. Расстояние L входит в показатель степени экспоненциальной зависимости D от L и, соответственно, влияет на значение I_T . Поэтому при увеличении расстояния только на 0,1 нм показатель D и, соответственно, туннельный ток I_T уменьшаются почти в 10 раз. Это обеспечивает высокую разрешающую способность микроскопа по высоте объекта, поскольку незначительные изменения по высоте рельефа поверхности вызывают существенное увеличение или уменьшение туннельного тока.

Принципиальным свойством электронной, оптической, ядерной микроскопий является то, что каждая частица, провзаимодействовавшая с образцом, будь то атом или субатомные объекты, является сама по себе зондом. Однако у данного метода есть как минусы, так и плюсы. Так, квантовый принцип неопределенности, гласящий, что определение одновременно импульса и координаты объекта исследования возможно только с определенной точностью, заставляет увеличивать импульс регистрирующих частиц (энергию), что связано с созданием специальных технологий. Увеличение импульса регистрирующих частиц (например, электроны в ПЭМ достигают энергии свыше 1000 кэВ) создает проблемы с устойчивостью объекта к разрушению. Однако плюсом является тот факт, что одновременно получается информация сразу с относительно большого участка поверхности, что позволяет использовать данный метод для *in situ* исследований.

При работе СТМ расстояние между объектом и зондом очень маленькое, порядка 0,3–1,0 нм, поэтому вероятность нахождения в рабочем промежутке молекул воздуха при нормальных атмосферных условиях невысока. Протекание туннельного тока происходит как бы в высоком вакууме, но даже при попадании молекулы в зазор потенциал между иглой и подложкой существенно меньше потенциала ионизации любой молекулы. Соответственно исключена ионизация молекулы и осаждение иона на находящиеся под электрическим потенциалом иглу или подложку. Возможна только классическая адсорбция нейтральной молекулы. Во избежание этого при прецизионных исследованиях целесообразнее проводить их в достаточно высоком вакууме.

Туннельный микроскоп может найти практическое применение и в качестве непосредственного технологического инструмента.

Туннельное сканирование способно заменить литографию при изготовлении микроэлектронных элементов путем непосредственной генерации изображения на поверхности образца за счет прямого массопереноса вещества иглы (по-видимому, вплоть до отдельных атомов) или размещенного на конце

иглы вещества на поверхность подложки. В перспективе имеется принципиальная возможность создавать структуры для нанoeлектроники с размером менее чем $100 \times 100 \text{ \AA}$, что вовсе не означает, что такая возможность будет реализована на практике в промышленном масштабе.

С помощью определенных движений острия иглы микроскопа на поверхности твердого тела удается создавать атомные структуры, что успешно продемонстрировал Дональд Эйглер в 1989 г., выложив на поверхности никелевого монокристалла из 35 атомов ксенона слово из трех букв — IBM. На рис. 9.9 проиллюстрирован процесс «выкладывания» атомами ксенона на поверхности монокристалла никеля этого слова, а на рис. 9.10 — получившийся результат. Если учесть, что процесс формирования слова занял у Эйглера 22 часа, причем при температуре 4 К, то мечты о возможности формировать любые наноструктуры посредством атомно-молекулярной сборки представляются весьма и весьма утопическими.



Рис. 9.9
Процесс атомного манипулирования

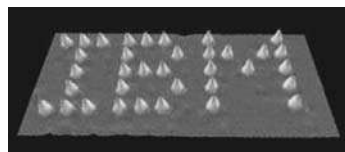


Рис. 9.10
35 атомов ксенона на подложке

9.3. АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОП

Поскольку вся работа СТМ основана на протекании туннельного тока между иглой-зондом и подложкой, совершенно необходимым условием работы этого прибора является наличие проводящей подложки. И хотя в Периодической таблице Д. И. Менделеева всего лишь 19 элементов не являются металлами, мир непроводящих объектов исключительно велик и представляет большой интерес для исследователей. Востребованность таких исследований привела к тому, что, набравшись практического опыта, в 1986 г. Биннинг предложил вариант микроскопа, названного атомно-силовым (АСМ). Принцип его работы частично отличается от СТМ и заключается в следующем. На тех расстояниях, на которых возникает туннельный эффект, между образцом и иглой начинает действовать достаточно большая сила, возникающая за счет действия принципа Паули. Эта сила отталкивания, так же как и туннельный ток, зависит от величины промежутка, и ее тоже можно измерять, используя, например, упругость подвеса — кантилевера (от *англ.* — балка), на котором закреплена игла.

Термин «кантилевер» стал общеупотребительным, хотя автор [7] на с. 27 своего труда предлагает «общеизвестные русские аналоги этого термина — кронштейн, консоль, укосина». Что касается «укосины», тут сомнений никаких быть не может — есть в этом термине что-то наше родное. А вот относительно истинной русскости терминов «кронштейн» и «консоль» есть серьезные сомнения.

Принцип действия АСМ основан на сканировании поверхности исследуемого образца 3 зондирующим острием 1, закрепленным на кронштейне малой механической жесткости 4 (вся эта конструкция и называется кантилевером), и регистрации отклонения кронштейна под действием межатомных

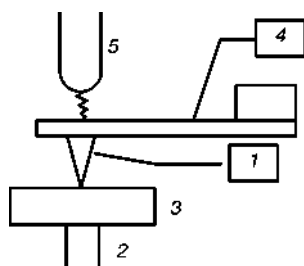


Рис. 9.11
Схема атомно-силового
микроскопа

или межмолекулярных сил. Передвижение острия осуществляется трехкоординатным пьезоманипулятором 2. Для фиксации столь малых колебаний кронштейна обычно используется СТМ 5, как это показано на рис. 9.11, хотя могут быть применены и другие методы фиксации, такие как лазерный луч, как это показано на рис. 9.12. Приближение поверхности образца к острию 1 вызывает отклонение кронштейна от положения равновесия, и это отклонение преобразуется в электрический сигнал. Исследовательский зонд изготавливается из алмаза, монокристалла Al_2O_3 и закрепляется на серебряном

кантилере толщиной порядка 50 мкм, шириной 200 мкм и длиной 1–3 мм (пример реальной структуры).

Кантилеверы разделяются по длине балки на жесткие и мягкие, что характеризуется резонансной частотой колебаний кантилевера. Процесс сканирования микронзондом поверхности может происходить как в атмосфере или заранее заданном газе определенного состава, так и в вакууме и даже сквозь жидкостную пленку. АСМ измеряет как отклонение зонда по нормали к поверхности, так и латеральное, причем одновременно. Туннельный датчик, регистрирующий отклонение кронштейна, имеет чувствительность 0,01 нм. Кронштейн с острием, туннельный датчик перемещений и пьезокерамический держатель, используемый для установки начального зазора в туннельном датчике и удержания зазора в процессе измерений, размещены на кварцевом столике. Для детектирования отклонения чаще всего используется не СТМ, а полупроводниковый лазер. Луч лазера направляется на обратную по отношению к поверх-

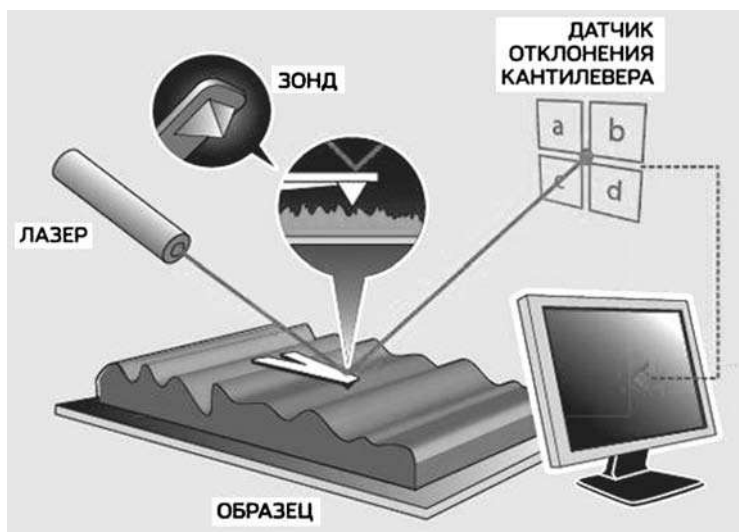


Рис. 9.12
Фиксация колебаний кантилевера

ности сторону кантилевера, причем на самый кончик, которая покрыта специальным зеркальным слоем для наилучшего отражения, и отраженный луч попадает на специальный фотодиод, который за счет изменения разностного сигнала будет показывать амплитуду смещения кантилевера в ту или иную сторону (рис. 9.12).

С одной стороны, с применением такой АСМ технологии открываются заманчивые перспективы — можно изучать любые тела независимо от их электропроводности, а с другой — появляются дополнительные проблемы, поскольку сила взаимодействия между иглой и образцом, в отличие от туннельного тока, зависит от расстояния не монотонно, а довольно сложным образом: сначала это притяжение, которое с уменьшением расстояния, начиная примерно с 2 нм, сменяется отталкиванием. В связи с этим область расстояний, в которой можно работать, весьма ограничена, и требуется тщательная юстировка прибора, иначе полученную картину будет практически невозможно интерпретировать [8].

Метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяет исследовать не только проводящие структуры, но и поверхности диэлектриков с атомным разрешением в диапазоне сил 10^{-5} – 10^{-12} Н. При изучении топографии поверхности используется один из двух режимов взаимодействия острия и поверхности — в области притяжения при расстоянии между острием и поверхностью $d > 0,4$ нм и в области отталкивания для расстояний $d < 0,2$ – $0,3$ нм. Метод атомно-силовой микроскопии может применяться и для изучения силовых характеристик поверхности путем регистрации зависимости силы взаимодействия острия и поверхности. При исследовании легко разрушаемых объектов, например биологических, пространство между иглой и поверхностью заполняют специальной жидкостью, что позволяет уменьшить силы взаимодействия на порядок и получить изображение. Метод позволяет получать очень высокую чувствительность и измерять силы порядка 10^{-11} Н, располагая острие на расстоянии от 50 до 200 Å от поверхности и обеспечивая неразрушающий режим контроля.

В общем, туннельный и атомно-силовой микроскопы весьма похожи, но у них есть одно важное отличие, заключающееся в конструкции иглы. В тун-

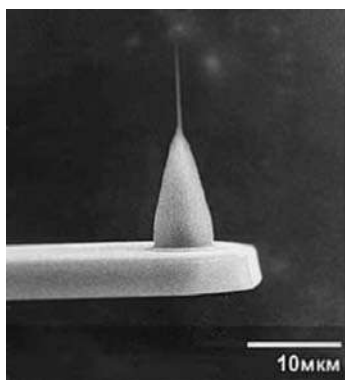


Рис. 9.13
Кремниевый кантилевер

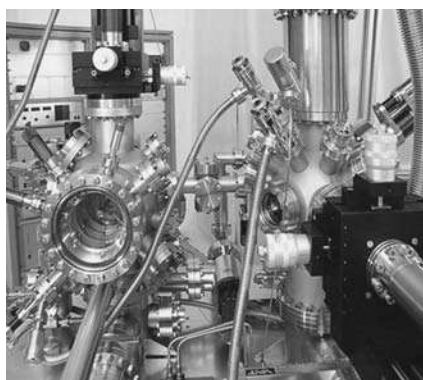


Рис. 9.14
Современный АСМ

тельном микроскопе игла принципиально закреплена очень жестко и никогда не должна касаться поверхности, а в атомно-силовом она располагается обязательно на упругом подвесе (кантилевере) и может работать даже в прямом контакте с образцом и, более того, использоваться как наноиндентор. Для СТМ в принципе чем острее игла, тем лучше, а вот в атомно-силовом микроскопе слишком острая игла будет давать слишком маленький сигнал, который трудно зарегистрировать. Первое время кантилеверы для АСМ делали из золотой фольги с алмазным наконечником или из бытовой алюминиевой фольги с вольфрамовой проволочкой, после чего перешли на кремниевые кантилеверы, которые широко используются до сих пор. Фотография такого кантилевера приведена на рис. 9.13 [9]. Внешний вид современного высоковакуумного АСМ с различными приставками показан на рис. 9.14 [8].

9.4. МАГНИТНО-СИЛОВАЯ И ЭЛЕКТРОСИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

После того как появилась зондовая аппаратура, позволяющая с помощью специальных зондов исследовать проводящие и диэлектрические объекты, совершенно естественной показалась мысль создать такие зонды, которые были бы чувствительны к магнитным, электрическим и электромагнитным полям.

В 1987 г. И. Мартин и К. Викрамасингх усовершенствовали атомно-силовый микроскоп с целью обеспечения возможности исследования магнитных свойств поверхности с нанометровым пространственным разрешением. Устройство магнитно-силового микроскопа (МСМ) выглядит следующим образом. Микрозонд (рис. 9.15) в виде заостренной иглы перемещают вблизи поверхности образца, регистрируя силы взаимодействия с образцом точно так же, как в СТМ или АСМ. В магнитно-силовом микроскопе при сканировании образца игла проходит по одному и тому же месту дважды. Первый раз она находится в контакте с ним, при этом компьютер запоминает ее траекторию, которая в

этом случае соответствует профилю исследуемой поверхности. Магнитные свойства образца, если пренебречь деформациями поверхности (они обычно невелики), не оказывают влияния на наблюдаемую траекторию. Второй раз микрозонд проходит по той же траектории над тем же участком поверхности, но на некотором удалении от нее. При таком движении на иглу, расположенную на микроконсоли, действуют уже не контактные силы, как в первом случае. Если иглу отвести на расстояние 10–50 нм, то универсальное ван-дер-ваальсово притяжение затухает и остаются только более дальнodelействующие магнитные силы, так что отклонение иглы от заранее

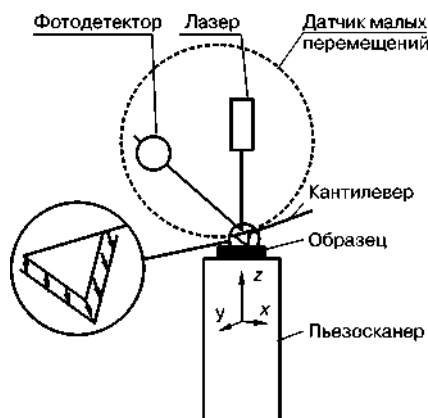


Рис. 9.15
Принцип работы МСМ

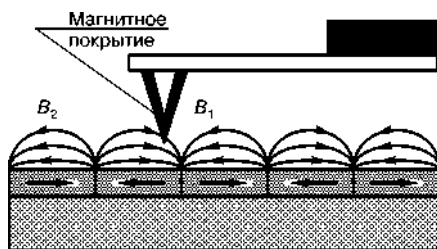


Рис. 9.16
Схема работы МСМ

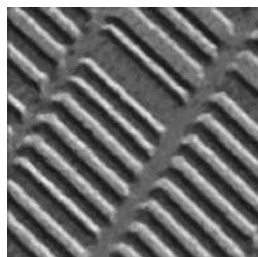


Рис. 9.17
Структура магнитных полей в МСМ

обусловленной траектории будет определяться именно магнитными свойствами образца. В реальных экспериментах для достижения максимальной чувствительности кантилевер приводят в состояние резонанса и игла проходит образец дважды: первый раз отслеживает профиль поверхности в режиме прерывистого контакта, второй раз — при свободных колебаниях, на удалении от поверхности. Регистрация в процессе измерений амплитуды, фазы или частоты колебаний дает более точную информацию о магнитных включениях (доменах, кластерах) в исследуемом объекте [10].

Необходимым условием является покрытие зонда слоем ферромагнитного материала с удельной намагниченностью B_1 . На траекторию движения зонда оказывает влияние поверхностная намагниченность образца B_2 , как это показано на рис. 9.16. На пространственное разрешение магнитного силового микроскопа (МСМ) оказывают влияние множество факторов: выбор зонда, чувствительность электронной схемы, используемый режим измерений и др. Типичные МСМ имеют разрешение порядка 30 нм, причем некоторые модели позволяют достичь значения и 10 нм. Но такое высокое разрешение имеет и отрицательную сторону — сложно позиционировать участок измерения на образце, а размеры получаемых изображений составляют всего от единиц до десятков микрон. На рис. 9.17 показана структура магнитных полей, визуализированная с помощью метода МСМ [11].

В числе самых последних разработок следует отметить технологию спин-поляризованной сканирующей туннельной микроскопии при сверхнизких температурах, близких к 0 К, позволившую изучать магнитные свойства отдельных магнитных атомов на немагнитной подложке, а также магнитные взаимодействия, имеющие место между подобными атомами. Благодаря обнаружению зависящих от спина процессов обмена и сил взаимодействия удалось выполнить непосредственное наблюдение спиновых структур на поверхностях антиферромагнитных диэлектриков в реальном пространстве. Такой вид сканирующей зондовой микроскопии, названный «магнитная обменно-силовая микроскопия» — МОСМ, является новым инструментом для исследования различных типов спин-спиновых взаимодействий на основе прямого обмена и сверхобмена вплоть до атомарного уровня. Магнитная обменно-силовая микроскопия позволила также осуществлять экспериментальное изучение локализованных и ограниченных спиновых возбуждений в мало-размерных магнитных системах. Комплексное комбинирование считывания

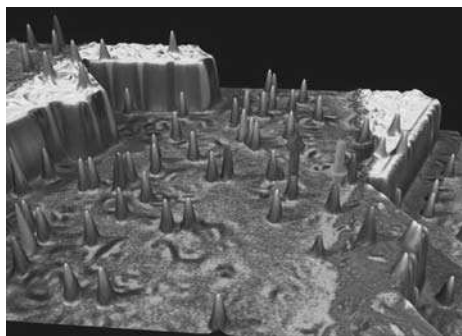


Рис. 9.18

МСМ изображение адатомов кобальта

состояния спина и манипулирования им на основе индуцированного спиновым током переключения через вакуумный промежуток с использованием технологии спинполяризованной сканирующей туннельной микроскопии представляет собой новый перспективный подход к проблеме сверхплотной магнитной записи, позволяющий обойтись без использования магнитных полей рассеяния. На рис. 9.18 приведено полученное таким образом изображение отдельных адатомов кобальта на

ступенчатой платиновой (111) подложке с монослойными полосами кобальта по граням ступеней. Топограмма, полученная методом МОСМ, раскрашена с использованием полученной одновременно с ней карты значений dI/dU (со спиновым разрешением), измеренных при помощи магнитного наконечника, чувствительного к внеплоскостным спиновым компонентам [12].

Максимальный размер области сканирования МСМ лежит в пределах $1,5 \times 1,5$ мкм и обычно составляет 500×500 Å, минимальное время фиксированного измерения в одной точке поверхности 0,3 мс. Атомно-силовая микроскопия позволяет обрабатывать образцы в атмосфере, однако главным ее недостатком является отсутствие одновременной информации о всей поверхности — в каждый момент времени мы имеем информацию только от участка, непосредственно сканируемого зондом. Это не позволяет использовать *in situ* методику.

Чувствительность и разрешение магнитно-силовой микроскопии можно повысить несколькими путями. Самый простой — поместить измерительную систему (образец, сканер и систему регистрации) в условия низкого вакуума. Например, вакуум порядка 10^{-2} Торр оказывается достаточным для почти десятикратного увеличения фазового контраста изображения в двухпроходной динамической МСМ. При этом отношение сигнал/шум также увеличивается почти в пять раз. Глубокий вакуум (до 10^{-8} Торр) позволяет еще больше повысить чувствительность метода, хотя, по сравнению с низким вакуумом, разница уже не так значительна, а ценовая разница между низковакуумными и высоковакуумными системами весьма значительна.

Еще один важный фактор, влияющий на разрешение и чувствительность МСМ, — это зонды. Количество нанесенного магнитного покрытия должно быть достаточным для того чтобы зонд «чувствовал» магнитное притяжение образца, но при этом зонд должен быть достаточно острым, чтобы обеспечивать высокое пространственное разрешение. Существуют кремниевые зонды для МСМ с магнитным покрытием острия CoCr для магнитных измерений. Cr защищает магнитный слой от окисления. Толщина покрытия составляет 30–40 нм. Для исследования многих магнитных эффектов необходимо прикладывать к образцу внешнее магнитное поле. Обычно это создает определенные трудности, поскольку обычные сканирующие зондовые микроскопы содержат

детали, которые могут намагничиваться. В результате любые изменения внешнего поля приводят к искажению изображения. Уже в первом приборе для магнитных измерений был сконструирован сканер, не содержащий магнитных частей. В настоящее время разработан специальный прибор на платформе нанолaborатории ИНТЕГРА, в котором измерительная головка и основание выполнены из немагнитных материалов, что позволяет избежать изменения положения зонда при включении/выключении магнитного поля.

В аналогичном по принципу действия приборе — электростатическом силовом микроскопе (ЭСМ), вибрирующий зонд имеет электрический заряд, а амплитуда его вибраций зависит от электростатических сил, возникающих в результате взаимодействия с зарядами на поверхности образца. В электростатической микроскопии для получения информации о свойствах поверхности используется электрическое взаимодействие между зондом и образцом. Если тонкий слой на подложке представляет собой полупроводник или диэлектрик, то он может содержать поверхностный заряд. Подавая между зондом и образцом постоянное и переменное напряжение, можно детектировать сигналы, пропорциональные распределению электрических сил вблизи поверхности, емкости и поверхностного потенциала исследуемых пленок. При проведении измерений образец устанавливается на подложку с пружинным контактом. Для исключения влияния рельефа поверхности на результаты исследования используется двухпроходная методика. В процессе сканирования производится следующая процедура. На первом проходе сканируемой строки определяется рельеф поверхности по полуконтактному методу. На втором проходе зонд отводится от поверхности образца на расстояние dZ . С помощью пьезодрайвера зонд приводится в колебательное состояние на резонансной частоте, между зондом и образцом подается постоянное напряжение смещения U_0 и (или) переменное напряжение $U_1 \cdot \sin(\omega t)$ и осуществляется повторное сканирование. Зондовый датчик движется над поверхностью по траектории, повторяющей рельеф поверхности образца. Регистрируя изменения фазы, амплитуды колебаний зонда или напряжения U_0 в процессе сканирования, получаем соответственно пространственные распределения электрического поля, емкости или потенциала вблизи поверхности исследуемого образца, как показано на рис. 9.19, где приведено ЭСМ-изображение гладкой пленки фуллерен-титан [13].

С помощью такого микроскопа можно получить картину электрофизических свойств различных материалов — концентрацию и распределение легирующих элементов в полупроводниках (например, в кремнии), применяемых для изменения соотношения между концентрациями подвижных электронов и дырок. Методами локальных измерений электросопротивления обнаружены фазовые переходы в GaAs, Ge, Si, SiC, кварце, алмазе и др., индуцированные высоким давлением в зоне деформации под индентором. Например, в кремнии с помощью ЭСМ наблюда-

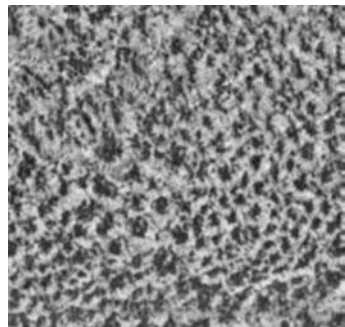


Рис. 9.19
ЭСМ-изображение пленки
фуллерен-титан

ются до пяти фаз высокого давления и аморфизация исходной монокристаллической структуры, для чего между зондом ЭСМ и исследуемой поверхностью прикладывается напряжение, которое смещает электроны или дырки под зондом, оставляя там заряженную область, электростатически взаимодействующую с острием [14].

Еще одной разновидностью зондовых микроскопов является растровый термический микроскоп (РТМ). Зонд растрового термического микроскопа является, по-видимому, самым малым в мире термометром, так как он позволяет измерять поверхностные изменения температуры в десяти тысячную долю градуса на длине в несколько десятков нанометров. Зонд этого прибора представляет собой вольфрамовую проволочку диаметром до 30 нм, покрытую никелем, который везде, кроме самой вершины, отделен от вольфрама слоем диэлектрика. Такой вольфрамо-никелевый зонд работает как нанотермопара, генерируя напряжение, пропорциональное температуре окружающей среды. Когда нагретый кончик зонда приближается к исследуемому образцу, потери тепла кончика острия возрастают и он охлаждается, вследствие чего термоЭДС термопары уменьшается, причем пропорционально изменению размера зазора. Когда зонд удаляется от образца, термоЭДС увеличивается. Таким образом, потери теплоты можно сопоставить с топографией исследуемой поверхности аналогично туннельному току или силам межатомного отталкивания в атомно-силовых микроскопах [14].

Различные сканирующие туннельные и атомно-силовые микроскопы и их разновидности позволяют не только заниматься фундаментальными исследованиями, но и решать прикладные задачи, поэтому производители этих приборов стараются в одном аппарате реализовать максимум возможных функций, что приводит к его удорожанию, но избавляет от необходимости иметь всю возможную линейку таких приборов.

9.5. МИКРОСКОПИЯ БЛИЗНЕГО ПОЛЯ

Зондовая микроскопия позволила идентифицировать различные виды полей, и, безусловно, исключительно заманчивым было создать подобный прибор, который смог бы на наноуровне изучать электромагнитные поля. Трудность, казавшаяся непреодолимой, состояла в необходимости обойти каким-либо образом законы дифракции и критерий Рэлея. И это удалось сделать. Основой для создания такого прибора явилась разработка нового перспективного раздела оптических исследований — оптики поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ). В определенных условиях такие волны распространяются вдоль границы раздела двух разнородных сред и обладают отличными от обычных (объемных) электромагнитных волн свойствами. Научный интерес к изучению ПЭВ оптического диапазона связан также с тем, что они могут эффективно возбуждаться светом на реальной поверхности и существенно влиять на разнообразные явления. Среди них рассеяние света адсорбированными на поверхности частицами, генерация второй гармоники при отражении лазерного излучения от металла, изменение поглощения, фотохимические реакции, а также физико-химические процессы, сопровождающие действие на по-

верхность интенсивного лазерного излучения, в первую очередь образование поверхностных периодических структур. Практический интерес к ПЭВ и другим поверхностным электромагнитным возбуждениям обусловлен новыми возможностями, открываемыми их использованием в оптической спектроскопии, нелинейной оптике, технологии, а в последнее время и в микроскопии сверхвысокого разрешения [15].

В случае создания иглы-зонда, которая могла бы подводить к исследуемому объекту электромагнитную световую волну, эта волна производила бы возбуждение в структурах объекта. В этом случае вводятся понятия ближнего и дальнего полей, доминирующих в ближней и дальней зоне. Переменное электромагнитное поле вне иглы представляет собой сложную суперпозицию полей электрических и магнитных мультиполей, самым сильным из них вблизи кончика иглы является переменное электрическое поле наведенного диполя. Поскольку оно спадает с расстоянием r от кончика иглы как $1/r^3$, молекулы, расположенные вдали от иглы (в дальней зоне) возбуждаются этим электрическим полем намного слабее, чем молекулы, расположенные вблизи иглы в так называемой ближней зоне, размер которой существенно меньше длины волны прошедшего через иглу света. Так как интенсивность флуоресценции молекулы пропорциональна вероятности ее возбуждения, а вероятность возбуждения наибольшая у молекул, которые расположены в ближней зоне, наибольший вклад в детектируемую флуоресценцию будут давать именно эти молекулы, а флуоресценция молекул, расположенных вне ближней зоны (в дальней зоне), потеряется в шумах.

Дальнее поле представляет собой свет, исходящий от иглы. Именно такое излучение формирует изображение в обычном микроскопе и фигурирует в качестве лучей в геометрической оптике. С помощью дальнего поля нельзя презойти дифракционный предел, ограничивающий разрешение обычного микроскопа. Увеличение разрешающей способности связано с существованием ближнего поля. В обычном микроскопе, в котором работают законы геометрической оптики, используется для формирования изображения свет, распространяющийся в пространстве от объекта, т. е. дальнее поле. Электрическое поле этого света невозможно локализовать в пространственной области, которая меньше длины волны фотона. В ближней зоне, т. е. в центре светового пятна, не только возрастает величина дальнего поля, но к нему прибавляется еще и ближнее поле, напряженность которого существенно больше напряженности дальнего поля в ближней зоне. Следовательно, молекулы в ближней зоне, которая по своей протяженности меньше длины волны излучения, поглощают электромагнитную энергию намного эффективнее, чем молекулы, находящиеся в дальней зоне. Интенсивность же флуоресценции молекулы, возбуждаемой светом, тем больше, чем больше поглощение. Поэтому при возбуждении молекул подложки через зонд детектор зафиксирует флуоресценцию молекул, находящихся только в ближней зоне, и не «увидит» слабую флуоресценцию молекул, находящихся в дальней зоне, хотя пятно света накрыло и те и другие. Поэтому разрешающая способность такой системы в десятки раз превосходит разрешающую способность обычных оптических микроскопов [16].

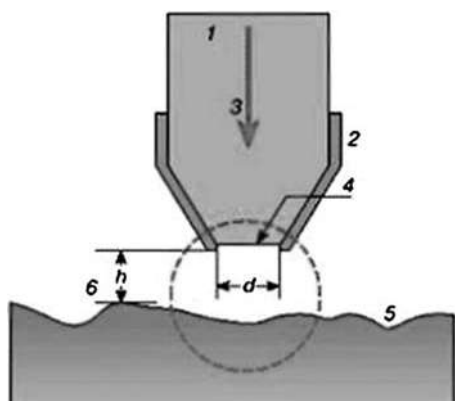


Рис. 9.20
Схема ближнепольного зонда:

1 — заостренное оптическое волокно; 2 — непрозрачный слой металла; 3 — проходящее через зонд излучение; 4 — выходная апертура зонда, $d \ll \lambda$; 5 — поверхность исследуемого образца; 6 — расстояние между исследуемой поверхностью и апертурой зонда, $h < \lambda$. Пунктирной линией очерчена область ближнепольного контакта [17].

Еще совсем недавно считалось, что предел возможному в оптике ставит фундаментальный рэлеевский критерий разрешения оптических приборов, заключающийся в том, что минимальный размер различимого объекта несколько меньше длины волны используемого света и принципиально ограничен дифракцией излучения. Однако в последнее время появилась и вызывает все больший интерес возможность изучения и формирования оптическими методами различных структур нанометровых размеров, которые во много раз меньше длины световой волны λ . Такая возможность возникла в связи с развитием ближнепольной оптики (БПО) — нового и чрезвычайно перспективного направления физической и прикладной оптики.

С физической точки зрения она основана на присутствии в дальней зоне излучения вполне идентифицируемых следов взаимодействия света с микрообъектом, находящимся в ближнем световом поле, которое локализовано на расстояниях, много меньших λ . В техническом смысле БПО сочетает элементы обычной оптики и сканирующей зондовой микроскопии. Отличительным элементом ближнепольных приборов является оптический зонд (рис. 9.20), обычно представляющий собой заостренное оптическое волокно, наружная поверхность которого, за исключением вершины конуса, покрыта непрозрачным слоем металла.

Часть светового потока, распространяющегося по волокну, проходит через выходное сечение зонда, как сквозь диафрагму в металлическом экране, и достигает образца, расположенного в ближнем поле источника. Если расстояние z до поверхности образца и радиус a диафрагмы удовлетворяют условию $a, z \ll \lambda$, то размер светового пятна на образце близок к размеру диафрагмы. При перемещении зонда вдоль образца возможна реализация разрешения, не ограниченного дифракцией, или сверхразрешения.

Подобная идея была предложена Сингхом (Е. Н. Syngh) еще в 1928 г., она немного опередила технические возможности своего времени и осталась практически незамеченной. Ее первое подтверждение было получено Эшем (Е. А. Ash) в опытах с микроволнами в 1972 г. В начале 1980-х гг. группа исследователей из Цюрихской лаборатории фирмы IBM во главе с Дитером Полем (D. W. Pohl) проникла внутрь дифракционного предела и продемонстрировала разрешение $\lambda/20$ на приборе, ра-

ботающем в видимом оптическом диапазоне и получившем название ближнепольного сканирующего оптического микроскопа (БСОМ). Чуть раньше в той же лаборатории был создан первый сканирующий туннельный микроскоп, принесший ей всемирную известность.

В отличие от туннельного и атомно-силового микроскопов, сразу завоевавших признание, БСОМ некоторое время оставался в тени. Уникальные возможности БСОМ были убедительно продемонстрированы лишь в начале 90-х годов, когда удалось решить две важные технические проблемы: существенно повысить энергетическую эффективность зондов и обеспечить надежный контроль расстояния между острием и образцом. В последние годы в десятках лабораторий успешно ведутся работы по использованию БСОМ при решении широкого круга задач физики поверхности, биологии, техники записи и считывания информации и др. С 1993 г. в США ведется промышленный выпуск приборов БПО.

К настоящему времени создано около 20 типов БСОМ, различающихся особенностями оптической схемы и функциональным назначением зонда. В зависимости от наличия или отсутствия диафрагмы на конце зонда их можно разбить на две основные группы: апертурные и безапертурные. Принцип действия апертурных БСОМ, составляющих преобладающее большинство современных приборов, заключается в том, что луч лазера (обычно гелий-неонового или аргонового) через согласующий элемент попадает в заостренное металлизированное волокно и на выходе сужается до размеров диафрагмы.

Взаимное перемещение острия и образца в трех измерениях x , y , z осуществляется с помощью пьезодвижителей. Прошедшие через образец или отраженные и рассеянные фотоны улавливаются одним из микрообъективов и направляются в регистрирующий прибор, обычно фотоумножитель. Такой микрообъектив, как правило, входит в схему обыкновенного оптического микроскопа, что позволяет осуществить выбор исследуемого участка и его привязку к более широкому полю. Широко распространены приборы, работающие в режиме сбора фотонов (*collection mode*), когда зонд переносит фотоны от образца, освещенного, например, через микрообъектив, к детектору. В комбинированном режиме (освещение/сбор) зонд выполняет одновременно обе функции. Блок-схема БСОМ представлена на рис. 9.21 [18].

Чтобы установить острие на нужной высоте над образцом, во всех сканирующих зондовых микроскопах используют зависимость величины I регистрируемого сигнала от z . В большинстве типов БСОМ зависимость $I(z)$ неоднозначна, поскольку наряду с ближнепольным сигналом I_1 регистрируется также периодически изменяющийся с z сигнал I_2 , вызванный интерференцией падающей и переотраженных волн в системе зонд–образец. Это затрудняет или делает полностью невозможным надежный контроль z по величине $I = I_1 + I_2$ при сближении острия с образцом. Лучшим решением проблемы является введение в БСОМ вспомогательных узлов, позволяющих им осуществлять также функции сканирующего туннельного или атомно-силового микроскопа, в которых определение z не вызывает существенных трудностей.

В таких комбинированных приборах запись изображения осуществляется одновременно по двум каналам, один из которых воспроизводит рельеф

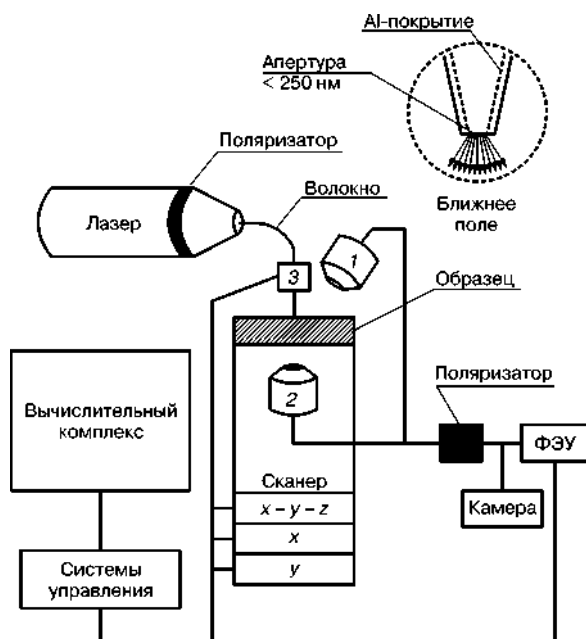


Рис. 9.21
Блок-схема БСМ

1 — микрообъектив, работающий в отраженном свете; 2 — микрообъектив, работающий в проходящем свете; 3 — шаговый двигатель для перемещения зонда.

поверхности, а другой — локальное распределение показателя преломления в тончайшем приповерхностном слое. Возможность различения оптического и топографического контрастов существенно упрощает интерпретацию изображения. Наибольшее распространение получил метод контроля z , основанный на изменении тангенциальной составляющей силы физического взаимодействия острия с образцом (*shear force*).

Основной характеристикой БСМ является пространственное разрешение, которое в сильной степени зависит от условий освещения или, в более общем случае, от наблюдения образца, структуры его поверхности и микрогеометрии зонда. Известно, что функция импульсного отклика дифракционно-ограниченной оптической системы описывается распределением Эри. Полуширина главного максимума распределения соответствует разрешению по Рэлю: $\Delta x = 0,61\lambda / \sin\varphi$, где φ — апертурный угол. В пределе при $\varphi \rightarrow \pi/2$ $\Delta x \rightarrow \Delta x_{\min} = 0,61\lambda$. При прохождении света через малую диафрагму из-за рассеяния и геометрических ограничений происходит искажение и расширение Δf спектра переносимых пространственных частот, которое также описывается распределением Эри $\Delta f = 0,61/\alpha$. В результате при $\alpha \rightarrow 0$ волновое поле непосредственно за диафрагмой содержит сколь угодно большие пространственные частоты и, как следствие этого, $\Delta x_{\min} \rightarrow 0$.

В реальной ситуации из-за конечной проницаемости металлического экрана (покрытия) минимальный эффективный радиус диафрагмы определяется

глубиной проникновения света в металл или толщиной δ скин-слоя. С учетом этого ожидаемое предельное разрешение, например для зонда с алюминиевым покрытием в видимом диапазоне спектра, составляет $\Delta x_{\min} = 2\delta = 13$ нм, что соответствует лучшим экспериментальным результатам. Отсутствие физических ограничений размера вершины зонда в безапертурных БСОМ позволяет реализовать в них разрешение лучше 1 нм.

Критерий Рэлея является одной из иллюстраций принципа неопределенности Гейзенберга, согласно которому любая попытка повысить степень локализации или точность определения положения Δx источника света приводит к возрастанию неопределенности Δp_x сопряженного импульса фотонов. При рассеянии фотонов в максимальном диапазоне углов $-\pi/2 \leq \varphi \leq \pi/2$

$$\Delta p_x = \hbar \Delta k_x = 4\pi\hbar/\lambda, \quad (9.4)$$

где \hbar — постоянная Планка; k_x — x -компонента волнового вектора k и $\Delta x \geq \lambda/2$.

Возможность реализации разрешения $\Delta x = \lambda/2$, казалось бы, противоречит одному из основных физических принципов. Следует, однако, иметь в виду, что соотношение неопределенности в самом общем виде относится к положению частицы в импульсно-координатном пространстве. Поэтому, ограничивая одну из компонент волнового вектора, оно позволяет варьировать другие. Можно принять, например, $k_y = 0$, $k_z = -ig$, где g — вещественное положительное число. Тогда

$$k_z = (k^2 - k_y^2)^{1/2} = (k^2 + g^2)^{1/2} > k. \quad (9.5)$$

При $g \rightarrow \infty$ область допустимых значений k_x неограниченно растет, а Δx может быть сколь угодно малым. Мнимым k_z соответствуют затухающие волны. Следовательно, при реализации субволнового разрешения антенна-зонд должна располагаться в пределах затухающего поля вблизи поверхности образца, т. е. заведомо при $z \leq \lambda$.

Теперь мы можем уточнить понятие ближнего поля, ассоциируя его с областью существования затухающих и, следовательно, нерадикационных волн, амплитуда которых меняется с расстоянием z от границы раздела сред или малого рассеивающего объекта по закону $E(z) = E(0)\exp(-gz)$, где $g > 0$. Величина g^{-1} характеризует глубину проникновения затухающей волны и по порядку соизмерима с размерами субволнового рассеивателя. В частности, для диафрагмы радиуса a в тонком проводящем экране $g^{-1} = 2a$. Для поверхности со сложным рельефом величина g^{-1} определяется суммарным вкладом компонент спектра пространственных частот, причем m -я компонента с периодом $d_m \ll \lambda$ обнаружима на расстоянии $z \leq \gamma_m^{-1} \approx d_m/(2\pi)$. (В режиме сбора фотонов точность воспроизведения профиля поверхности возрастает с увеличением числа m компонент затухающего поля, участвующих в образовании изображения, а значит, с уменьшением z .) В дальнем поле при $z \geq \lambda$ присутствуют лишь распространяющиеся волны, к которым применимы законы и ограничения обычной оптики. Естественно, что они также вносят вклад в результирующее поле в ближней волновой зоне. Структуру ближнего поля могут определять также и различного рода поверхностные резонансные электромагнитные моды, возбуждаемые светом вблизи выходного сечения зонда.

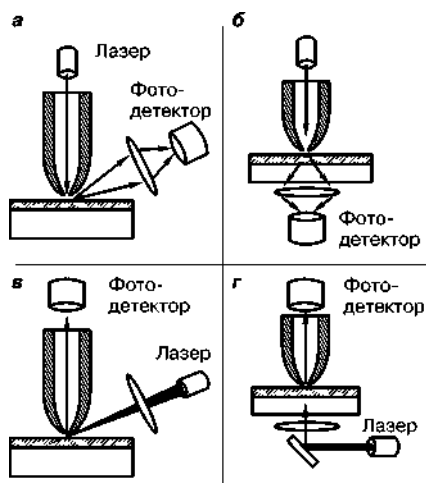


Рис. 9.22
Основные конфигурации БСОМ

Возможность улучшения на порядок и более локальности оптических методов исследования поверхности весьма существенна при решении широкого круга научных и прикладных задач. Анализируя взаимодействие света с неоднородной поверхностью методами обычной оптики, приходится усреднять влияние многих дефектов, находящихся в пределах облучаемого участка. Применение БСОМ облегчает исследование отдельных неоднородностей нанометрового размера. Первым подтверждением этой особенности стало обнаружение одночастичных плазмонов, возбуждаемых светом в металлизированных латексных сферах.

Методы БПО интересны для нанoeлектроники, где они позволяют исследовать поверхность и топологию элементов с высокой локальностью. Вместе с тем можно оказывать на поверхность и тонкий слой «силовое» воздействие (в частности, модифицировать их структуру), если ближнее поле характеризуется высокой напряженностью. Это направление применений БПО, называемое нанооптикой, также интенсивно развивается. Примером может служить нанесение с помощью БСОМ различных рисунков, характерный размер элементов которых составляет 50–70 нм.

Практическое использование получили несколько конструктивных схем ближнепольного оптического микроскопа. Основные конфигурации БСОМ показаны схематично на рис. 9.22. Наиболее часто реализуется схема, в которой излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконно-оптического зонда, что позволяет получить максимальную мощность излучения в

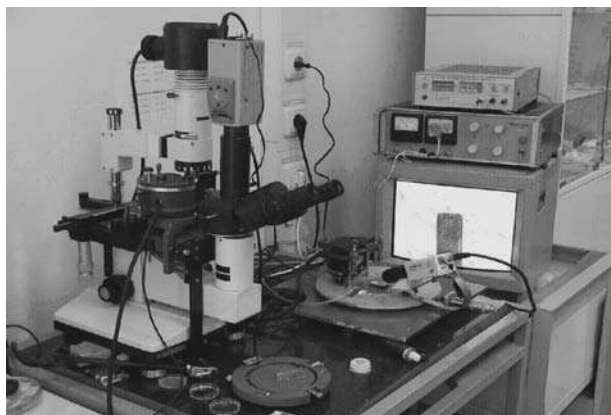


Рис. 9.23
Современный БСОМ «Аврора»

области субволнового отверстия и проводить исследование образцов как на отражение (рис. 9.22а), так и на просвет (рис. 9.22б). Для увеличения чувствительности прибора излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Данная конфигурация БСОМ широко используется в экспериментах по ближнепольной оптической литографии. В экспериментах, когда требуются высокие уровни оптической накачки (при исследовании локальных нелинейных свойств образцов), реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда (рис. 9.22в, г) [19].

Современный БСОМ представляет собой довольно сложное устройство (рис. 9.23), требующее для грамотной эксплуатации высококвалифицированного персонала [20]. Исследования, проводимые с помощью БСОМ, уже привели к некоторым экспериментально обнаруженным неоднозначно трактуемым фактам. Так, в работе [21] установлено, что при облучении электромагнитным излучением наностолбика, показанного на рис. 9.24, структура электромагнитного поля представляет собой спираль, как это показано на рис. 9.25. До сих пор этот экспериментальный факт не имеет исчерпывающего объяснения.

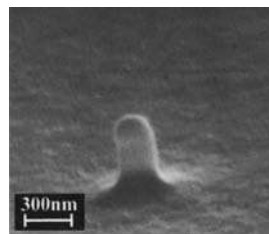


Рис. 9.24
Наностолбик

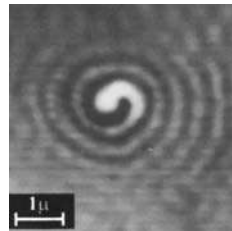


Рис. 9.25
Структура поля
наностолбика

9.6. КОНФОКАЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ

В данном разделе мы рассмотрим исследовательский метод, хотя и не являющийся чисто зондовым, но по сути дела примыкающий ко всем зондовым по смыслу и подтверждающий, что природа и научный прогресс развиваются по спирали. Оптическая микроскопия во время повального торжества зондовых методов тоже не стояла на месте, а использовала все достижения как техники и технологии, так и информационных и компьютерных технологий. Это привело к значительному усовершенствованию имеющейся аппаратуры и методик ее использования, что, в свою очередь, привело к появлению новых методов и, в частности, конфокальной микроскопии.

Конфокальный (софокусный) микроскоп отличается от классического оптического микроскопа тем, что в каждый момент времени регистрируется изображение одной точки объекта, а полноценное изображение строится путем сканирования (движения образца или перестройки оптической системы). Таким образом, в своеобразной форме реализуется принцип как растровой электронной микроскопии, так и зондовой микроскопии (свет, проходящий через микродиафрагму, можно трактовать, как особый вид зонда), что позволяет сколь угодно долго регистрировать и обрабатывать сигнал с каждой отдельно взятой точки, без влияния света от соседних. Первый патент на конфокальный микроскоп был

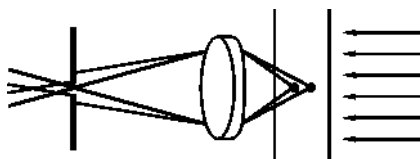


Рис. 9.26
Ход лучей в конфокальном
микроскопе

получен Марвином Мински в 1957 г., до появления зондовой микроскопии, но путь от патента до промышленного прибора иногда длиннее человеческой жизни.

В классическом микроскопе в фотоприемное устройство попадает свет из различных точек образца. В конфокальном микроскопе для того чтобы регистриро-

вать свет только от одной точки после объективной линзы располагается диафрагма малого размера таким образом, что свет, испускаемый анализируемой точкой, проходит через диафрагму и будет зарегистрирован, а свет от остальных точек в основном задерживается диафрагмой, как это показано на рис. 9.26. Вторая особенность состоит в том, что источник света не создает равномерную освещенность поля зрения, а фокусирует свет в анализируемую точку. Это может достигаться расположением второй фокусирующей системы за образцом, но при этом требуется, чтобы образец был прозрачным. Кроме того, объективные линзы сравнительно дорогие, поэтому использование второй фокусирующей системы для подсветки мало предпочтительно. Альтернативой является использование светоделительной пластинки — так, чтобы и падающий, и отраженный свет фокусировались одним объективом. Такая схема к тому же облегчает юстировку.

Качественно и на интуитивном уровне понятно, что применение конфокальной схемы должно приводить к увеличению контрастности изображения, за счет того, что «паразитный» свет от точек соседних с анализируемой перестает попадать в детектор. Платой за увеличение контрастности будет необходимость применения достаточно сложных схем сканирования либо за счет прецизионного передвижения образца, либо путем передвижения самого светового пучка. В конфокальном микроскопе изображение увидеть или охватить сразу глазом, как в обычной оптике, невозможно. Изображение получается только на экране компьютера. Область фокусировки в конфокальном микроскопе в 10 раз меньше, чем в обычном микроскопе, за счет того что диафрагма на приемнике имеет очень маленький рабочий размер, а разрешение лишь в 1,4 раза лучше, чем в обычном оптическом.

Однако основным достоинством конфокального микроскопа является не увеличение разрешения в смысле критерия Рэля, а существенное увеличение контрастности. В частности, для обычной PSF (функция размытия точки) в фокальной плоскости отношение амплитуды в первом боковом максимуме к амплитуде в центре составляет 2%, а для случая конфокального микроскопа это отношение будет 0,04%. Из этого следует, что тусклый объект с интенсивностью, к примеру, в 200 раз меньшей, чем у яркого, в обычный микроскоп обнаружить невозможно, хотя расстояние между объектами может быть существенно больше того, что предписано критерием Рэля. В то же время в конфокальном микроскопе такой объект должен хорошо регистрироваться.

Важным параметром является размер диафрагм в фокальной плоскости облучающей и собирающей линз. Изображение диафрагмы в плоскости объекта определяет, свет из каких областей регистрируется фотодетектором. Оче-

видно, однако, что уменьшение размера диафрагмы приводит к уменьшению количества проходящего света, увеличивает уровень шума и, в конечном итоге, может свести на нет все достигнутые преимущества по контрастности. Таким образом, стоит вопрос об оптимальном выборе размера диафрагмы и разумном компромиссе.

Диафрагма с отверстием меньше размера пятна Эйри просто приводит к потере интенсивности и никак не влияет на разрешение. Диафрагма размером в одно пятно Эйри позволяет по максимуму использовать разрешающую способность объективной линзы. Однако размер диафрагмы примерно в 3–5 раза больше пятна Эйри представляется наиболее подходящим компромиссом. Следует понимать, что обсуждаемый здесь размер имеет смысл размера изображения в плоскости объекта, а поэтому реальный размер отверстия в диафрагме зависит от увеличения линзы. В частности, при использовании 100-кратной линзы диафрагма с отверстием 1 мм будет спроецирована в плоскость объекта в круг радиусом 10 мкм.

Развитием идеи конфокальной микроскопии явилась разработка лазерного конфокального сканирующего микроскопа, что было вызвано потребностью в более чувствительных и метрологически строгих методах анализа формы и пространственной структуры наблюдаемых объектов. В современных приборах в качестве источников света широко используются лазеры, обладающие высокой интенсивностью и монохроматичностью излучения, а для управления всей системой, формирования и хранения изображений, обработки результатов применяются компьютеры. Поэтому сейчас такие приборы называют лазерными сканирующими конфокальными микроскопами (ЛКСМ). Оптическая схема ЛКСМ в люминесцентном варианте приведена на рис. 9.27 [22]. Структурная схема ЛКСМ с основными функциональными связями показана на рис. 9.28.

Основной особенностью ЛКСМ является возможность послойного изображения исследуемого объекта с высоким разрешением и низким уровнем шумов. Достигается это путем пошагового сканирования объекта сфокусированным пучком света от когерентного источника или столиком с использованием специальных флуоресцентных зондов и специальных методов ограничения световых потоков.

Использование в ЛКСМ точечной диафрагмы, размеры которой согласованы с увеличением микроскопа и длиной волны, дает возможность повысить разрешение немногим более чем на 10%. Очевидно, что разрешение ЛКСМ и, соответственно, возможности анализа тонких структур могут превышать аналогичные возможности обычного микроскопа не более чем на 40% в условиях сканирования препарата тонким лучом. Разрешающая способность ЛКСМ зависит от способа микроскопирования и освещения. Следует отметить также, что разрешение ЛКСМ определяется как оптической системой, так и электронным трактом обработки информации. Поэтому в конструкции ЛКСМ, его схемах должны быть согласованы такие параметры, как разрешение оптической системы, шаг сканирования, характеристики детектора, а также выбраны оптимальные алгоритмы обработки и соответствующее программное обеспечение.

В общем случае глубина резкости ЛКСМ зависит от апертуры, длины волны, когерентности источников света и размеров игольчатой диафрагмы.

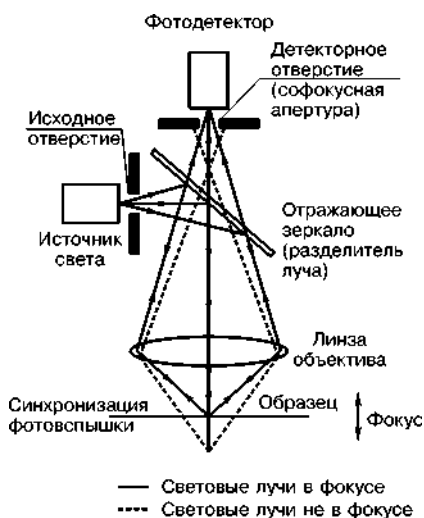


Рис. 9.27
Оптическая схема ЛКСМ

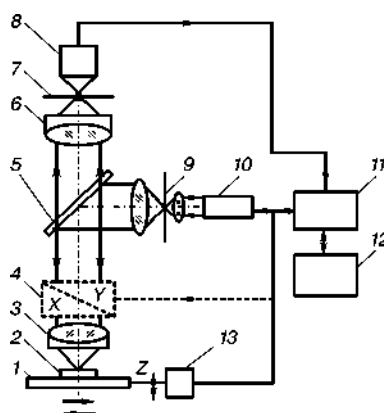


Рис. 9.28
Структурная схема ЛКСМ

1 — сканирующий столик; 2 — исследуемый образец; 3, 6 — объективы; 4 — сканирующее устройство; 5 — светоделительная пластина; 7, 9 — игольчатые диафрагмы; 8 — приемник излучения; 10 — лазер; 11 — блок управления; 12 — компьютер; 13 — привод для сканирования по оси Z.

Игольчатая диафрагма (ИД) является основным элементом конструкции, отличающим ЛКСМ от других типов микроскопов. Игольчатые диафрагмы предназначены для создания условий максимальной или полной фильтрации света, попадающего в плоскость формирования изображения от точек, не совпадающих с фокальной плоскостью или находящихся рядом с анализируемым элементом объекта в фокальной плоскости.

Выбор оптимального диаметра игольчатой диафрагмы важен для получения требуемых характеристик прибора. Соотношения для оценки латерального разрешения и глубины резкости ЛКСМ получаются в предположении, что игольчатая диафрагма имеет малое отверстие, являясь светящейся точкой. Реально размер игольчатой диафрагмы конечен, и от него зависят поперечное разрешение прибора, яркость освещенных элементов препарата, смещенных относительно фокальной плоскости по оси Z, и глубина резкости. При малых размерах диаметра игольчатой диафрагмы световой поток становится малым, что уменьшает отношение сигнал/шум и снижает контрастность. При больших диаметрах эффективность игольчатой диафрагмы снижается за счет уменьшения апертуры.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Каков принцип действия автоионного микроскопа?
2. Каков принцип действия сканирующего туннельного микроскопа?
3. Какое физическое явление используется в сканирующем туннельном микроскопе?
4. Что такое кантилевер?
5. Какой физический эффект используется при перемещении иглы сканирующего туннельного микроскопа?

6. Как зависит туннельный ток в СТМ от расстояния между зондом и образцом?
7. Каков принцип действия атомно-силового микроскопа?
8. На каком постулате квантовой механики основана работа АСМ?
9. Какие физические эффекты и законы обуславливают работу АСМ?
10. В чем физическая сущность метода ближнепольной микроскопии?
11. Что такое критерий Рэлея?
12. В чем физическая сущность метода конфокальной микроскопии?
13. В чем физическая сущность метода конфокальной лазерной микроскопии?
14. От чего зависит глубина резкости в конфокальном лазерном микроскопе?

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. <http://atom-scale.itep.ru/science/equipment/aim.html>.
2. <http://dic.academic.ru/dic.nsf/bse/>
3. Ксенофонов, В. А. Низкополевая ионная микроскопия / В. А. Ксенофонов, Е. В. Саданов // Журнал технической физики. — 2009. — Т. 79. — Вып. 4. — С. 136–141.
4. http://www.nanoworld.org/english/museum_2.html.
5. Young, R. Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region / R. Young, J. Ward, F. Scire // Phys. Rev. Lett. — 1971. — V. 27. — P. 922–924.
6. <http://www.ntmdt.ru/spm-principles/view/stm-techniques>.
7. Рамбиди, Н. Г. Нанотехнологии и молекулярные компьютеры. — М. : Физматлит, 2007. — 256 с.
8. <http://www.popmech.ru/article/711-tunnel-v-nanomir>.
9. Гиваргизов, Е. И. Кристаллические висеры и наноострия // Природа. — 2003. — № 11.
10. Тишин, А. М. Магнитно-силовая микроскопия / А. М. Тишин, И. В. Явинский. — <http://www.nanoscopy.org/tutorial/MAFM/magnit.pdf>.
11. http://www.ci.ru/inform23_06/bezop.htm.
12. <http://www.abercade.ru/research/analysis/938.html>.
13. Баран, Л. В. Исследование локальных электрических свойств пленок титан-фуллерит методом электросиловой // VIII межд. семинар Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии, 2008. — С. 85–90.
14. Балабанов, В. И. Нанотехнологии. Наука будущего. — М. : Изд-во Эксмо, 2009. — 256 с.
15. Либенсон, М. Н. Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона // СОЖ. — 1996. — № 10. — С. 92–98.
16. Осадько, И. С. Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц // УФН. — 2010. — № 1. — С. 83–87.
17. Либенсон, М. Н. Преодоление дифракционного предела в оптике // СОЖ. — 2000. — № 3. — С. 99–104.
18. Либенсон, М. Н. Преодоление дифракционного предела в оптике. — <http://nature.web.ru/db/msg.html?mid>.
19. <http://olymp.ifmo.ru/nanotexnologii/uchebnyj-material/metody-nanodiagnostiki/>
20. <http://spm.unn.ru/equipment/equipmentru.htm>.
21. Bashevoy, M. V. Intensity and polarization SNOM investigation of electromagnetic field spatial distribution in vicinity of nanostructures / M. V. Bashevoy, A. A. Ezhov, S. A. Magnitskiy [et al].
22. Штейн, Г. И. Руководство по конфокальной микроскопии. — СПб. : ИНЦ РАН, 2007. — 77 с. — http://now.ifmo.ru/publications/stein1/stein1_2007.pdf.
23. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. — М. : Техносфера, 2004. — 144 с.
24. Драгунов, В. П. Основы нанoeлектроники : учеб. пособие / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. — Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2000.
25. Рыбалкина, М. Нанотехнологии для всех. — М. : NNN. — 2005. — 433 с.

26. Марголин, В. И. Основы нанотехнологии. Электронная литография и ионная имплантация : учеб. пособие / В. И. Марголин, В. А. Тупик. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2000. — 56 с.
27. Головин, Ю. И. Магнитопластичность твердых тел. — М. : Изд-во Машиностроение 1, 2003. — 108 с.
28. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнологию : учеб. пособие. — М. : Изд-во Машиностроение 1, 2003. — 112 с.
29. Головин, Ю. И. Введение в нанотехнику. — М. : Машиностроение, 2007. — 496 с.
30. Иванова, В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. — М. : Сайнс-Пресс, 2005. — 208 с.
31. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю. А. Чаплыгина. — М. : Техносфера, 2005. — 448 с.
32. Воронов, В. К. Современная физика : учеб. пособие / В. К. Воронов, А. В. Подоплелов. — М. : КомКнига, 2005. — 512 с.
33. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам : сб. статей / под ред. д. т. н., проф. П. П. Мальцева. — М. : Техносфера, 2005. — 592 с.
34. Тезисы докладов XXI российской конференции по электронной микроскопии ЭМ-2006, 5–10 июня 2006. — Черногловка : Изд-во Богородский печатник, 2006. — 292 с.
35. Спенс, Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения : пер. с англ. / под ред. В. Н. Рожанского. — М. : Наука, 1986. — 320 с.
36. Неволин, В. К. Зондовые нанотехнологии в электронике. — М. : Техносфера, 2006. — 152 с.
37. Тушинский, Л. И. Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов, А. О. Токарев [и др.] — М. : Мир, 2004. — 384 с.
38. Нанотехнологии. Азбука для всех / под ред. Ю. Д. Третьякова. — 2-е изд. — М. : Физматлит, 2009. — 368 с.
39. Гречихин, Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. — Минск : УП Технопринт, 2004. — 399 с.
40. Суздалев, И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М. : КомКнига, 2006. — 592 с.
41. Самойлович, М. И. Наноматериалы : монография на основе расширенных пленарных докладов XII Международной конференции «Высокие технологии в промышленности России» / М. И. Самойлович, А. Ф. Белянин. — М. : Изд-во ОАО ЦНИТИ Техномаш, 2006. — 400 с.
42. Елисеев, Д. А. Функциональные наноматериалы / Д. А. Елисеев, А. В. Лукашин / под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Физматлит, 2010. — 456 с.
43. Третьяков, Ю. Д. Богатство наномира. Фоторепортаж из глубин вещества. — 2009. — 176 с.

В данной главе мы рассмотрим перспективы нанотехнологии в промышленности, фундаментальной науке, биологии и медицине, краеугольные камни, являющиеся основанием для этих перспектив, реальные и вымышленные опасности, которые нанотехнологии могут принести в наш мир.

10.1. АВТОЭМИССИОННАЯ ВАКУУМНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Ламповая вакуумная электроника в свое время ушла со сцены, поскольку полностью проигрывала своему конкуренту — твердотельной электронике, с точки зрения габаритов и всего с этим связанного (рассеиваемая мощность, надежность, энергопотребление и пр.). Но с точки зрения чистоты обработки сигнала, минимизации шумов она ушла непобежденной. Использование только одного вида носителей заряда — электронов, протекание процессов в вакууме (минимизация рассеяния информационных потоков) шансов твердотельной электронике не оставляли. Попытки вернуть вакуумную электронику были, но до эры нанотехнологии они особого успеха не имели, поэтому начало формироваться научное направление «вакуумная микроэлектроника».

Как попытались сформулировать это понятие А. Броди и К. Спиндт, одни из первопроходцев, понятие «вакуумная микроэлектроника» используется для описания приборов или компонентов, имеющих микронные геометрические размеры (с нанометрическими допусками на эти размеры), принцип действия которых основан на движении свободных электронов в вакууме согласно законам классической физики.

Выделяются три ключевых аспекта вакуумной микроэлектроники: 1) необходимо «вырвать» электроны из металла (или полупроводника), в котором они находятся, и инжектировать их в вакуум в достаточном количестве и с малым разбросом по энергиям для последующего использования в конструи-

руемом приборе; 2) необходимо изготовить структуры нужных размеров и допусков, включая нанесение тонких слоев материалов с такими физическими свойствами, какие пригодны для приборов; 3) необходимо разработать прибор так, чтобы он был устойчив по отношению к нежелательным разрядам в вакууме и к изменениям окружающей среды. Это трудно назвать определением, скорее это круг вопросов, которыми должна бы заниматься новая наука. Вакуумная микроэлектроника действительно нова и молода. По-видимому, официальной датой ее рождения следует считать 1988 г., когда в Вильямсбурге (США) состоялась I Международная конференция по вакуумной микроэлектронике. Начиная с того времени число публикаций в области вакуумной микроэлектроники растет экспоненциально, а может быть, и быстрее — по законам взрывной неустойчивости.

С 1988 г. международные конференции проходят каждый год в разных странах мира. «Назад в будущее» — под таким символическим девизом прошла первая конференция в Вильямсбурге. По сути, этот девиз сохранился и на последующих конференциях, хотя восторженность уступила место сдержанному оптимизму. Организаторы конференций подчеркивают, что, по их мнению, открылась новая эра миниатюрных вакуумных электронных приборов и вакуумных интегральных схем с автоэлектронной эмиссией (в некоторых случаях речь идет и о микровакуумных приборах и интегральных схемах на основе термоэлектронных катодов). Эти новые приборы обладают сверхвысоким быстродействием (субпикосекундным), высокой устойчивостью к радиации, слабой чувствительностью к температуре и весьма большим коэффициентом полезного действия (КПД). Приборы вакуумной микроэлектроники могут быть использованы как усилители и генераторы миллиметрового диапазона длин волн, в системах непосредственного телевизионного вещания со спутников с использованием тридцатисантиметровых антенн и менее, в радиолокационных станциях, телефонных системах сотовой связи и т. д. Особо перспективным представляется использование этих приборов для создания нового поколения сверхбыстрых компьютеров. В этом случае элемент памяти может быть создан из двух ламп по системе триггера. При плотной упаковке на 1 см^2 площади можно разместить около 10^6 элементов памяти, для которых мощность рассеяния составляет 20 Вт/см^2 , так что в качестве основной здесь выступает проблема теплоотвода. В 1988 г. на 1 см^2 размещали 104 микротриодов, так что мощность рассеяния составляла уже 2 Вт [1].

Можно сформулировать, что термин «вакуумная микроэлектроника» используется для описания приборов и компонентов с микронными и нанометровыми размерами, в которых движение электронов происходит без столкновений, т. е. в баллистическом режиме от электрода к электроду без потери энергии. Таким образом, рабочая среда полностью уподобляется сверхвысокому вакууму, хотя таковым, разумеется, не является.

В настоящее время основой вакуумной микроэлектроники являются приборы, работающие на принципе автоэлектронной эмиссии (АЭ) — процесса эмиссии электронов с поверхности твердого тела под воздействием сильной напряженности поля $E > 5 \cdot 10^7 \text{ В/см}$. Основным преимуществом автоэлектронной эмиссии и катодов на ее основе являются безынерционность и стабильность работы при воздействии термо- и радиационных нагрузок. Попытки создать автоэлектронные катоды (АЭК) делались давно, начиная с 1960-х гг. В начале 1970-х гг. Спиндтом и его сотрудниками была разработана технология изготовления матричного автоэмиссионного катода и проведено всестороннее

исследование его свойств (первое сообщение о катоде Спиндта относится к 1973 г., подробная статья вышла в 1976 г.). Однако преодолеть влияние факторов, ответственных за нестабильность процесса АЭ (изменение геометрических параметров эмиттирующей поверхности под воздействием ионной бомбардировки катода; перестройка поверхности катода за счет миграции по поверхности отдельных атомов и кластеров; изменение работы выхода поверхности АЭК за счет адсорбции активных газов остаточной атмосферы), не удавалось.

Ионная бомбардировка действует во время работы АЭК тем сильнее, чем больше ток и хуже вакуум. Возникновение ионов в автоэлектронном приборе связано, в основном, с ударной ионизацией эмиттированными электронами остаточных газов, что возможно лишь при условии превышения энергией электрона порога ионизации молекулы газа. Поскольку энергия электрона определяется анодным напряжением, ионная бомбардировка будет отсутствовать при рабочих напряжениях, меньших минимального значения потенциала ионизации газов в рабочем объеме. Грубо говоря, при значениях, меньших 10 В.

Максимальная величина давления в рабочем объеме прибора будет связана с баллистическим движением электронов в рабочем пространстве, при этом, естественно, необходимо, чтобы характерный размер прибора был меньше длины свободного пробега электрона. При комнатной температуре и давлении 1 атм длина свободного пробега электрона в воздухе составляет 0,4 мкм, в гелии 1 мкм. Поэтому снижение рабочих напряжений позволит расширить диапазон рабочих давлений газов до атмосферного и выше. Отсутствие ионного распыления позволит управлять состоянием поверхности АЭК и даст возможность создать оптимальную конфигурацию и микрошероховатость поверхности АЭК.

Использование АЭК с малой работой выхода электронов дает весомые преимущества в соответствии с вышеперечисленными соображениями. Работу выхода можно уменьшить, нанеся на поверхность катода пленку щелочного или щелочноземельного металла, но характеристика работы такого катода нестабильна в результате десорбции с поверхности АЭК атомов электроноположительных металлов. Это, в свою очередь, можно предотвратить, покрыв катод туннельно тонким слоем диэлектрика толщиной примерно 20–30 Å. При этом адсорбированные газы, находясь на поверхности диэлектрика, не влияют на стехиометрию границы раздела эмиттер–диэлектрик (поэтому работа выхода АЭК остается неизменной длительное время), а электроны, вышедшие с поверхности эмиттера, туннелируют сквозь диэлектрический слой в вакуум.

Использование туннельного слоя диэлектрика устраняет и обострение эмиттирующей поверхности рабочего торца вследствие поверхностной миграции частиц в электрическом поле.

Надежность катодов с подобными покрытиями зависит от устойчивости слоев по отношению к объемным электромеханическим силам, которые можно выразить как $F = E^2/8\pi$, где E — напряженность поля, F — механическая нагрузка.

Поскольку прочностные характеристики большинства диэлектриков оставляют желать лучшего, их подбор вырастает в серьезную проблему.

Как и следовало ожидать, абстрагироваться от представлений твердотельной электроники на первых порах не удалось, и первые образчики новой революционной технологии проектировались именно так. Создание низковольтных приборов с АЭК по такой технологии невозможно без решения проблемы получения самосовмещенных субмикронных зазоров между электродами. Сложность их создания заключается в специфике их конструкции: необходимо создать прецизионный зазор между разнотолщинными электродами, изготовленными из разных материалов. Современными методами фото-, рентгено-, электроно- и ионолитографии подобная проблема уже не решается. Для создания стабильных и воспроизводимых субмикронных зазоров используется метод, заключающийся в создании буферного слоя 3 на подложке 4 между рабочими пленками 1 и 2, с последующим его удалением, как это проиллюстрировано на рис. 10.1. Подобный метод позволяет получить хорошо воспроизводимые самосовмещенные зазоры между рабочими пленками менее 0,05 мкм как в однослойных, так и в многослойных структурах на любой площади.

Далее все встало на свои места и конструкции АЭК стали напоминать конструкции электронных ламп, подтверждая теорию о развитии по спирали. Кон-

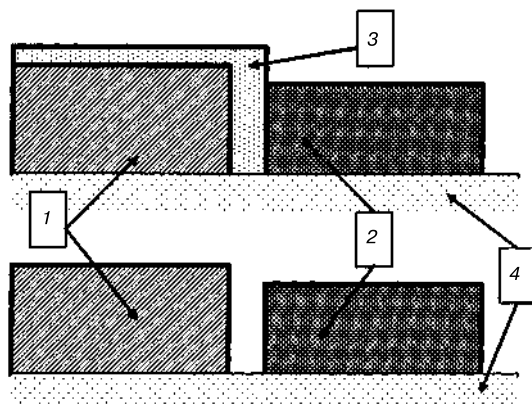


Рис. 10.1
Создание самосовмещенных зазоров

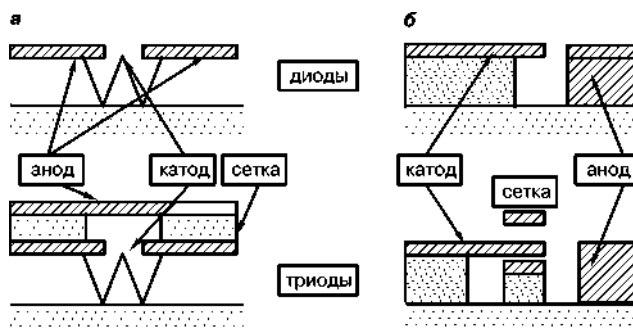


Рис. 10.2
Принципиальная схема диодов и триодов с АЭК

струкция микроприборов на основе АЭК во многом определяется степенью проработки технологии. На данный момент осуществлены две возможности — компланарная и планарная конструкции диода и триода, как это показано на рис. 10.2.

Компланарная конструкция, представленная на рис. 10.2а, известная нам уже как катод Спиндта, представляет собой вертикальный по отношению к подложке острый АЭК, разделенный зазором управляющий пленочный электрод и анод, расположенные параллельно подложке. Впервые подобная конструкция была предложена В. В. Чесноковым в 1968 г.

Наиболее полной характеристикой стабильности тока АЭК является отношение средней величины флуктуации тока Δi к среднему значению тока i . Для катодной ячейки с навесным анодом, расположенным от вершины кремниевых пленочных АЭК на расстоянии 0,6 мкм, при рабочем напряжении 15 В эта величина не зависит от давления воздуха и составляет менее 0,01, однако при рабочем напряжении 17 В независимость продолжается до давления воздуха $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Это отношение составляет 0,01 и не меняется, а при давлении 1 атм. резко увеличивается до 0,1. Временная зависимость тока АЭК при атмосферном давлении в катодной ячейке с пленочным АЭК высотой 1 мкм и толщиной 0,1 мкм показала, что величина форм-фактора до начала испытаний и по прошествии 10 000 часов оставалась неизменной, а абсолютные значения тока изменились на 5%.

Дальнейшее развитие эти идеи получили в матричных автоэлектронных катодах (МАЭК), которые представляют собой многослойную структуру. Площадь таких автокатодов в принципе может быть любой, так как матрица набирается из множества отдельных автоэмиссионных ячеек, реальная же их площадь ограничивается как степенью совершенства материала, так и уровнем проработки отдельных технологических операций. Величина отбираемого тока определяется площадью МАЭК, плотностью расположения ячеек и величиной тока с единичного острия. Ток с единичного катода определяется его геометрическими параметрами, и величина тока очень критична к изменению геометрических размеров острия, диаметру отверстия управляющего электрода и в меньшей мере зависит от расположения острия по отношению к управляющему электроду.

Эмиттеры МАЭК представляют собой кремниевые конусы (лезвия), расположенные таким образом, что вершина острия или выступает над плоскостью вытягивающего электрода, или находится на его уровне. Основой катода является кремниевая подложка. Диэлектрическая изоляция, отделяющая подложку от вытягивающего электрода, состоит из слоев двуокиси кремния и окиси алюминия толщиной, исключающей пробой между катодом и вытягивающим электродом. В реальной конструкции толщина изоляции составляет 1,5–2 мкм, толщина вытягивающего электрода 0,2 мкм, радиус сферы острия $\leq 0,03$ мкм, расстояние до отверстия вытягивающего электрода 0,3–0,4 мкм, площадь упаковки $4 \cdot 10^6$ см², сетка выполнена из ниобия.

Структура триода представляет собой матричный катодный узел, содержащий 10×10 острий катодов, расположенных с шагом 4 мкм и радиусом острия менее 0,03 мкм, диаметр отверстия в сетке 0,8 мкм, вершина острий находится

на уровне управляющего электрода, расстояние анод–сетка и катод–сетка 0,4 мкм. Анод представляет собой кремниевую пластину размером 1,0×1,0×0,3 мм, наложенную на катодную матрицу с управляющим электродом и электрически развязанную с ней слоем окиси алюминия толщиной 0,4 мкм.

Анализируя результаты исследований в области вакуумной микроэлектроники, можно отметить, что на базе АЭК развивается исключительно перспективная область, уже получены СВЧ приборы с мгновенным запуском в рабочий режим, появились первые промышленные образцы плоских цветных катодолюминесцентных экранов с размерами 20×20×0,2 см и плотностью катодов более 10^4 см^{-2} . Приборы, созданные на базе АЭК, обладают качествами полупроводниковых и вакуумных приборов, сочетая достоинства тех и других по микроминиатюризации, быстродействию, экономичности и способности работать в экстремальных условиях и широком диапазоне давлений, вплоть до атмосферного.

Промышленное применение АЭК нашли уже сейчас для производства полевых эмиссионных дисплеев (ПЭД), только в 1996 г. в Японии было подано 116 заявок на патенты в области ПЭД, из них 81 — фирмой Canon. Несомненные достоинства ПЭД, такие как большой температурный диапазон (–40°C–+85°C), широкий угол обзора (180°), высокая радиационная стойкость, отсутствие источника обратной подсветки, низкая потребляемая мощность, высокое быстродействие, малая толщина дисплея, привлекают исследователей и разработчиков.

Напряжения, применяемые в АЭК, используемых в ПЭД, между затвором и катодом, при которых возникает автоэлектронная эмиссия, составляют 70–100 В, анодное напряжение ускорения электронов 300–1000 В. Для воспроизведения изображения сигнал видеорегистра схемы управления подается на столбцы, образуемые острийными катодами, а сигнал развертки схемы управления — на строки, образуемые затворами. Для получения цветного изображения анод разделен на красный (R), зеленый (G) и синий (B) прозрачные электроды из оксида олова — индия, соответствующие RGB люминофорам экрана. Выбор цвета осуществляется переключением напряжения на соответствующий анодный электрод [2].

Основным недостатком АЭК на основе острийных катодов Спиндта является сложность субмикронной технологии получения острий, требующих дорогого промышленного оборудования. Кроме того, существует проблема значительной деградации в процессе эксплуатации. В ФГУП НИИ «Волга» была разработана планарная катодная технология, в которой источником электронов служил край пленки углерода. Подобная технология существенно дешевле технологии АЭК на основе катодов Спиндта. Электроны эмитируют из тонкой пленки углерода под действием поля вытягивающего электрода, расположенного на подложке ниже плоскости углеродной пленки. Часть электронов отражается к анодному электроду, покрытому люминофором. Углеродная пленка является механически и химически стабильным материалом по сравнению с катодом Спиндта, что обеспечивает большую долговечность. На рис. 10.3 приведены фотографии края тонкой пленки алмазоподобного углерода (АПУ), являющегося эмиттером автоэлектронов.

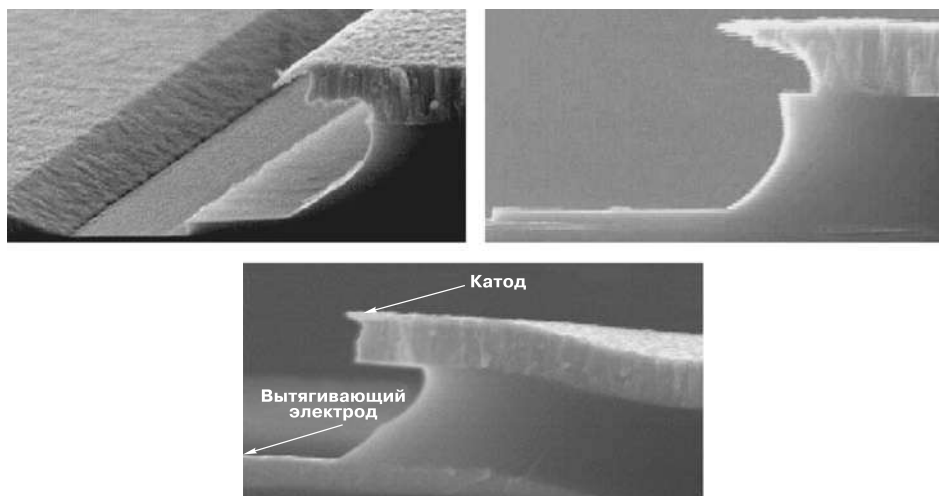


Рис. 10.3
Тонкая пленка АПУ — эмиттер электронов

Важнейшим преимуществом вакуумных микротриодов перед полупроводниковыми является их радиационная и термическая стойкость, что открывает такие сферы использования, как космическая и военная техника, контроль ядерных реакторов, реакторы расщепления и синтеза, контроль ракетных двигателей, управление геотермальными скважинами и т. п. Помимо катодов в виде металлических острий, полученных в результате напыления, многие научные группы занимаются созданием и изучением катодов из полупроводниковых материалов, таких как кремний. По мнению одного из авторитетных исследователей в вакуумной микроэлектронике Г. Грея, решетки автоэмиссионных катодов, изготовленных из монокристаллов кремния, обладают следующими свойствами: имеют большую крутизну, плотность тока и низкую межэлектродную емкость катод–сетка, что важно в сверхвысокочастотном диапазоне длин волн (особенно на миллиметровых волнах); обеспечивают высокую плотность тока для использования в электронно-лучевых трубках; имеют высокую яркость и малый размер источника для использования в сканирующих микроскопах; плоские дисплеи, созданные на их основе, имеют большие размеры экрана и низкую стоимость. Кремний — очень удобный материал для изготовления автоэмиссионных катодов. Его работа выхода 4,2 эВ сравнима с работой выхода электронов из металлов, его механические, электрические и химические свойства хорошо изучены, технология работы с кремнием тщательно отработана при разработке сверхбольших интегральных схем, устройства на кремниевых полевых эмиттерах могут быть легко интегрированы в микросхемы. Кроме того, разработаны методы изготовления острий из кремния с радиусом кривизны атомных размеров (меньше 10 \AA), что позволяет существенно понизить рабочее напряжение. Самое замечательное свойство кремниевых катодов в том, что форма образующегося острия, его радиус скругления и высота практически идентичны для всех элементов решетки. Однако автоэмиссионные катоды из кремния имеют более низкую плотность тока, чем

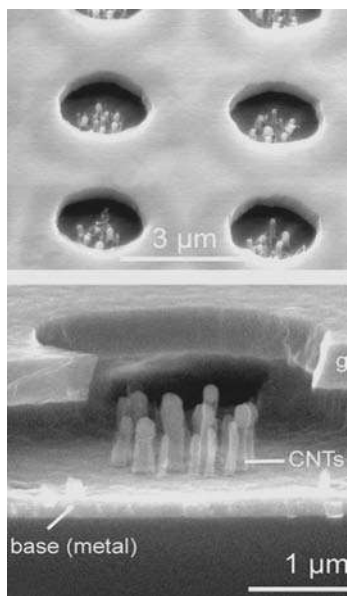


Рис. 10.4
Матрица АЭК

чески не более ~30%, а практически не более 22–15% эмитированных электронов достигают люминофора, то в ПАЭ доля таких электронов близка к 100%. В результате световая эффективность ПАЭ (отношение излучаемого экраном светового потока, измеряемого в люменах, к затрачиваемой при этом мощности, измеряемой в ваттах) без учета потребляемой мощности системы управления при одинаковых анодных напряжениях в три-четыре раза выше, чем у ЭЛТ, и приближается к значению световой эффективности люминофора. Важный параметр ПАЭ — величина анодного напряжения. С его увеличением растет световая эффективность люминофора (с 3 лм/Вт при 25 В до 36 лм/Вт при 25 кВ). Но наряду с этим на несколько порядков возрастают скорость распыления поверхности катода и уровень рентгеновского излучения, а также возникают проблемы изоляции катодной пластины от анодной. Сегодня для изготовления катодных ячеек с управляющим электродом наиболее широко используется технология катодов Спиндта, несмотря на все ее недостатки. Основные достоинства ее разновидности, так называемой молибденовой технологии, —

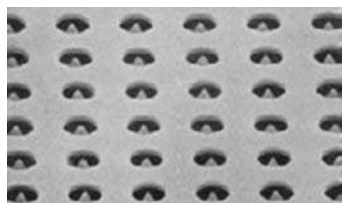


Рис. 10.5
Матрица АЭК.
Молибденовая технология

металлические катоды. Ситуацию можно исправить, покрывая кремниевые эмиттеры тонким слоем металла, в качестве которого можно использовать вольфрам, титан, тантал, платину, палладий и золото [1]. Подобная матрица приведена на рис. 10.4, растровая электронная микроскопия [3]. Первое промышленное применение автоэмиссионная электроника нашла в производстве дисплеев и автоэмиссионных экранов.

Принцип генерации света плоскими автоэмиссионными экранами (ПАЭ) тот же, что у ЭЛТ — катодолюминесценция. Но в отличие от ЭЛТ, ПАЭ не потребляют энергии для разогрева катода. В ЭЛТ электронный пучок каждой из трех пушек с термокатадами попеременно пробегает каждый из элементов изображения RGB триады. В ПАЭ каждому элементу изображения соответствует свой автоэмиссионный катод, эмитирующий электроны при подаче необходимого напряжения. Число таких катодов достигает сотен тысяч. Причем, если в цветной ЭЛТ теорети-

чески возможность изготавливать катоды на относительно дешевой стеклянной подложке и их высокая плотность тока эмиссии. Фрагмент такой спиндтовской молибденовой матрицы приведен на рис. 10.5 [4]. Проведенные теоретические исследования баллистики электронов в вакуумных триодах, особенно трехострийных, показали, что на самом деле процесс переноса электронов в таких структурах намного сложнее и интереснее, чем предполагалось ранее [5].

Для создания матриц АЭК могут использоваться высокоупорядоченные нанопористые структуры анодного оксида алюминия, в котором поры заполнены металлом. Алюминий высокой степени чистоты при обработке методом двухступенчатого анодирования образует высокоупорядоченные плотноупакованные матрицы нанопор в оксиде алюминия с диаметром пор от 1 до 200 нм и более, расстоянием между порами, равным двум их диаметрам, и высоким соотношением глубины пор к их диаметру от 1 до 10 000 и более. Для создания автоэмиссионных катодов такие матрицы заполняют металлом их электрохимической обработкой в растворах солей металлов. Управляющий электрод (сетка) формируется в результате вакуумного напыления металла на поверхность стенок пор и позволяет управлять потоком электронов. Используя различные технологические приемы, над поверхностью катодов можно создать анод и получить фактически аналог электронной лампы, а формируя такие микролампы в локальных местах и соединяя их соответствующим образом, можно реализовать вакуумную БИС. На рис. 10.6 показаны микрофотографии полученных структур, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа [6].

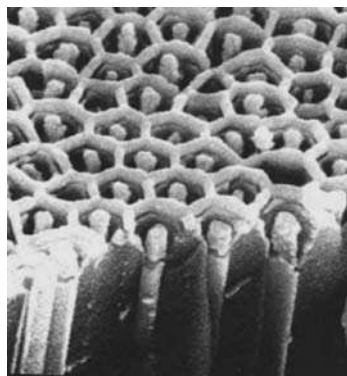


Рис. 10.6
Матрица пор
в анодном диоксиде алюминия

10.2. КВАНТОВЫЕ КОМПЬЮТЕРЫ

Одним из слегка спекулятивных направлений в нанотехнологии является проблема, связанная с квантовыми компьютерами и затронутая нами в 4-й главе в разделе, посвященном проблеме измерений в квантовом мире и нанотехнологии. Где-то к середине 1990-х гг. в научных массах стала пропагандироваться идея, что, используя законы квантовой механики, можно создать принципиально новый тип вычислительных машин, которые позволят решать некоторые задачи, недоступные даже самым мощным современным суперкомпьютерам. Резко возрастет скорость многих сложных вычислений; сообщения, посланные по линиям квантовой связи, невозможно будет ни перехватить, ни скопировать. Постепенно теория квантовых компьютеров и квантовых вычислений утвердилась в качестве новой области науки. В 1960-е гг. американский физик Р. Ландауэр, работавший в корпорации IBM, пытался привлечь внимание научного мира на то, что вычисления — это всегда некоторый физический процесс, а значит, невозможно понять пределы наших вычислительных возможностей, не уточнив, какой физической реализации они соответствуют. К сожалению, в то время среди ученых господствовал взгляд на вычисление как на некую абстрактную логическую процедуру, изучать которую следует математикам, а не физикам.

По мере распространения компьютеров ученые, занимавшиеся квантовыми объектами, пришли к выводу о практической невозможности напрямую рассчитать состояние эволюционирующей системы, состоящей всего лишь из

нескольких десятков взаимодействующих частиц, например молекулы метана. (Да что там метана. Квантовая механика позволяла рассчитать электронные уровни атома водорода — 2 частицы, а для иона водорода — 3 частицы — давала 50% погрешность.) Объясняется это тем, что для полного описания сложной системы необходимо держать в памяти компьютера экспоненциально большое (по числу частиц) количество переменных, так называемых квантовых амплитуд. Возникла парадоксальная ситуация: зная уравнение эволюции, зная с достаточной точностью все потенциалы взаимодействия частиц друг с другом и начальное состояние системы, практически невозможно вычислить ее будущее, даже если система состоит лишь из 30 электронов в потенциальной яме, а в распоряжении имеется суперкомпьютер с оперативной памятью, число битов которой равно числу атомов в видимой области Вселенной (!). И в то же время для исследования динамики такой системы можно просто поставить эксперимент с 30 электронами, поместив их в заданные потенциал и начальное состояние. На это, в частности, обратил внимание русский математик Ю. И. Манин, указавший в 1980 г. на необходимость разработки теории квантовых вычислительных устройств. В 1980-е гг. эту же проблему изучали американский физик П. Бенев, явно показавший, что квантовая система может производить вычисления, а также английский ученый Д. Дойч, теоретически разработавший универсальный квантовый компьютер, превосходящий классический аналог [7].

Смысл квантового компьютера в том, что существует квантово-механический способ создать две разделенные квантовые системы с высокой степенью корреляции. Нужно создать особое квантово-механическое состояние двухчастичной системы, так называемое запутанное состояние (от *англ.* entangled state), или еще ЭПР-состояние. Когда система находится в состоянии такого вида, нельзя утверждать, что какая-либо из подсистем находится в своем определенном состоянии, но можно получить информацию об одной из подсистем, производя эксперименты над другой. Иными словами, как бы далеко не были разнесены две части основной системы, они все равно будут являться носителями информации о целом и в частности друг о друге. Это подтверждает правильность холистической концепции квантовой механики (и не только квантовой механики). Если мы рассматриваем систему как целое, то мы получаем гораздо больше информации. Целое содержит больше, чем его составные части в сумме. В квантовой механике даже в простейшем случае системы, состоящей из двух частей, знание о системе как о целом не может быть получено складыванием знаний о ее частях по отдельности. Так, в случае системы двух электронов мы имеем важное знание о системе в целом, ее полный спин равен нулю. Если же рассматривать любой из двух электронов по отдельности, то о его спиновом состоянии можно сказать только, что он неполяризован (т. е. его спин с равной вероятностью равен $+1/2$ и $-1/2$). Но, зная о двух электронах, что они неполяризованы, никак не получишь, сложив эти знания, что полный спин равен нулю! (Если каждое из двух слагаемых с равной вероятностью либо $+1/2$, либо $-1/2$, то сумма не обязана равняться нулю.) Таким образом, полное знание о системе включает в себя и знание о существовании ЭПР-корреляций. В основе предполагаемых преимуществ квантового компьютера лежит особое

свойство запутанных состояний, когда, имея при себе только одну часть, вы обладаете информацией о целом. Например, используя свойство ЭПР-состояния, можно хранить большее количество информации в меньшем количестве битов, чем в классическом случае: один кубит может нести в себе информацию о двух классических битах, в случае двухчастичной ЭПР-функции. Это, конечно, не так поражает воображение, как случай с 1000 кубитами, ведь в этом случае один кубит будет нести в себе информацию объемом 2^{1000} классических битов, т. е. если мы создадим запутанное состояние не из двух частиц, а из 1000, то каждая частица будет «чувствовать» все остальные 999. Это же свойство позволяет проводить квантовую телепортацию — передачу неизвестного квантового состояния. Если в точке отправки *A* и в точке приема *B* существует две части запечатленного состояния, то можно, заставив в точке *A* провзаимодействовать одну частицу и перевести ее в известное состояние, а вспомогательную частицу в другое состояние, которое хотя и неизвестно, но несет в себе всю информацию о состоянии первой частицы. Надо заметить, что в процессе взаимодействия в точке *A* было потеряно исходное состояние. Это отражает особое свойство квантовой информации, которым не обладает классическая: квантовой информацией можно обменяться, но ее нельзя дублировать. Это свойство ведет к довольно тонким выводам, в которых теория нерелятивистской квантовой механики играет важную роль. Действительно, если бы дублирование неизвестного квантового состояния было возможно, то корреляции ЭПР обеспечили бы связь, чья скорость превышала бы световую. Это, в свою очередь, привело бы к противоречию (действие опережает причину), поскольку в расчет принимаются законы специальной теории относительности [8].

Можно привести множество критериев, различающих классические и квантовые объекты. Например, квантовые объекты лишены «индивидуальности» (все электроны тождественны), тогда как каждый классический объект вполне индивидуален, особенно наночастицы. Квантовый объект имеет характерный энергетический спектр (набор уровней), тогда как у классического объекта нельзя выделить отдельные энергетические уровни — они все «слились» в сплошной континуум. Классический объект все время флуктуирует, «шумит». Например, между концами макроскопического проводника всегда имеется случайное напряжение, средний квадрат которого зависит от сопротивления проводника и от температуры. У квантовых объектов флуктуации нет: атом не шумит. Флуктуации классических тел приводят к тому, что ЭПР-корреляции между разными телами усредняются, т. е. пропадают; так что именно благодаря непрерывным шумам мы воспринимаем окружающие нас (макроскопические) предметы как хорошо отделенные друг от друга.

Квантовый компьютер, таким образом, должен вести себя как микрообъект, иначе все корреляции пропадут и он не сможет работать. Но набор из 1000 кубитов по своим масштабам ближе к макрообъектам. Так что, пытаясь заставить набор 1000 кубитов работать как квантовый компьютер, мы совершаем некоторое насилие: заставляем его говорить на неродном языке. Удастся ли это — неизвестно. Если удастся, то это будет большой прорыв в согласовании этих двух языков и, как следствие, — в понимании квантовой механики. Пока что представляется, что «макромир» и «микромир» не пересекаются: каждый физический объект ведет себя либо макроскопически, либо микроскопически. В связи с этим интересно, что физики пытаются представить себе переход от макро- к микроповедению как фазовый переход [9].

Если же обратиться к более приземленным проблемам, связанным с тем, как все это сделать, то вырисовывается следующая ситуация. Основная проблема здесь заключается в том, как свести к минимуму нежелательное воздействие внешнего окружения на исключительно «нежные» суперпозиционные квантовые состояния. Каждый кубит должен быть связан с системой других кубитов и в то же время изолирован от окружающей среды и ее вреднейших воздействий. Такие воздействия приводят к декогеренции — потере когерентности состояния, в котором закодирована квантовая информация, а следовательно — к утрате этой информации. Но все кубиты не могут быть полностью изолированы от окружающей среды, ведь для операций с кубитами на них нужно как-то воздействовать. Однако делать это надо так, чтобы не затрагивать состояний других кубитов. Для борьбы с декогеренцией пытались разрабатывать специальные методы коррекции квантовых ошибок. Но, во-первых, не любую такую ошибку можно исправить, во-вторых, для этого требуется, как правило, большое количество дополнительных кубитов и операций и, наконец, в-третьих, вероятность ошибки каждой операции, чтобы ее можно было исправить, не должна превышать $\sim 0,0001$. О такой точности пока остается только мечтать. В идеале квантовый компьютер должен быть «масштабируемым» (*scalable*), т. е. допускать принципиальную возможность практически неограниченно (если забыть про стоимость) увеличивать число кубитов. Но, несмотря на отсутствие фундаментальных запретов, добиться этого пока не удастся. Не исключено также, что за неудачами с масштабируемостью кроется какая-то новая физика [10, 11].

Резюмируя кратко, если в классическом компьютере обрабатывается информация только на основе представления об одном бите информации, который соответствует переходу из состояния 0 в состояние 1 или наоборот, то в квантовом компьютере может перерабатываться информация, исходя из представления о квантовом бите (кубите). Это позволяет, например, осуществлять одновременно четыре логических операции типа $0 + 0 = 0$; $0 + 1 = 1$; $1 + 0 = 1$; $1 + 1 = 2$. Поэтому 5 кубитов соответствуют числу $2^5 = 32$, а 10 кубитов — числу $2^{10} = 1024$. Это позволяет работать с большими числами в виде показательной функции и значительно увеличить скорость обработки информации. Отсюда следует, как уже упоминалось выше, что цепочка из n кубитов позволяет закодировать n -значное двоичное число. Каждый из кубитов в цепочке находится в суперпозиции базисных состояний, а состояние всей цепочки кубитов можно описать как суперпозицию из 2^n двоичных чисел длины n . При совершении с такой цепочкой кубитов последовательности унитарных преобразований будет обеспечена обработка информации, записанной в двоичных числах. При этом все 2^n вариантов входных данных будут обрабатываться одновременно.

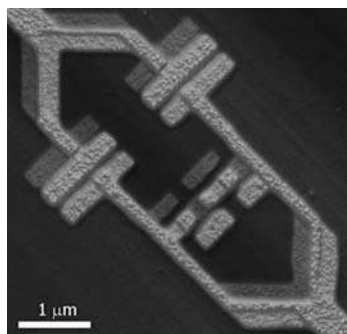


Рис. 10.7
Квантовый кубит

Для некоторых задач квантовые алгоритмы пока существуют лишь на бумаге, для других они уже реализованы «в железе» (якобы). Так, компании ID Quantique и MagiQ Technologies недавно выпустили на рынок свои квантовые системы: генератор случайных чисел и дистрибьютор секретного ключа (устройство для обмена секретными ключами, которые используются для шифрования сообщений). Фото такого ключа приведено на рис. 10.7.

По рекламным сообщениям еще больших успехов добилась фирма D-Wave, создавшая 16-кубитовый квантовый компьютер Orion, который основатель и генеральный технический директор Джорджи Роуз (Geordie Rose) назвал самым мощным когда-либо построенным квантовым компьютером и первым, который может запускать коммерчески значимые приложения.

Теперь он уже якобы стал 28-кубитовым, умеет распознавать фотографии известных достопримечательностей. Блок такого чуда показан на рис. 10.8, а полноценное устройство — на рис. 10.9. D-Wave смогла создать компьютер, используя технологии производства полупроводников и существующие полупроводниковые заводы, не прибегая к помощи оптических схем, квантовых точек, сдерживания лазера или других экзотических технологий производства. D-Wave работает и над второй половиной проблемы, а именно над инструментами программирования для создания приложений, способных получить преимущество от возможностей, которые обещают дать квантовые вычисления [12].

Работает этот прибор (по словам представителей фирмы) при предварительном охлаждении до 3 градусов Кельвина и последующем охлаждении до милликельвинов. Материал в квантовом чипе D-Wave — это ниобий, обладающий свойством сверхпроводимости. Довольно скоро мы узнаем, правда все это или нет. Возможно, что уже нынешнее поколение студентов будет жить при полном квантовом кубитизме.



Рис. 10.8

Элемент квантового компьютера Orion



Рис. 10.9

Блок фильтрации и заморозки компьютера Orion

10.3. НАНОМАТЕРИАЛЫ

Для начала рассмотрим один из самых древних известных человеку материалов и до сих пор один из самых перспективных — керамику и нанокерамику. Сам термин «керамика» произошел от *греч.* «керамос», что значит «горшечная глина», поэтому все материалы, содержащие глину, было принято называть керамическими. В настоящее время под словом «керамика» понимают не только глиносодержащие, но и другие неорганические материалы, обладающие сходными свойствами. Под этим термином понимают любые поликристаллические материалы, получаемые спеканием неметаллических порошков природного или искусственного происхождения. Керамика прекрасно выдерживает высокие температуры. При этом она обладает хорошими электрическими характеристиками при хорошей механической прочности. Большинство керамических материалов не поглощают влагу.

Керамика стойка к воздействию излучений высоких энергий, развитию плесени и поражению насекомыми. К тому же сырье для обычных керамических изделий доступно и дешево. Важнейшими компонентами современной керамики являются оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магния, нитриды кремния, бора алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты.

Керамические материалы с точки зрения их технического применения делят на две группы: конструкционная керамика, используемая для создания механически стойких конструкций и функциональная — со специфическими электрическими, магнитными, оптическими и термическими свойствами, к которой относится и нанокерамика со своими уникальными свойствами. В общем случае керамический материал может состоять из нескольких фаз. Основными фазами являются кристаллическая и стекловидная. Кристаллическую фазу образуют различные химические соединения и твердые растворы этих соединений. Основные свойства керамики во многом зависят именно от особенностей кристаллической фазы. Аморфная фаза представляет собой прослойки стекла, связывающие кристаллическую фазу. Она определяет технологические свойства такой керамики. Также присутствует и газовая фаза, поскольку в материале всегда есть закрытые поры, в которых и присутствует газ. Их наличие обусловлено способом обработки массы и приводит к снижению механической и электрической прочности керамических изделий. Из-за размеров кристаллических структурных элементов такую керамику еще можно назвать микрокерамикой.

Наиболее наглядно влияние нанотехнологии на пластичность конструкционных материалов проявляется на хрупкой керамике. Нанокерамика — керамический материал, получаемый спеканием глин или порошков неорганических веществ, размеры кристаллитов которых имеют размеры менее 100 нм. Например, использование нанотехнологических подходов позволило одновременно повысить и прочность, и ударную вязкость керамики из нитрида алюминия почти в 3 раза по сравнению с материалом аналогичного химического состава, полученного по традиционной керамической технологии. Температура спекания наноразмерных частиц нитрида алюминия на 300°C ниже, чем порошков нитрида алюминия обычной крупности, что следует из закона Холла–Петча и позволяет получать практически беспористый материал с плотностью, близкой к теоретическому значению.

Оксидная нанокерамика из корунда и диоксида титана в отличие от традиционной керамики аналогичного химического состава при сжатии деформируется пластично. При повышенной пластичности обеспечивается возможность формирования нанокерамики в виде прецизионных деталей сложной геометрической формы, что исключает необходимость трудоемкой финишной обработки сверхтвердого материала, к которому относится конструкционная керамика.

В настоящее время объем выпуска наноразмерных керамических порошков исчисляется тоннами. Нанокерамика находит применение в энергомашиностроении, металлургии, энергетике, в химической промышленности. Кроме конструкционного применения нанокерамика используется также для других целей. В частности, нанокерамика из нитрида титана используется как связующее в производстве поликри-

сталлических алмазов. Нанокерамика на основе карбида вольфрама входит в состав композитного твердого сплава инструментального назначения WC-Co, который значительно превосходит твердые сплавы аналогичного химического состава, выполненные по традиционной технологии изготовления, по прочности, ударной вязкости и износостойкости.

Создание нанокompозитного твердого сплава связано с преодолением больших технологических трудностей равномерного смешения наноразмерных частиц. Для этого растворы солей вольфрама и кобальта подвергают термическому разложению в псевдоожиженном слое реактора в среде углеродосодержащих газов. На выходе реактора получают идеально перемешанную смесь наночастиц заданного размера с требуемым соотношением компонентов. Другое направление реализации достоинств нанотехнологии в производстве конструкционных материалов связано с повышением их удельной прочности. Имплантация атомов кислорода в алюминий образует в нем наночастицы корунда. Наноразмерная структура превращает алюминий в прочный и износостойкий материал, сопоставимый с лучшими марками подшипниковой стали.

Отдельные образцы нанокерамики — прочной, хорошо проводящей тепло и стойкой к резкому перепаду температур — можно уже сейчас увидеть на нагреваемой поверхности домашней электроплиты. В дальнейшем можно ожидать широкого применения подобных систем в различных технических системах. Нанокерамика является одним из перспективнейших технологических направлений в мире. Многочисленными исследованиями установлено, что наноструктурная керамика обладает уникальными свойствами и эксплуатационными характеристикам. Нанометровые и субмикронные размеры структурных элементов (зерен, агрегатов) обуславливают повышенную трещиностойкость (ударную вязкость), прочность и твердость керамики, композитов и потенциально позволяют достичь параметров «керамической стали».

Нанокерамика обладает рядом преимуществ перед металлами: она легче и в то же время более износостойкая, жаропрочная, не подвержена коррозии. Но главное ее преимущество — абсолютная инертность по отношению к живым организмам. Если многие металлы, такие как никель, чистый алюминий, являются канцерогенными и убивают живые клетки, то керамика по своему составу схожа с природной костной тканью. Поэтому изделия из нанокерамики получили широкое применение в биотехнологиях. Их можно использовать как носители лекарств, биофильтры для бактерий и вирусов, «сосуды» для выращивания клеток, а также как биоимплантат. Применение нанокерамики в стоматологии произвело настоящую революцию — ввиду прекрасных качеств этого материала. Хотя, надо отметить, стоимость стоматологической керамики до сих пор остается неоправданно завышенной.

Нанокерамика имеет механические характеристики практически такие же, как и природная кость (имеется в виду человеческая). При определенных условиях она может срастаться с костью, но если пойти еще дальше — можно создать некий симбиоз из керамики и костной ткани. В функциональной нанокерамике (пьезо-, сегнето-, диэлектрической, сверхпроводящей и др.) по сравнению с микрокерамикой улучшены электрофизические, магнитные и другие свойства.

Исследование и получение новых нанокерамических материалов является перспективным направлением разработки новых материалов, новых приборов и устройств с принципиально новыми характеристиками. Применение перспективных керамических материалов позволит создать новое поколение изделий ракетно-космической техники, машин, механизмов и приборов с более высокими качественными характеристиками (производительностью, точностью, ресурсом, энерго- и материалоемкостью). Их использование обеспечивает экологическую чистоту технологических процессов, сокращается расход стратегических дефицитных металлов (вольфрама, молибдена, никеля, кобальта, меди), энергии, появляется возможность эксплуатировать доступные не дефицитные сырьевые источники.

Отличие свойств малых частиц от свойств массивного материала известно уже достаточно давно и используется в разных областях техники. Примерами могут служить высокоэффективные катализаторы из тонкодисперсных порошков или керамики с зернами нанометрового размера; применяемые в авиации радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы; широко применяемые аэрозоли. Суспензии металлических наночастиц (обычно железа или его сплавов) размером от 30 нм до 1–2 мкм используются как присадки к моторным маслам для восстановления изношенных деталей автомобильных и других двигателей непосредственно в процессе работы. Наночастицы широко применяются в производстве современных микроэлектронных устройств.

В рентгеновской и ультрафиолетовой оптике используются специальные зеркала с многослойными покрытиями из чередующихся тонких слоев элементов с большой и малой плотностью, например вольфрама и углерода или молибдена и углерода; пара таких слоев имеет толщину порядка 1 нм, причем слои должны быть гладкими на атомарном уровне. Другими оптическими устройствами с наноразмерными элементами, предназначенными для использования преимущественно в рентгеновской микроскопии, являются зонные пластинки Френеля с наименьшей шириной зоны около 100 нм и дифракционные решетки с периодом менее 100 нм. В технике нет другой детали, работающей в таких сложных условиях, как лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей. Для перехода к новому поколению газотурбинных двигателей необходимы конструкционные материалы, имеющие на 20% более высокие прочность и твердость, на 50% более высокую вязкость разрушения и вдвое большую износостойкость. Натурные испытания показали, что использование в газовых турбинах нанокристаллических жаропрочных сплавов обеспечивает по меньшей мере половину требуемого повышения свойств. Керамические наноматериалы широко применяются для изготовления деталей, работающих в условиях повышенных температур, неоднородных термических нагрузок и агрессивных сред. Сверхпластичность керамических наноматериалов позволяет получать из них применяемые в аэрокосмической технике изделия сложной конфигурации с высокой точностью размеров. Нанокерамика на основе гидроксипатита благодаря своей биосовместимости и высокой прочности используется в ортопедии для изготовления искусственных суставов и в стоматологии. Нанокристаллические ферромагнитные сплавы систем Fe-Cu-M-Si-B (М — переходный металл IV–VI групп) находят применение как превосходные трансформаторные магнитомягкие материалы с очень низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. В наноматериалах с размером зерна от 100 до 10 нм границы раздела содержат от 10 до 50% атомов нанокристаллического твердого тела. Кроме того, сами зерна могут иметь различные атомные дефекты, например вакансии

или их комплексы, дисклинации и дислокации, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных зернах размером 5–10 мкм и более. Благодаря отмеченным особенностям строения нанокристаллические материалы по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллов. По этой причине в настоящее время уменьшение размера зерен рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела. Имеются сведения о влиянии наносостояния на магнитные свойства ферромагнетиков (температуру Кюри, коэрцитивную силу, намагниченность насыщения) и магнитную восприимчивость слабых пара- и диамагнетиков, о появлении эффектов памяти на упругих свойствах металлов и существенном изменении их теплоемкости и твердости, об изменении оптических и люминесцентных характеристик полупроводников, о появлении пластичности у боридных, карбидных, нитридных и оксидных материалов, которые в обычном крупнозернистом состоянии являются достаточно хрупкими. Нанокристаллические материалы отличаются исключительно высокой диффузионной подвижностью атомов, на 5–6–20 порядков превосходящей таковую в обычных поликристаллах, однако механизмы диффузионных процессов в нанокристаллических веществах поняты далеко не полностью, и в литературе по этому поводу имеются противоположные объяснения.

До сих пор остается дискуссионным вопрос о микроструктуре нанокристаллов, т. е. о строении границ раздела и их атомной плотности, о влиянии нанопор и других свободных объемов на свойства нанокристаллов. Обычно, когда речь идет о неравновесном метастабильном состоянии, предполагается, что в соответствие ему можно поставить некоторое реально существующее равновесное состояние: например, метастабильному стеклообразному (аморфному) состоянию соответствует равновесное жидкое состояние (расплав). Особенность нанокристаллического состояния по сравнению с другими известными неравновесными метастабильными состояниями вещества заключается в отсутствии соответствующего ему по структуре и развитости границ равновесного состояния. Нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества — макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких нанометров. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных зерен (кристаллитов), так и их коллективным поведением, зависящим от характера взаимодействия между наночастицами [13].

Исходное сырье для нанокерамики. Сырьем для нанокерамики могут служить совершенно различные материалы, переведенные в наноразмерное состояние. Это могут быть вулканические породы, которые представляют собой первозданный, природный материал — застывшую магму. В качестве нанокерамического сырья может служить и хорошо известный всем германий — твердое вещество серо-белого цвета с металлическим блеском. Среди свойств германия можно отметить следующие его особенности: обеспечивает перенос кислорода в тканях организма; улучшает проводимость нервных импульсов; повышает иммунный статус организма; проявляет противоопухолевую активность. В результате опытов было также установлено, что германий способствует индукции гамма-интерферонов, которые подавляют процессы размножения быстро делящихся клеток, активируют специфические клетки (Т-киллеры). Основными направлениями действия интерферонов на уровне организма является антивирусная и противоопухолевая защита, иммуномодулирующие и радиозащитные функции лимфатической системы.

Технология производства керамики, а тем более нанокерамики, имеет свои особенности по сравнению с технологией получения наночастиц и ультрадисперсных частиц. Хотя два основных способа остаются неизменными: это путь сверху вниз (диспергирование) — до максимально возможной степени измельчения, и снизу вверх — синтез из атомарного или молекулярного состояния. При диспергировании не удастся получить частицы нанопорошка правильной формы и с небольшим разбросом параметров, а при синтезе процесс более сложный, дорогой и со своими особенностями. Следующая непростая стадия — спекание нанопорошков и синтез собственно керамики. При производстве нанокерамики оба процесса — получение исходного сырья (нанопорошков) и спекание — одинаково важны.

Проведенные маркетинговые исследования показывают, что нанодисперсные порошки во всем мире пользуются большим спросом, производителей таких порошков крайне мало, поэтому цены на них очень высоки. Например, рыночная цена 1 кг нанодисперсного никеля составляет 6600 евро, меди — 1200 евро, серебра — 19 000 евро. В Российской Федерации выполнен значительный объем фундаментальных исследований по получению нанодисперсных порошков различных веществ и соединений оригинальным химическим плазменным методом на встречных потоках. Создан большой научно-технический задел, в результате которого разработаны лабораторные процессы, позволяющие получать нанопорошки с регулируемым размером частиц от 5 до 100 нм. Отличительной особенностью этого метода является универсальность, а также высокая чистота получаемых нанопорошков и высокие технико-экономические характеристики продукции. Так, в нанопорошках активных металлов (магний, алюминий, бор, кремний, титан, цирконий и др.), получаемых данным методом, содержание примесей не превышает 0,5–1 %. В случае боридов, карбидов, нитридов и оксидов металлов чистота нанопорошков превышает 99 %. Универсальность метода позволяет в зависимости от режима технологического процесса регулировать не только дисперсность, но и форму частиц и другие характеристики получаемых нанопорошков. Кроме того, метод открывает уникальную возможность синтеза самых различных соединений в нанодисперсном состоянии. Затраты на получение нанопорошков определяются в значительной степени стоимостью исходных компонентов в компактном состоянии [14].

Получение исходных нанопорошков. Разнообразные требования к свойствам исходных дисперсных материалов обуславливают наличие целого ряда технологических методов их получения. Можно выделить следующие основные методы, применяемые в промышленной практике: диспергирование в твердых и жидких фазах; электролитическое осаждение; химические методы; методы, основанные на процессах испарения и конденсации. Часто по всей совокупности характеристик трудно отдать предпочтение какому-либо методу и выбор определяется одним наиболее важным признаком — производительностью, технологичностью, дисперсностью получаемого продукта или его чистотой. Диспергирование в твердой и жидкой фазах находит широкое применение в металлургии при производстве микронных и наноразмерных порошков. Размалывание твердых пород и материалов проводится чаще всего в стержневых, шаровых, вихревых и других мельницах, а также с помощью ультразвуковых волн в жидких средах. В металлургических порошках можно диспергировать практически все металлы, но на практике оказалось целесообразным использовать этот метод только при измельчении хрупких металлов, гидратов

металлов и при получении порошков латуни, железа с частицами чешуйчатой формы. Механическое измельчение весьма твердых и вязких материалов связано с трудностями и не всегда экономично. Частицы, получающиеся при диспергировании, в большинстве случаев имеют размер, существенно превышающий характерные размеры ультрадисперсных частиц. Причиной наличия нижней границы размера (~1 мкм) является существование на определенном этапе диспергирования обратного процесса — холодной сварки или агломерации, и только при применении специальных приемов и режимов для некоторых материалов удается снизить этот порог до 0,6–0,8 мкм. В технологиях получения НП механическое диспергирование применяют, в основном, как этап предварительного измельчения, предшествующий получению НП. Дисперсное сырье в этом случае распределяется в относительно большом плазменном реакционном объеме, что способствует хорошему теплообмену его с плазменным потоком и испарению с большой поверхности расплавленных частиц. В методе электролитического осаждения на катоде электрической ванны металл выделяется в виде порошка или легко измельчаемой губки. Варьируя состав электролита и режим электролиза, можно получать порошки высокой технической чистоты с широким диапазоном свойств, в том числе и ультрадисперсные. Электролизом металлические порошки получают главным образом из водных растворов. В качестве промышленного способа электролиз используется в основном для производства порошков Cu, Co, Zn, Sn, Ni. Существенным недостатком при использовании водных растворов является химическое взаимодействие НП с водой, что совершенно исключает возможность получения НП металлов высокой чистоты. Осадки всех металлов можно получить из расплавов солей, но процессов реализовано мало и, в основном, для тех металлов, которые невозможно или трудно осаждать из водного раствора. Основные трудности процесса — непрерывное удаление из электролизера, заполненного защитной атмосферой, катодного осадка и освобождение его от электролита. Большая энергоемкость процесса электроосаждения, многостадийность обуславливают высокую стоимость получаемых порошков, а отсутствие необходимых электролитов и солей часто не позволяет воспользоваться этим методом. Теоретически порошки многих материалов можно получить при помощи соответствующих химических реакций. Так, при нагреве до достаточно высокой температуры все химические соединения металлов разлагаются на составные элементы. Если при этом происходит непрерывная эвакуация неметаллических радикалов, то такой метод производства может оказаться практически целесообразным. Однако осуществление этих методов ограничивается экономическими соображениями и техническими возможностями получения высоких температур и аппаратурного оформления этих процессов. Чаще всего реализуют реакции разложения или взаимодействия химических соединений, протекающие при сравнительно низких температурах. Интересен способ получения ультрадисперсных порошков, основанный на термическом разложении карбониллов соответствующих металлов в газовой фазе. Известно, что некоторые тяжелые металлы в определенных условиях могут соединяться с окисью углерода, образуя карбонилы металлов (например, пентакарбонил железа, тетракарбонил никеля, гексакарбонил вольфрама и др.). При нагревании паров

карбонилы происходит их разложение с выделением паров металлов, которые конденсируются в объеме и осаждаются в виде металлических порошков. Дисперсность получаемых порошков зависит от температуры проведения процесса и концентрации паров исходных веществ. Несмотря на сложность изготовления карбонилы, связанную с применением высоких давлений (15–40 МПа) и температур (150–300°С), а также с наличием в процессе токсичной окиси углерода, в последнее время «карбонильные» методы широко применяются для получения порошков железа, никеля, вольфрама с размером частиц 10–200 мкм. Для получения порошков пиролизом других соединений, например, формиатов, оксалатов различных металлов, надежных сведений о подборе условий, обеспечивающих в процессе пиролиза выход НП с оптимальной дисперсностью, мало. Разработанные процессы находятся, в основном, в стадии изучения. В процессах получения НП при высоких температурах (при использовании низкотемпературной плазмы и химическом воздействии) можно отметить два основных вида реакций, которые используются в практике.

1. Реакция диссоциации. Сюда относят: получение порошков никеля и железа разложением карбонилы, вольфрама из карбида вольфрама, алюминия из глинозема, бора из трихлорида бора. Эти процессы проводятся в среде аргона.

2. Реакция восстановления окислов и хлоридов в плазме водорода, метана, углерода, окиси углерода. Таким путем удается восстановить до металлов цирконий, вольфрам, молибден, алюминий, железо, титан, никель. Но большинство процессов осуществлено в лабораторных масштабах. Производительность составляла не более 100 г/ч с расходом энергии от 30 до 130 кВт/кг. Крупнотоннажная цветная и черная металлургия проявляет большой интерес к плазменным процессам восстановления окислов железа, алюминия и кремния с целью получения как порошков, так и компактного металла. Восстановителями при этом служат или водородная плазма, или природный газ [14].

Метод переконденсации материалов (или дистилляции) является одним из самых универсальных и распространенных при получении НП и заключается в том, что пересыщенный пар создают в результате испарения материала с нагретой поверхности расплава. Пар, полученный таким образом, резко охлаждают каким-либо способом (струйным охлаждением при подаче хладагента, путем расширения при истечении из сопел и т. п.), образуя туман. При последующем охлаждении капли тумана затвердевают, в результате чего образуется аэрозольная система, состоящая из твердых частиц материала, которые могут быть уловлены различными методами. Осуществление дистилляционного метода до недавнего времени ограничивалось техническими возможностями получения высоких температур. При температуре ниже 1800 К и атмосферном давлении для большинства материалов скорость испарения настолько мала, что использование этого метода затруднительно. В настоящее время при таких условиях в промышленности получают лишь Zn и Cd. С развитием плазменной технологии эти ограничения сняты. Кроме того, плазменная переконденсация приводит к появлению новых специфических свойств у порошков, что делает это направление еще

более притягательным. Процесс формирования конденсационного аэрозоля чрезвычайно сложен и состоит из нескольких стадий. Это стадии образования зародышей, конденсации, формирования кластеров, рост частиц, коагуляция, формирование твердых частиц.

Результаты работ по переконденсации материалов в вакууме показывают, что применение пониженного давления в сочетании с высокой температурой резко интенсифицирует процесс испарения материалов. Однако по техническим соображениям организовать экономичный промышленный процесс получения НП сложно. Улавливание, транспортировка аэрозоля в вакууме затруднены, часто конденсат выпадает на стенки аппаратов, что при создании непрерывного процесса приводит к ряду достаточно громоздких инженерно-технических решений. Но потенциальные преимущества метода: проведение стадий испарения, конденсации и улавливания в одном узле, простота процесса испарения и чистота продукта побуждают ряд исследователей продолжать работы в направлении устранения вышеперечисленных ограничений. В последнее время успешно развиваются способы получения НП переконденсацией крупнодисперсных порошков при помощи высокочастотных (ВЧ) или электродуговых реакторов. Большие площади теплообмена в этом случае способствуют более полному использованию тепла плазменного газа (до 20%). Относительно проще оказалось реализовать переконденсацию в ВЧ аппаратах, где низкие скорости плазмы обеспечивают длительное пребывание частиц в плазме. Получаемые металлические порошки обладают большой активностью и реакционной способностью. Средний размер частиц — 0,1 мкм. Удельные энергозатраты 0,6–1,0 МВтч/кг. Производительность в освоенных процессах получения порошкообразных материалов SiO_2 , ZrO_2 — 0,5 кг/ч. В условиях быстрого охлаждения потоков плазмы с парами элементов (при закалке) создаются предпосылки для образования метастабильных неравновесных кристаллических структур. Так как образующиеся кристаллические структуры плазменных НП находятся в метастабильном состоянии или же имеют дефектные узлы вследствие затрудненной миграции атомов, такие порошки обладают повышенной химической активностью и реакционной способностью. Способ переконденсации может быть осуществлен различными вариантами аппаратного оформления, касающегося, в частности, способов нагрева, транспорта паров, их охлаждения и эвакуации из реакционной зоны с использованием: испарения металлов из тиглей (контейнеров); испарения из автотигельных устройств; испарения порошков в плазме. Чаще всего испарение осуществляют при пониженном давлении, так как в этом случае процессы можно проводить при более низких температурах и с достаточно высокой скоростью испарения. Оценки по формуле Ленгмюра, например, показывают, что при давлении 130 Па и при температуре 2300 К скорость испарения алюминия достигает примерно 10^3 кг/ч с квадратного метра. Многие вещества при испарении из тиглей образуют сплавы или вступают в химические реакции с материалом испарителя, способствуя его разрушению и загрязнению получаемого продукта. Подобные проблемы приобретают особое значение при испарении никеля, железа, кобальта и алюминия [14].

Анализ ВЧ процессов показывает, что, несмотря на определенные успехи в области использования ВЧ плазмы для переработки материалов, процессы характеризуются большой энергоемкостью и не позволяют в настоящее время рассчитывать на возможность резкого увеличения производительности процессов. Развитие метода сдерживает дороговизна и ограниченная мощность (~160 кВт) ВЧ установок, выпускаемых промышленностью серийно. Основное преимущество электродуговых плазмотронов по сравнению с ВЧ установками состоит в большой единичной мощности, что весьма важно при разработке многотоннажных плазменных процессов. Теоретические и экспериментальные работы показывают, что для испарения дисперсных частиц диаметром 20–40 мкм в плазме при температуре ~6000 К для большинства металлов необходимо время $(0,5-1)10^{-3}$ с. При обычно реализуемых скоростях плазменных струй в прямоточных системах ($V \sim 50-100$ м/с) реакционная зона полного испарения должна быть относительно протяженной. В связи с этим в большинстве устройств возникают трудности по эффективной локализации плазмы и удержанию дисперсной фазы на всей длине реакционной зоны. Преждевременная миграция частиц на стенки аппарата снижает степень переработки сырья и приводит к необходимости периодического прерывания процесса из-за зарастания стенок твердой фазой. Из рассмотрения различных типов плазмогенераторов — с использованием восходящих потоков плазмы, с применением многодуговых камер, с использованием нескольких плазмотронов, работающих на одну камеру, с вихревой стабилизацией в камерах большого диаметра, следует, что наиболее перспективными являются многодуговые реакторы и реакторы с вихревой стабилизацией плазмы. Именно в этих вариантах достигнута наиболее высокая производительность, эффективная переработка практически любых твердофазных материалов, существующих в виде крупнодисперсных порошков. Однако в многодуговых реакторах тепловые потоки замыкаются на стенки, что приводит к высоким удельным энергозатратам, зарастанию стенок аппарата твердой фазой. Данные проблемы пока не имеют удовлетворительного решения.

Приведенные трудности преодолены в плазмохимических электродуговых реакторах со стабилизацией дугового и плазменного каналов вихрем в камерах большого диаметра. В этих реакторах протяженные плазменные объемы изолированы от стенок завесой холодного газа большой толщины, что устраняет зарастание дисперсной фазой стенок аппарата и предотвращает переход тепла в стенки. Нагрев газа электрической дугой и реакционный объем совмещены в едином аппарате. Энергетические потери в реакторе обусловлены, в основном, потерями в анод и лучистым переносом. Тепловой КПД слабо зависит как от энергетических характеристик плазмы, так и от расхода сырья и составляет ~65%. В качестве сырья используют порошки с размером частиц < 40 мкм. Технологическим газом могут служить как инертные газы — аргон, гелий, азот, — так и смеси их с водородом, кислородом и углеводородами и т. д. Схема газоснабжения замкнута, что позволяет добывать высокой чистоты НП, существенно уменьшает расходы технологического газа и делает технологию экологически чистой. Степень переконденсации существенно зависит от материала и размера частиц перерабатываемого порошка и колеблется от 20 до

80%. Патентные исследования показали, что плазменный способ получения НП обладает рядом преимуществ: одностадийность, непрерывность; более низкая материалоемкость; повышение длительности эксплуатации оборудования. НП, полученные плазменным способом, обладают рядом уникальных свойств, важных для химической и металлургической промышленности. Использование аппаратов с вихревой стабилизацией плазмы больших объемов может обеспечить создание эффективных промышленных производств по получению НП разных материалов. Создание плазменно-технологической установки требует решения ряда принципиальных задач. Сюда относятся: организация эффективного испарения сырья плазмой с последующей конденсацией паров в микрочастицы заданных размеров, обеспечение улавливания и классификация порошков в условиях непрерывной технологии, разработка технологии капсулирования полученных НП, обеспечивающей безопасность их хранения, транспортировки и дальнейшего использования. Полученные в инертной атмосфере ультратонкие порошки обладают резко выраженными пирофорными свойствами. Для исключения самовозгорания они должны храниться и использоваться в инертной атмосфере или необходимо нанести на частицы специальное покрытие для предотвращения контакта с атмосферой. Одним из простых способов капсулирования поверхности частиц является частичное окисление — образование оксидной пленки. Для уменьшения толщины пленки и предотвращения самовоспламенения окисление осуществляют в инертной атмосфере с небольшими добавками кислорода или воздуха при температуре 20–30°C. Капсулирования порошков УД металлов можно осуществлять нанесением на частицы тонкого слоя органических масел или полимеров. Эту операцию осуществляют перемешиванием НП в растворителе, в котором растворено необходимое количество масла или полимера. Для проведения этих операций без контакта синтезируемых НП с атмосферой в технологическую схему вводят специальное оборудование по нанесению капсулирующего вещества на частицы, которое проводят сразу же после улавливания НП. Расчеты и экспериментальные исследования показали, что в условиях низкотемпературной плазмы при характерной температуре ~5000 К для полного испарения материала целесообразно подавать его в высокотемпературную зону в виде порошка. Но даже для порошка с размером частиц ~40–60 мкм время испарения в этих условиях составляет $\sim 10^{-3}$ с. Отсюда вытекает необходимость создания низкоскоростных протяженных плазменных потоков с хорошей теплоизоляцией от стенок. Заметим, что известные плазменные устройства, в частности плазмотроны с секционированным каналом, многодуговые аппараты и агрегаты с несколькими плазмотронами, работающими на единую камеру, позволяют получать протяженные низкоскоростные струи большого диаметра. Однако в указанных устройствах тепловые потоки замыкаются на стенки, что приводит к большим тепловым потерям, а при наличии в плазме дисперсной фазы — к неизбежному осаждению ее на стенки. Для совершенствования процесса получения НП с определенным функциональным составом необходим поиск новых приемов охлаждения паргазовых потоков, позволяющих регулировать темп охлаждения. Помимо решения указанных принципиальных вопросов при создании производств по получению НП стоит ряд инженерных

задач. Это в первую очередь классификация, улавливание, транспортировка НП из одного узла в другой, ряд вопросов, связанных с созданием газовых замкнутых систем, обеспечивающих высокую степень чистоты технологического газа, и др. [14].

Компактирование нанопорошков и синтез нанокерамики. Для создания нанокерамики в порошковой технологии применяются, естественно, нанопорошки (ультрадисперсные) — НП. Термодинамическая метастабильность НП позволяет синтезировать уникальные соединения и фазы, активируя важнейшие этапы процесса за счет химической поверхностной активности субмикронных порошков. Однако эти же факторы обуславливают и их недостатки для порошковой технологии: агломерирование, сорбированные примеси, пыление, плохую прессуемость и способность к формованию вследствие низкой насыпной плотности. Агломераты частиц НП могут быть связаны как сильными ионно-ковалентными связями, так и слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Плотность и зернистость конструкционной циркониевой керамики существенно зависит от размера агломератов исходных НП $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$: высокоплотную керамику с относительной плотностью $> 98\%$ возможно изготовить, если размер агломератов < 1 мкм. Наноструктура керамики формируется, когда при спекании обеспечены условия гомогенной нуклеации с большим числом субмикронных зародышей, т. е. ингибируется рост зерен в процессе спекания. Поэтому важно сохранить наноструктуру прессовки перед спеканием, предотвращая пластическую деформацию НП в процессе прессования и прессуя порошок в условиях упругих контактов частиц НП.

Пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков, связана с тройными стыками кристаллитов. Уменьшение размера порошков сопровождается заметным снижением их уплотняемости при прессовании с использованием одинакового давления. Понижение и более равномерное распределение пористости достигается прессованием при такой повышенной температуре, которая еще не приводит к интенсивной рекристаллизации. Так, обычное спекание высокодисперсного порошка оксида циркония с размером частиц 40–60 нм при 1370 К в течение 10 с позволяет достичь относительной плотности 72% при среднем размере зерна в спеченном образце 120 нм; горячее прессование при этой же температуре и давлении 1,6 ГПа позволяет получить спеченный материал с относительной плотностью 87% и средним размером зерна 130 нм. Снижение температуры спекания до 1320 К и увеличение продолжительности спекания до 5 ч дало возможность получить компактный оксид циркония (ZrO_2) с относительной плотностью более 99% и средним размером зерна 85 нм. В целом, для получения компактных нанокристаллических материалов, в особенности керамических, перспективно прессование с последующим высокотемпературным спеканием нанопорошков. При реализации этого способа необходимо избегать укрупнения зерен на стадии спекания спрессованных образцов. Это возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 рентгеновской плотности), когда процессы спекания протекают достаточно быстро, и при относительно низкой температуре $T < 0,5T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ — температура плавления). Получение таких плотных прессовок — серьезная проблема, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и tradi-

ционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц. Для сохранения малого размера зерен в компактных наноматериалах помимо понижения температуры спекания достаточно эффективны легирующие добавки, препятствующие быстрому росту зерен.

Для компактирования нанокристаллических порошков достаточно эффективен магнитно-импульсный метод. В отличие от стационарных методов прессования импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если частицы имеют достаточно малые размеры ($d < 0,3$ мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). При определенных условиях подбором параметров волны сжатия можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счет высокой поверхностной энергии последнего. Метод магнитного импульсного прессования позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Этот метод, основанный на концентрировании силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. Полученные с помощью электровзрыва порошки нитрида алюминия (AlN) прессуются магнитно-импульсным методом под давлением 2 ГПа до плотности 95% теоретической, а Al_2O_3 — до 86%. Магнитно-импульсный метод прессования использован для получения изделий различной формы, причем в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо дополнительной механической обработки. Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности прессовок по сравнению со статическим прессованием. Это указывает на эффективное преодоление межчастичных сил при быстром движении порошковой среды [13].

Для получения высокоплотных наноструктурированных объемных сверхтвердых материалов (СТМ) необходимо иметь равномерно смешанную шихту требуемого фазового состава, состоящую из наночастиц правильной формы. Эти условия оказываются трудновыполнимыми из-за склонности наночастиц к агломерации и неправильности их форм при традиционных способах диспергирования. Поэтому актуальной задачей является получение равномерной композиции в едином процессе синтеза и диспергирования одновременно всех компонентов шихты. Эта задача в некоторых случаях может быть решена при проведении динамического синтеза в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы, генерируемой сильноточным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ). Основной металлический компонент для получения металлических порошков или синтеза соединений металла может быть наработан электроэрозионным путем с поверхности ускорительного канала (УК) КМПУ. Второй основной компонент в газообразном состоянии заполняет камеру-реактор, в которую производится плазменный выстрел. Кроме того,

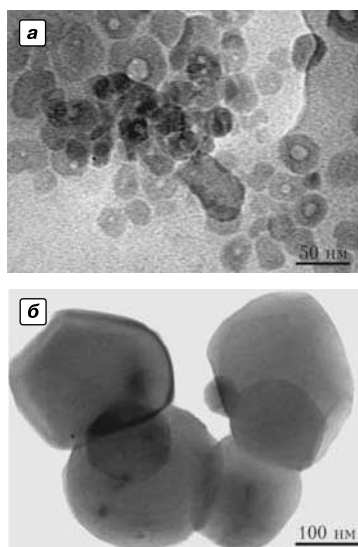


Рис. 10.10
Два типа наночастиц

(рис. 10.10) позволили установить, что рассматриваемый порошкообразный продукт состоит в основном из двух типов частиц. Микрофотография первого типа частиц показана на рис. 10.10а. Они имеют округлую форму с явно выраженным более светлым ядром, диаметр которого примерно в 3 раза меньше диаметра самой частицы. Размер частиц составляет ~10–50 нм, что соответствует размеру ОКР, определенному по рентгеновской дифрактограмме для кристаллической фазы CuO . Содержание частиц первого типа в продукте, судя по микрофотографиям, очень мало и по данным рентгеновской дифрактометрии соответствует ~1,5%-ному содержанию фазы CuO . Частицы второго типа (рис. 10.10б) округлой формы и однородные по структуре имеют размеры ~100–300 нм и составляют основную массу продукта. Все это соответствует данным, полученным методами рентгеновской дифрактометрии для кристаллической меди, что демонстрирует возможность получения ультрадисперсных металлических порошков в гиперсверхзвуковой струе электрооразрядной плазмы при проведении процесса в инертной атмосфере [15].

Осаждением на холодную или подогретую поверхность подложки получают пленки и покрытия, т. е. непрерывные слои нанокристаллического материала. В этом способе, в отличие от газофазного синтеза, образование наночастиц происходит непосредственно на поверхности подложки, а не в объеме инертного газа вблизи охлажденной стенки. Благодаря получению компактного слоя нанокристаллического материала отпадает необходимость прессования. Осаждение на подложку может происходить из паров, плазмы или коллоидного раствора. При осаждении из паров металл испаряется в вакууме, в кислород- или азотсодержащей атмосфере, и пары металла или образовавшегося соединения (оксида, нитрида) конденсируются на подложке. Размер кристаллитов в пленке можно регулировать изменением скорости испарения и

конструкция КМПУ позволяет вводить в плазму разряда несколько дополнительных компонентов. Динамический синтез реализуется в скачке уплотнения головной ударной волны, в который поступает эродированный материал и встречно диффундирует газ окружающей атмосферы. Формирование кристаллической структуры и диспергирование синтезированного материала происходит при его распылении с границы ударной волны. Интенсивность распыления задается энергетикой системы и, соответственно, параметрами на границе струи и является фактором, определяющим кристаллическую структуру и дисперсность получаемого продукта. Правильность формы частиц обеспечивается за счет высокой скорости закалки парогазовой фазы с большим числом зародышей и ограничения времени и скорости роста кристаллов. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

температуры подложки. Чаще всего этим способом получают нанокристаллические пленки металлов. Пленка из оксида циркония, легированного оксидом иттрия, со средним размером кристаллитов 10–30 нм была получена с помощью импульсного лазерного испарения металлов в пучке ионов кислорода и последующего осаждения оксидов на подложку с температурой 350–700 К. При осаждении из плазмы для поддержания электрического разряда используется инертный газ. Непрерывность и толщину пленки, размеры кристаллитов в ней можно регулировать изменением давления газа и параметров разряда. В качестве источника металлических ионов при осаждении из плазмы используют металлические катоды, обеспечивающие высокую степень ионизации (от 30 до 100%); кинетическая энергия ионов составляет от 10 до 200 эВ, а скорость осаждения — до 3 мкм мин⁻¹. Широкое применение нашли ионно-плазменные покрытия из нитрида и карбонитрида титана. Нагрев подложки до 500–800 К позволяет сохранить нанокристаллическую структуру покрытия. При осаждении из плазмы главным образом применяют реактивные рабочие среды (смеси аргона с азотом или углеводородами при давлении ~0,1 Па) и металлические катоды. Основные недостатки ионно-плазменного дугового распыления — образование мелких капель металла из-за частичного плавления катода и возможность попадания металлических капель в осаждаемые пленки [13].

Разновидностью осаждения из плазмы является магнетронное распыление, которое позволяет использовать катоды не только из металлов и сплавов, но и из различных соединений и снижать температуру подложки на 100–200 К и более. Это расширяет возможности получения аморфных и нанокристаллических пленок. Однако степень ионизации, кинетическая энергия ионов и скорость осаждения при магнетронном распылении ниже, чем при использовании плазмы электродугового разряда. Оксидные полупроводниковые пленки получают осаждением на подложку из коллоидных растворов. Этот метод включает в себя подготовку раствора, осаждение на подложку, сушку и отжиг. Методом осаждения наночастиц оксидов получены полупроводниковые пленки ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃. Наноструктурированные пленки, содержащие наночастицы различных полупроводников, можно нанести методом соосаждения. Традиционные методы нанесения пленок — химическое и физическое осаждение из газовой фазы (CVD и PVD). Эти методы давно используются для получения пленок и покрытий различного назначения. Обычно кристаллиты в таких пленках имеют достаточно большие размеры, но в многослойных или многофазных CVD-пленках удается получить и наноструктуры. Осаждение из газовой фазы обычно связано с высокотемпературными газовыми реакциями хлоридов металлов в атмосфере водорода и азота или водорода и углеводородов. Температурный интервал осаждения CVD-пленок составляет 1200–1400 К, скорость осаждения 0,03–0,2 мкм мин⁻¹. Использование лазерного излучения позволяет снизить до 600–900 К температуру, развивающуюся при осаждении из газовой фазы, что способствует образованию нанокристаллических пленок. В последние годы при осаждении из газовой фазы часто используются металлоорганические прекурсоры типа тетрадиметил(этил)амидов M[N(CH₃)₂]₄ и M[N(C₂H₅)₂]₄, имеющие высокое давление пара. В этом случае разложение

прекурсора и активация газа-реагента (N_2 , NH_3) производятся с помощью электронного циклотронного резонанса [13].

Для обеспечения высокого качества синтезируемой керамики требуются специальные методы обработки НП, одним из которых является ультразвуковое (УЗ) воздействие. Акустические течения в НП отсутствуют, когда колебательное смещение наночастиц порошка под воздействием ультразвука не превышает их средний размер. Метод УЗ-компактирования заключается в одноосном прессовании порошка, когда к матрице пресс-формы в перпендикулярном или параллельном направлении относительно оси прессования подводятся УЗ-колебания от магнитострикционного преобразователя. Частота колебаний определяется резонансной частотой всей акустической системы.

На начальных стадиях прессования существенно изменяются условия прохождения ультразвука через рыхлое порошковое тело: свободно насыпанный порошок ведет себя как газодисперсная среда, в которой УЗК эффективно затухают, а после установления более сильных межчастичных связей в порошке создаются условия для прохождения звука через прессовку как в твердом пористом теле. Установлено, что УЗ-воздействие в процессе прессования НП существенно влияет на плотность спеченной керамики, но максимальная плотность прессовки не всегда обеспечивает максимальную плотность керамики.

Одним из факторов, определяющих качество керамики, является равномерность плотности в прессовке. В зависимости от мощности, влияющей на возникновение акустических течений в НП, ультразвук может как гомогенизировать прессовку, так и создавать в ней градиенты плотности. Таким образом, важное значение имеет величина интенсивности (удельной мощности) УЗК, которая может быть больше или меньше критической величины. При оптимальном подборе УЗ-режимов и последовательности их применения достигается равномерная и оптимальная плотность прессовок даже сложной геометрии, в которых наночастицы механически активированы для дальнейшего спекания и плотно упакованы в условиях упругих контактов, без пластической деформации, что означает требуемое сохранение наноструктуры прессовки для спекания нанокерамики с высокими эксплуатационными свойствами [16; 17].

Выбор метода компактирования для прозрачной лазерной керамики определяется, в основном, способом получения порошка. Для приготовления исходного порошка может применяться смешивание оксидов и, как логичное завершение такого процесса, использоваться сухое прессование из пресспорошка, полученного распылительной сушкой приготовленной смеси. В другой технологии порошки получают методом химического соосаждения из растворов солей, а компактирование проводят методом литья в пористые формы. Естественно, что в обоих случаях используются наноразмерные порошки. При спекании оптических и, в частности, лазерных керамик необходимы достаточно длительные выдержки при максимальных температурах, что затрудняет получение мелкозернистой структуры керамики.

В этих условиях применение наноразмерных порошков позволяет существенно снизить максимальные температуры спекания. На рис. 10.11 приведена хорошо известная схема, определяющая силы, действующие на две сфериче-

ские частицы при спекании. Давление, возникающее на перешейке, зависит от радиуса кривизны перешейка и, в свою очередь, от радиуса самих частиц. Так, для частиц иттрий-алюминиевого граната ИАГ величина давления P при фиксированной температуре спекания составляет 8 МПа при радиусе частиц 500 нм и увеличивается до 800 МПа для частиц радиусом 100 нм. Таким образом, использование нанопорошков является необходимым условием. Однако при компактировании возникают проблемы, связанные именно с малыми размерами частиц. Из-за высокой активности наночастиц как в сухом, так и во влажном состоянии они постоянно стремятся образовать агломераты. Поэтому при компактировании приходится иметь дело не с самими частицами, а с их агломератами, что, очевидно, приводит к неоднородностям упаковки частиц в компакте. Можно показать, что неоднородность упаковки и является основной причиной остаточной пористости после спекания. Так, например, частицы одинакового размера, упакованные так, что образуют одну из плотнейших кристаллографических упаковок, формируют в компакте поры равного размера с эффективным диаметром меньше диаметра частиц. Спекание такого компакта обеспечивает полное отсутствие пор. Существенно, что результат будет одинаков как для кубической упаковки с плотностью компакта 52%, так и для тетраэдральной или пирамидальной упаковки с плотностью 74%. С другой стороны, в таких же условиях спекания наличие простейшего дефекта в компакте в виде «порывакансии» приводит к появлению остаточной поры, хотя и уменьшенного размера. Возможно даже увеличение размера исходных пор, когда при спекании материал частиц движется в сторону уменьшения более мелких неоднородностей. Таким образом, определяющим в получении керамик, лишенных пор, является не столько средняя плотность компакта, сколько однородность размера исходных пор при условии, что их эффективный размер мал по сравнению с диаметром частиц, а сами частицы монодисперсны [18].

Весьма привлекательным способом получения компактных сверхмелкозернистых материалов со средним размером зерен < 100 нм (или субмикрокристаллических (СМК) материалов) является интенсивная пластическая деформация. В основе этого метода получения СМК материалов лежит формирование за счет больших деформаций сильно фрагментированной и разориентированной структуры, сохраняющей в себе остаточные признаки рекристаллизованного аморфного состояния. Для достижения больших деформаций материала используются различные методы: кручение под квазигидростатическим давлением, равноканальное угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка. Сущность этих методов заключается в многократной интенсивной пластической деформации сдвига обрабатываемых материалов. Использование интенсивной пластической деформации позволяет наряду с уменьшением среднего размера зерен получить массивные образцы с практически беспористой структурой материала, чего не удается достичь компактированием высокодисперсных порошков. Основная особенность структуры СМК материалов, полученных деформационными методами, — наличие неравновесных границ зерен,

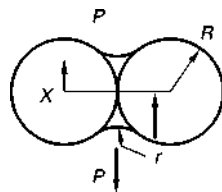


Рис. 10.11
Силы, действующие при спекании сферических частиц

которые служат источником больших упругих напряжений. Другим источником напряжений служат тройные стыки зерен. Свидетельством неравновесности являются диффузный контраст границ и изгибные контуры экстинкции в зернах, наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях таких материалов. Ширина межзеренных границ в СМК материалах составляет, по разным оценкам, от 2 до 10 нм. Неравновесные границы зерен содержат большое количество дислокаций, а в стыках зерен существуют нескомпенсированные дисклинации. Плотность дислокаций в СМК материалах, полученных интенсивной пластической деформацией, составляет $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Заметим, что плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах. Дислокации и дисклинации создают дальнедействующие поля напряжений, концентрирующиеся вблизи границ зерен и тройных стыков и являются причиной избыточной энергии границ зерен. Отжиг деформированного материала приводит к релаксации напряжений и равновесному состоянию границ зерен. Формирование деформационными методами субмикроструктурной структуры сопровождается заметными изменениями физических свойств металлов, сплавов и соединений. Металлы с СМК структурой являются удобными модельными объектами для экспериментального исследования межкристаллитных границ благодаря применимости к ним апробированных методов металлофизики и физики твердого тела. Электронная микроскопия показывает, что основная особенность структуры СМК материалов состоит в наличии произвольно разориентированных неравновесных границ зерен. Для неотожженных СМК металлов и сплавов характерно наличие на зернах (вдоль их границ) контуров экстинкции, свидетельствующих о больших упругих напряжениях. Поскольку плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах раздела, именно неравновесные границы раздела являются основным источником упругих напряжений. После отжига многие зерна полностью очищаются от дислокаций, экстинкционные контуры исчезают, а на границах раздела появляется полосчатый контраст, типичный для равновесного состояния. Последнее указывает, что произошла релаксация этих границ. Еще одно свидетельство наличия упругих напряжений в границах раздела — экспериментально наблюдаемые локальные искажения решетки кристаллитов вблизи их границ [13].

Особый интерес представляет собой нанокерамика на основе оксидов, используемая в качестве нанокатализаторов. Оксиды металлов входят в состав практически всех катализаторов, используемых в промышленности, в качестве либо активной фазы, либо добавок, либо подложки. Для синтеза металлооксидных пористых катализаторов, в том числе наноструктурированных, используются разнообразные химические методы, такие как метод совместного осаждения коллоидов, метод пропитки, аэрозольный метод, метод гидродинамической кавитации, ультразвуковой метод, метод самораспространяющегося поверхностного высокотемпературного синтеза, золь-гель процесс и др. Для каждого процесса требуется свой катализатор, который будет максимально эффективен именно в этом процессе. Для синтеза конкретного катализатора разрабатываются индивидуальные методики, представляющие собой некую модификацию стандартного метода получения данного класса соединений.

Такого рода модификации заключаются в изменении любого из параметров стандартного метода, например концентрации, типа металоосодержащего предшественника, природы добавок, температурного режима, последовательности стадий и т. п.

Всегда существуют нюансы, превращающие отдельную методику в индивидуальный модифицированный вариант синтеза. Наночастицы оксидов металлов, особенно смешанных, могут проявлять уникальные химические свойства благодаря своим малым размерам и высокой плотности поверхностных активных центров, образованных углами и гранями наноструктур. Главной задачей при создании наноразмерных металлоксидных катализаторов является управление их дисперсностью и морфологией. Выбор метода синтеза призван обеспечить достижение обеих целей, поскольку он определяет структуру катализатора, которая, в свою очередь, определяет свойства всей каталитической системы. Известно множество примеров проявления смешанными оксидными катализаторами, имеющими одинаковый состав, но полученными различными методами, разной каталитической активности. Так, например, в коллоидном методе используются мицеллы (микрореакторы), в которых протекают реакции между сольватированными катионами металлов и ионами агентов осаждения. По мнению ряда ученых, наиболее подходящим для получения высокодисперсных гетерогенных катализаторов на основе пористых сложных оксидов является золь-гель метод. Преимуществами данного метода являются возможность контролировать формирование ультратонких порошков, обладающих высокой химической гомогенностью, и низкие энергетические затраты процесса. К настоящему времени золь-гель процесс стал практически стандартным методом направленного синтеза наноразмерных каталитических систем, используемых в структурно-чувствительных реакциях. В основе этого процесса лежит гидролиз моно- и гетерометаллических предшественников, зачастую содержащих органические лиганды. Использование органических групп в создании чисто неорганических золь-гель материалов дает возможность контролировать скорости реакций предшественников, реологию золей, а также гомогенность и микроструктуру получаемых гелей. Еще в 1980-е гг. было отмечено, что оксиды металлов, синтезированные золь-гель методом с использованием в качестве исходных материалов алкоксидов металлов, являются более высокодисперсными системами, чем оксиды, полученные гидролизом неорганических солей металлов в водных растворах. Было показано, что многие хелатные комплексы металлов реагируют с алкоксидными комплексами с образованием гомогенно распределенных по объему смешанных оксидов металлов четко определенной микроструктуры. В последнее время получил развитие новый метод создания металлооксидных катализаторов с помощью так называемого самораспространяющегося поверхностного высокотемпературного синтеза. Этот метод приводит к формированию на поверхности оксидного носителя неравновесных высокодисперсных оксидных фаз, характеризующихся высокой дефектностью. Формирование активной фазы на поверхности носителя происходит в волне горения взаимодействующих между собой металлов, нанесенных из органических солей на поверхность носителя. Образующиеся в результате экзотермической реакции высокодисперсные оксидные фазы заполняют поверхность носителя. Показано, что полученные таким путем катализаторы на основе оксидов редкоземельных металлов обладают высокой активностью в процессе очистки выхлопных газов автомобильных двигателей внутреннего сгорания в так называемом «трехмаршрутном» катализе (протекание трех реакций: окисление CO, углеводородов и восстановление NO) [19].

Специальные виды керамики. Оптическая керамика. Одним из явных достижений современных керамистов является синтез прозрачных керамик, причем прозрачных не только в оптической области. Как научное и научно-техническое направление получение оптической керамики сформировалось относительно недавно. Толчком к быстрому развитию исследований в создании таких

керамик послужили успехи двух групп японских исследователей, получивших керамики иттрий-алюминиевого граната $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ИАГ) с лазерным уровнем оптического качества. Одним из определяющих условий получения столь высококачественных керамик было использование исходных порошков со сферическими наноразмерными частицами. Собственно, с успехом этих работ и связано появление устойчивого понятия «оптическая керамика». За короткое время определились области применения, в которых оптическая керамика потенциально имеет существенные преимущества перед традиционными материалами — стеклами и монокристаллами. Это активные лазерные среды для мощных лазеров, оптические элементы, как пассивные — линзы, так и активные — электро- и магнитооптические элементы, ювелирные изделия, датчики проникающих излучений, прозрачная броня и т. д. Для того чтобы керамика могла рассматриваться как оптическая среда, необходимо, чтобы оптические свойства макрообъема образца керамики — показатель преломления, величины коэффициентов поглощения и рассеяния и т. д. — не отличались от соответствующих свойств элементарных зерен, составляющих саму керамику. Это очевидное требование предполагает, что кристаллические зерна керамики принадлежат к кубической сингонии, на границах зерен отсутствует заметный скачок показателя преломления, а сама граница имеет линейный размер порядка постоянной решетки. Кроме того, в зернах керамики и на границах зерен должны отсутствовать поры любого, от микро- до наноразмера. Таким образом, формирование керамики как оптической среды является комплексной задачей всей технологической цепочки получения керамики. Так, кристаллическая структура зерен определяется химическим составом и условиями синтеза исходных порошков, пористость, зеренная структура, размер и структура границ зерен керамики определяются условиями компактирования порошков и условиями спекания компактов. Среди оптических сред требования к оптическому качеству в лазерной керамике наиболее высоки, поэтому проблемы такой керамики являются общими для оптических керамик. Из числа основных проблем технологии лазерной керамики наиболее ответственной является стадия компактирования как наиболее критическая в формировании беспористой структуры.



Рис. 10.12
Образцы керамических лазерных
элементов фирмы «Коношима Кемикл»

Уровень технологический достижений в получении лазерной керамики задают работы японской фирмы «Коношима Кемикл» (Konoshima Chemical Co. Ltd) [20]. На рис. 10.12 показаны образцы керамических лазерных активных элементов, производимых этой фирмой для лазерных устройств средней мощности.

На таких элементах в США была создана лазерная система с выходной мощностью 67 кВт в квазинепрерывном режиме при накачке лазерными полупроводниковыми диодами.

В ближайшей перспективе рассматривается задача создания систем с выходной мощностью порядка единиц, а в будущем — десятков МВт. Керамические элементы естественно сравнивать с монокристаллами и стеклами как основными лазерными материалами в настоящее время. По уровню оптического качества керамика ИАГ фирмы «Коношима Кемикл» превосходит монокристаллы и практически не уступает лазерным стеклам. Объемная концентрация пор микро- и наноразмеров в этих керамиках не превышает процента, что сравнимо с концентрацией пузырей в кристаллах и стеклах. Толщина переходной области между отдельными зернами должна находиться для разных образцов в пределах 1–10 нм. На рис. 10.13 показаны образцы лазерных керамик ИАГ:Nd, полученных в ИРЭ РАН. На подобных образцах уже получена лазерная генерация при накачке полупроводниковыми диодами [18].

Сегнетоэлектрическая керамика. Поведение наноразмерных сегнетоэлектриков привлекло к себе большое внимание из-за возросшего интереса к фундаментальным свойствам и природе наноразмерных, спонтанно поляризованных сегнетоэлектрических структур и перспектив их практического применения в качестве электромеханических датчиков, инфракрасных фоточувствительных сред и элементов памяти. В последние годы отмечается повышенное внимание исследователей к выращиванию и изучению сегнетоэлектрических нанокристаллов. Существование сегнетоэлектричества в сверхтонких пленках и нанокристаллах ограничено критическим размером $L_{кр}$, который определяется как минимальная толщина пленки или минимальный размер кристалла, совместимый с существованием сегнетоэлектричества. Структурные исследования ультратонких эпитаксиальных перовскитовых пленок титаната свинца, а именно тетрагональности элементарной ячейки, подтвердили существование сегнетоэлектричества в пленках толщиной 1,2 и 2,4 нм. Экспериментальные результаты показали, что критическая толщина очень мала или равна нулю. Для нанокристаллов титаната бария, выращенных золь-гель методом, критический размер (переход в параэлектрическую фазу) составил 50 нм. Нанотрубки титаната бария с диаметром в диапазоне от 3 до 50 нм обнаруживают размерный эффект и критический диаметр 3 нм, при котором происходит переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Нанокристаллы цирконата титаната свинца (ЦТС), полученные путем самоорганизации при обработке сверхтонких пленок при высокой температуре, были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения, а также с помощью АСМ и рентгеновской дифракции. Они обнаружили эпитаксиальный рост на подложке (001) SrTiO_3 , допированной Nb. С помощью АСМ

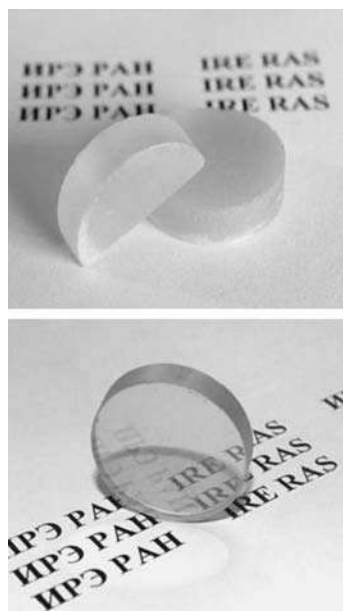


Рис. 10.13.
Лазерная керамика,
полученная в ИРЭ РАН

в пьезоэлектрическом режиме были получены переключение и петли гистерезиса, в этих нанокристаллах наблюдался также фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Этот фазовый переход в нанокристаллах со средним размером 13 нм происходит при температуре 470°C. При высокотемпературном отжиге пленка распадается на кристаллы размером 10–40 нм. Важным шагом на пути создания элементов памяти является образование регулярных структур сегнетоэлектрических нанокристаллов. Такие структуры могут быть созданы путем самоорганизации нанокристаллов с помощью масок или методами литографии. Применение сегнетоэлектрических нанокристаллов, например в системах памяти высокой плотности (и в других технологиях), зависит от кинетики переключения. Наряду с высокой плотностью элементов памяти сегнетоэлектрические нанокристаллы могут обеспечить большую скорость переключения из-за меньшей длины пробега доменов, если только зародышеобразование и пиннинг соответственно контролируются. Первые исследования кинетики переключения сегнетоэлектрических нанокристаллов привели к значению времени переключения порядка микросекунд для полимеров и наносекунд для перовскитов. Эти первые результаты указывают на то, что сегнетоэлектрические нанокристаллы являются перспективными кандидатами для применения в системах памяти высокой плотности [21].

В качестве сегнетоэлектрика керамика на основе цирконата-титаната свинца в последнее время привлекает все большее внимание. Значительный интерес исследователей вызывает сильная зависимость свойств получаемого материала от способа синтеза. Широкое использование пенокерамики в быту и промышленности обуславливает необходимость поиска новых материалов, обладающих пористой структурой. Фрагментарное изучение возможности получения пенокерамики на основе ЦТС показало наличие ряда интересных свойств у таких материалов, которые позволяют использовать ее в каталитических целях, а также для изготовления датчиков давления. Цирконат-титанат свинца обладает пьезоэлектрическими свойствами, которые проявляются благодаря высокой диэлектрической проницаемости, высокому значению коэффициента электромеханической связи, а также существенной спонтанной поляризации. ЦТС является перспективным материалом для изготовления электрооптических модуляторов и переключателей и пр. Кроме того, наличие сегнетоэлектрических свойств определяет его применение в микро- и оптоэлектронике. ЦТС-керамика применяется для изготовления ультразвуковых измерительных преобразователей и гидролокаторов, гидрофонов, электронных зуммеров и звонков, а также датчиков давления и нагрузки. В системе титанат свинца — цирконат свинца образуется непрерывный ряд твердых растворов структурного типа перовскита. Поликристаллический ЦТС составов, отвечающих структурному фазовому переходу, обладает наилучшими пьезоэлектрическими характеристиками, а также максимальной диэлектрической проницаемостью и остаточной поляризацией. Известно, что вблизи структурного фазового перехода из-за флуктуаций состава наблюдается образование двухфазных образцов, содержащих как ромбоэдрическую, так и тетраэдрическую фазу. При этом протяженность двухфазной области обычно составляет 12–15%, однако в некоторых случаях может составлять до 30%. Хорошо из-

вестно, что свойства материалов на основе ЦТС сильно зависят от способа синтеза. Так, использование золь-гель метода получения ЦТС позволяет уменьшить двухфазную область до 2–3%. Другой особенностью двухфазной области является зависимость параметра элементарной ячейки обеих фаз от состава. Интересно отметить, что введение небольшого (около 3%) избытка оксида свинца и повышение температуры твердофазного отжига позволяет существенно уменьшить двухфазную область. Для получения ЦТС используются самые разнообразные методы синтеза. Метод твердофазного синтеза из оксидов соответствующих металлов получил наибольшее распространение для синтеза ЦТС благодаря своей относительной простоте и доступности. Следует отметить ряд существенных недостатков процесса. Во-первых, для процесса спекания используются относительно высокие температуры (около 1300°C). При таких температурах оксид свинца обладает существенной летучестью, следовательно, в ходе синтеза происходит изменение состава образца. Более того, высокие температуры отжига способствуют образованию кристаллитов и агрегатов в отжигаемом порошке, что ухудшает качество и электрические свойства ЦТС-керамики. Кроме того, при твердофазном синтезе предварительную гомогенизацию обычно производят при помощи шаровой мельницы, что может вызвать загрязнение ЦТС веществом используемых в мельнице шариков. Если в качестве шариков используют ZrO_2 , возможно обогащение смеси оксидов цирконием и, следовательно, изменение состава синтезируемой керамики. Несмотря на это, использование предварительного помола позволяет существенно снизить температуру спекания (на 200–300°C), особенно в случае сильных предварительных механохимических воздействий. Кроме того, порошок ЦТС может быть синтезирован вообще без отжига, если помол производится в течение длительного времени в жестких условиях. Среди способов получения ЦТС из неоксидных прекурсоров прежде всего следует выделить метод химического соосаждения, который позволяет получать более однородные и реакционноспособные образцы, в то же время низкие температуры синтеза предотвращают изменение состава образца из-за потери оксида свинца. Чаще всего в данном методе используют соосаждение гидроксидов, которое проводят при строгом контроле концентрации гидроксид-иона. В качестве осадителя используют водный раствор аммиака. Для выбора оптимальных условий соосаждения обычно применяют диаграммы растворимости соответствующих гидроксидов. Синтез ЦТС осуществляют при $pH = 9$. После соосаждения полученную смесь гидроксидов промывают, сушат и прокаливают при температурах 600–900°C. Основным недостатком данного метода является возможность образования агломератов в порошке ЦТС, что препятствует дальнейшему синтезу однородной керамики на его основе. Кроме того, данный метод в основном с успехом используется лишь для получения ЦТС составов вблизи структурного фазового перехода. Использование спекания под горячим давлением позволяет получать цирконийобогащенную керамику, а также избежать проблемы уменьшения однородности керамики из-за агломератов. Метод гидротермального синтеза также подразумевает использование щелочных растворов для осаждения, однако при этом концентрация щелочи гораздо выше, чем в случае соосаждения ($pH = 14$ и выше). Кроме того, гидротермальная обработка раствора

производится при температурах около 260–270°C. Метод самоокисления геля является достаточно необычным способом получения порошка ЦТС. Для этого гель, образованный смесью цитратов и нитратов циркония и свинца с оксидом титана, подвергают процедуре самоокисления, механизм и способ которого являются запатентованными. Получаемый пепел подвергают отжигу при подходящих температурах. Широкое распространение имеет золь-гель синтез. Для получения золя обычно используются ацетат свинца, н-пропилат циркония и изо- или н-пропилат титана. Гель получают путем смешения полученных золь-гелей. Основным недостатком золь-гель метода является использование больших количеств растворителей, однако данный метод позволяет получать достаточно однородные порошки ЦТС. Существенно понизить время синтеза ЦТС и одновременно повысить качество получаемого порошка позволяет комбинированный метод, сочетающий золь-гель синтез и твердофазный метод [22].

Поскольку пористые структуры обладают рядом отличительных свойств, среди которых низкая плотность и теплопроводность, представляет интерес и так называемая пенокерамика. Структура пены в значительной степени определяет ее проницаемость: чем больше количество каналов (выше степень открытости), тем больше проницаемость образца. Известно, что пенистая керамика подразделяется на два больших класса: пены с сотовой структурой и собственно пенокерамику. В первом случае имеется двумерная структура, в то время как во втором пена образована трехмерными ячейками. Среди пенокерамики выделяют пены с закрытой и открытой пористостью. Керамика с открытой пористостью характеризуется наличием каналов, образованных путем объединения нескольких ячеек пены. Такие каналы пронизывают все вещество пены, образуя единую систему. При наличии как закрытой, так и открытой пористости пенокерамические материалы находят применение в качестве термоизоляторов для печей и космических аппаратов, противопожарных покрытий. Керамика с открытой пористостью помимо всего вышеперечисленного используется также в катализе, для изготовления газовых фильтров, а также в двигателях, работающих на дизельном топливе. В настоящее время все большее применение пенокерамика находит в электронике и биомедицине.

Существует большое количество методов получения пенокерамики. Среди них следует выделить генерацию пузырьков в растворе или твердотельной заготовке до или в процессе их термической обработки, спекание твердофазного образца, укладка гранул или волокон в трехмерную структуру, золь-гель или аэрогель-методы, пиролиз различных органических добавок, а также пропитку полимерных каркасов. Метод генерации пузырьков основан на обработке смеси химических веществ таким образом, чтобы вызвать газообразование, порождающее пузырьки, которые и создают пенистую структуру. В качестве веществ, являющихся источниками пузырьков, используют карбид кальция, гидроксид кальция, сульфат алюминия, пероксид водорода. При проведении реакции в кислой среде обычно добавляют металлы, способные восстанавливать водород (магний, кальций, хром, марганец, железо или кобальт). В щелочной среде используют добавки алюминия. Данный метод получения пенокерамики также предполагает использование сушки и отжига образцов

для образования сетчатой керамической структуры. При этом часто в исходную систему вводят вещество, позволяющее получать однородную пену, например силикагель или тальк. Данный метод принципиально позволяет получать керамику с маленькими закрытыми порами. Известно, что данным методом удалось получить пенокерамику на основе ЦТС для комбинированных датчиков давления [22].

10.4. ВОЕННЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Нанотехнологии могут принципиально изменить классическую технику бронирования и средств защиты. В первую очередь это новые, особенно композитные материалы для повышения прочности, термостабильности, химической стойкости; уменьшение веса конструкций в авиа- и ракетостроении. Это нанокомпозиты и композиты с нанопримесями. Развитие наноматериалов позволяет создавать очень легкие и прочные костюмы из так называемых легкобронированных материалов. Производство более легких и прочных наноматериалов будет способствовать созданию обычных типов стрелкового и ствольного оружия с большей дальностью и скорострельностью стрельбы. Это относится и к ракетам, самолетам и другим летательным аппаратам.

Развитие военных нанотехнологий идет по двум направлениям — модификация уже имеющихся видов оружия и разработка принципиально новых. Нанoeлектроника, например, уже подошла к созданию сложных электронных устройств и систем весом в несколько десятков граммов и размером в несколько сантиметров, которые можно легко вмонтировать в личное обмундирование и амуницию военных. Физический объем микропроцессоров в недалеком будущем станет еще меньше. Массовое оснащение ими военнослужащих, объединение их в единые сети позволит управлять ситуацией на поле боя на всех уровнях — от действий взвода до стратегических операций.

Предполагается, что главным свойством nanoоружия является невозможность применения против него любой защиты, кроме нанозащиты. Масштаб исследований и рост числа полужантастических проектов сдерживаются лишь гипотетической опасностью — пока неизвестна реальная токсичность наноматериалов. В последнее время тема нанотехнологий становится все более популярной в зарубежных и отечественных СМИ. Утверждается, что именно технологии, ориентированные на атомную сборку молекул, в ближайшем будущем приведут к кардинальному изменению способов ведения вооруженной борьбы. Однако появление действительно прикладных наноразработок в военной сфере возможно не раньше чем через 25–45 лет.

В США уделяют значительное внимание созданию нового боевого костюма, превращающего каждого американского солдата в самостоятельную, почти полноценную боевую единицу. Защитный слой костюма меняет свои свойства в зависимости от различных воздействий механического характера. Наноформа сама сможет распознавать состояние солдата и лечить его. Форма, например, будет превращаться в медицинскую шину, если будет повреждена голова или шея солдата; перетягивать рану, сужаясь, чтобы боец потерял как можно меньше крови; наконец, материал,

примыкающий непосредственно к ране, будет выделять медикаменты в строго определенных количествах и через нужные промежутки времени. Вакцина будет выделяться и при химической угрозе, а антибактериальными свойствами будет обладать вся ткань наноформы. Форма, чтобы понять состояние бойца, будет периодически его проверять — безболезненно брать у него анализы и исследовать состав пота. Микролаборатория для этого уже два года как изобретена — микроскопический насос, работающий на батарейках, не только берет кровь у солдата, но и проводит необходимый химический анализ, немедленно выявляя наличие тех или иных молекул — свидетельств химических и биологических атак. Пульс, давление, температуру солдата определяют микроскопические датчики в костюме, данные передаются врачу, который находится в сотнях километров от места боевых действий. Тот дает исполнительным системам костюма команду произвести необходимые инъекции. Внешние системы костюма предупредят солдата о химической или биологической атаке, реальной угрозе с воздуха или из-под воды, если он находится в акватории.

Ученые, которые занимаются созданием nanoоружия, утверждают, что благодаря потенциалу наноборки и молекулярного конструирования станет возможным создание невидимых видов вооружения, которое будет в десятки раз мощнее обычного оружия. Оно будет напоминать облако пыли, способное взорвать любой объект, в том числе и подземный. По мнению ряда зарубежных военных специалистов, разведка местности с помощью «умных молекул» станет возможна уже через 7–10 лет. Облако «умной пыли» будет состоять из пылинок, представляющих собой часть системы наблюдения и анализа. Среди них будут видеокамеры с возможностью передачи информации, каналы связи, узлы обработки разведанных [25]. Такой разведцентр, напоминающий небольшое дымное облако, должен самостоятельно перемещаться и обладать высокой степенью живучести и защищенности.

Более вероятна гипотеза «зеленой слизи» (*green goo problem*). Ученые микробиологи предупреждают, что существует реальная возможность создания разрушительных вирусов и бактерий, которые, быстро размножаясь, просто уничтожат всю жизнь на планете, разобрав белковые структуры на отдельные молекулы. В технологическом плане эта задача проще — вирусы могут пользоваться строительным материалом и готовыми энергоресурсами клеток. Так, в 2002 г. группа американских ученых заявила, что создала искусственным методом поливирус, потратив на эту работу более трех лет. В ноябре 2003 г. появилось сообщение о том, что ученые Института альтернативных биологических источников энергии (г. Роквилл, штат Мэриленд) собрали за 14 дней точную живую копию вируса PhiX (Фикс) из коммерчески доступных материалов. PhiX известен тем, что стал первым земным существом, генетический код которого был расшифрован в 1978 г. Его геном состоит из 5386 элементов, которые ученые состыковывали вручную. В будущем ученые намерены сконструировать подобным образом искусственную бактерию и попробовать автоматизировать технологию сборки ДНК, чтобы в дальнейшем создавать более сложные живые организмы. Данный проект вызвал неодобрительные комментарии представителей ЦРУ, опасющихся, что технологии разработки вирусов могут оказаться доступными странам, поддерживающим глобальный терроризм [27].

В армейской научно-исследовательской лаборатории США (U. S. Army Research Laboratory) на основе самосгущающейся жидкости (Shear Thickening

Fluid, STF) создали новую нательную броню для солдат. STF имеет достаточно сложный состав, однако сам принцип работы достаточно прост. В жидкости, которую разработчики называют «полиэтиленгликоль», расположена взвесь наноразмерных частиц, которые образуют с полиэтиленгликолем суспензию, обладающую рядом уникальных физических свойств, в частности она сгущается при сильном механическом воздействии. Когда материал погружают в STF, кремниевые наночастицы поглощаются волокнами ткани. В обычном режиме ткань сохраняет гибкость, но когда материал встречается с внезапным напряжением, вроде попадания пули, частицы нанокремния автоматически создают дополнительное сопротивление. При сдвиговом течении коллоидных суспензий (в данном случае — STF) в условиях увеличения скорости сдвига возможно резкое увеличение вязкости суспензии, что может стимулировать кардинальные изменения в ее микроструктуре за счет агрегирования частиц. При ударной нагрузке на полимерную наносистему происходит диссипация энергии удара, которая расходуется на образование гидрокластеров, препятствующих разрыву пленки полимерной наносистемы. Российскими специалистами исследовалась эффективность защитных свойств опытного образца ткани из «жидкой» брони и стандартного образца, изготовленного из 18 слоев баллистической ткани. Испытания проводились методом метания в них шариков массой 1,04 г и диаметром 6,3 мм (аналог пули) со скоростью 526 м/с. В результате испытаний было установлено, что «жидкая» броня обеспечивает лучшие защитные свойства, выдерживая нагрузку от шариков, летящих со скоростью до 560 м/с. Проведенные исследования указывают, что имеющие место многочисленные западные публикации о разработках «жидкой» брони за рубежом на основе материалов с прослойкой из жидкого оксида кремния в Великобритании и США имеют под собой реальную основу. Как отмечается, бронежилеты из такого материала способны достаточно эффективно защитить человека от удара ножом, некоторых осколочных боеприпасов и пуль, выпущенных из огнестрельного оружия. С учетом относительной простоты изготовления и малого веса таких материалов они уже сейчас вполне пригодны для применения в качестве средств защиты полицейских и некоторых других должностных лиц. В настоящее время в России и за рубежом ведутся исследования с целью обеспечения эффективности «жидкой» брони для защиты военнослужащих от современного стрелкового оружия и осколков большинства взрывных устройств [28].

Компания Crossbow, специализирующаяся на разработке различных электронных устройств, выпустила систему навигации NAV420, которая позволяет управлять военной техникой на расстоянии. При этом блок навигации можно подключить к самолету, кораблю, боевой машине или танку. NAV420 также обеспечивает связь с GPS, выдает точные координаты, скорость и высоту той машины, на которой установлен. Блок защищен от вибрации, герметичен и может работать в различных погодных условиях.

Его уже используют в управлении беспилотными самолетами Global Hawk, в новых машинах типа Hummer, управляемых дистанционно, а также в опытных образцах морских разведывательных судов. Система NAV420 настолько гибкая, что ее используют летчики авианосцев в качестве автопилота. Особенно много хороших отзывов

о работе навигатора в плохую погоду и шторм, когда пилоту трудно посадить самолет на авианосец. Математик Алекс Райан из Исследовательского подразделения Министерства обороны США разработал алгоритмы управления группой боевых единиц, используя при этом природный аналог — улей пчел. Как утверждает Алекс, коллективные насекомые умеют вести войну со своими врагами несколькими способами, и при этом каждая единица улья знает, что ей надо делать. Алекс планирует испытать свой алгоритм на «улье» летающих беспилотных дронов, которые стоят гораздо меньше, чем Global Hawk. Математик попытался смоделировать самовоспроизводящийся управляемый «улей» из наномашин, который будет способен выполнять ряд операций. И тут Алекса постигла неудача — полученная система вела себя слишком хаотично, чтобы ею можно было управлять. Как он говорит, «смоделированная мной система репликаторов через время погружается в полный хаос». Ученому удалось создать алгоритм выполнения некоторых военных операций «ульем» однотипных механизмов, но для его проверки нужны дополнительные исследования. Во всяком случае, репликативного оружия они пока создавать не собираются из-за его неконтролируемости. Самолет Global Hawk уже был в небе над полями сражения в Ираке. С его помощью у командиров была информация в реальном времени о расположении военных единиц противника. Благодаря системе навигации самолет мог вести разведку с больших высот, что очень помогало при возникновении на поверхности пылевых бурь, которые были в первые дни войны в Ираке. Военные машины предполагают оснастить специальной «электрохимической краской», которая позволит им менять цвет наподобие хамелеона, а также предотвратит коррозию и сможет «затягивать» мелкие повреждения на корпусе машины. «Краска» будет состоять из большого количества наномеханизмов, которые позволят выполнять все вышеперечисленные функции. На исследования «нанокраски» Министерство обороны США выделило исследователям около двух миллиардов долларов в год. Также с помощью системы оптических матриц, которые будут отдельными наномашинками в «краске», исследователи хотят добиться эффекта невидимости машины или самолета. Миниатюрные камеры будут считывать изображение с одной стороны устройства, передавая его на фотоэлементы на другой стороне, формируя таким образом изображение заднего фона спереди машины [23].

На основе нанотехнологий можно создать системы глобальной навигации для наведения на цель не только ракет и артиллерийских снарядов, но даже пуль, выстреливаемых из легкого ружья. На космическую орбиту могут быть выведены микроспутники, которые станут уничтожать спутники противника или блокировать их работу. Огромное поле деятельности для нанотехнологов и в совершенствовании уже имеющегося ядерного, химического, биологического оружия, которое будет действовать избирательно — например, проникая в клетки отдельно взятых индивидуумов. Принципиальное отличие нанотехнологического оружия в том, что оно дает возможность тотального контроля за большими коллективами людей и позволяет вести так называемые чистые войны с минимальными потерями личного состава. Особого внимания, по словам Ю. Альтмана, заслуживает применение в военных целях молекулярных нанотехнологий. Успешная программа развития этого направления может дать стороне, своевременно начавшей исследования и разработки, значительное преимущество. Располагая в исходный момент лишь одним-единственным универсальным молекулярным ассемблером (сборщиком молекул) и соответствующей программой сборки, теоретически любое государство будет способно в считанные часы развернуть новые системы оружия.

Совершенно реальные перспективы — у такого вида вооружения, как вакуумная или термобарическая бомба, приоритетные разработки которой при-

надлежат СССР. Принцип действия вакуумной бомбы заключается в распылении и подрыве над целью специального горючего вещества в виде мелкодисперсной пыли или аэрозоля. Основные разрушения производит сверхзвуковая воздушная ударная волна и невероятно высокая температура, возникающая в зоне объемного взрыва. Все живое просто испаряется. Почва из-за этого после взрыва больше похожа на лунный грунт, но нет ни химического, ни радиоактивного загрязнения. Объемность взрыва достигается распылением специальных аэрозолей, которые могут затекать в любые пещеры и щели. Это не требует высокой точности.

Надо отметить, что все эти нанотехнологические способы основываются на доктрине так называемых дистанционных войн. Солдат превращается в оператора высокоточного оружия, оружие это выпускается из-за горизонта, а оператор не видит ни цель, ни последствия своих действий. Управление всеми операциями ведется со спутников.

10.5. НАНОТЕХНОЛОГИИ В МЕДИЦИНЕ И БИОЛОГИИ

Несмотря на явные и неявные успехи нанохимии и нанофизики, наиболее важными для жизнедеятельности любого человека являются наномедицина и нанобиология, поскольку их развитие сулит не только существенное продление человеческой жизни и избавление от многих болезней, в том числе и генетических, но и возможный переход человечества на качественно новую ступень развития. Мы склонны полагать, что заложенная в нанонауке возможность конвергенции органического и неорганического мира таит в себе такие перспективы, которые мы сейчас не можем даже представить.

Нанобиотехнологии в недалеком будущем могут стать одним из наиболее перспективных направлений научно-технического прогресса. При этом необходимо заранее определиться с терминологией, так как относительно этого направления высказываются самые разные мнения. С одной стороны, существует точка зрения, что любые технологии, использующие биологические объекты, априори являются нанотехнологиями, так как все живые системы — это сложные молекулярные комплексы, в которых большинство молекул являются наноструктурами. Тем более это касается геной инженерии. С другой стороны, имеет право на жизнь точка зрения, согласно которой к нанобиотехнологиям относятся только те, конечным продуктом которых являются наноразмерные электромеханические устройства, такие как нанороботы или нанопереклюкатели на основе белков или нуклеиновых кислот. Скорее всего, истина лежит посередине. Разумеется, все биотехнологии не могут рассматриваться как нанотехнологии, так как конечным продуктом большинства биотехнологических процессов, как правило, являются организмы (бактерии, растения, животные), чьи размеры относятся в лучшем случае к микроуровню. Если же в результате технологического процесса получается наноразмерная конструкция (белок, олигонуклеотид, липосома), то важно, чтобы она не просто была выделена из организма-продуцента, но именно была сконструирована тем или иным способом, что подразумевает понимание структуры, механизма

действия и технологии самого процесса сборки или модификации. Очевидно, что к нанобиотехнологиям можно отнести и работы по изучению на модельных биологических системах действия химических наноструктур (фуллеренов, магнитных наносорбентов, нанотрубок и т. п.), которые затем могут иметь медицинское применение. Технологии их применения на человеке — это скорее наномедицина, но подбор условий и изучение механизмов действия на клеточных культурах, органеллах, биомакромолекулах и тем более на живых организмах разного уровня вполне можно отнести именно к области нанобиотехнологий.

В принципе, дать точное однозначное определение нанобиотехнологии, т. е. чем она отличается от некоторых разделов биохимии или, например, генной инженерии, крайне сложно. Это междисциплинарная область, где применяются самые разные подходы, используемые и в других областях науки. Это так же трудно определить, как границу между биофизикой и физико-химической биологией или биохимией и биоорганической химией. В процессе работы, как правило, используются самые различные методы исследования, способы интерпретации результатов. Более конструктивно в каждом конкретном случае рассматривать, является ли данный технологический продукт наноструктурой по своим размерам, был ли он специально сконструирован для определенных технологических целей и основано ли его получение на понимании структурной организации и механизма действия. При этом он может или быть результатом действия некоторой «биологической машины» — продуцента, или сам направленно воздействовать на живые системы [31].

Основными объектами воздействия для современной медицины являются клетка и макромолекулы, но размер клетки человека — 7–20 мкм, а диаметр двойной спирали ДНК — 2,4 нм, поэтому диапазон «нано» в медицине и биологии существенно отличается от физического и химического «нано». Существенные свойства наночастиц в организме определяются как химическим строением молекул, входящих в их состав, так и их размерами, формой и свойствами поверхности [32].

Определение «наномедицины», данное в [33], звучит следующим образом: «Наука и технология диагностики, лечения и предупреждения болезни и травматического повреждения, облегчения боли и сохранения и улучшения здоровья человека, использующие молекулярные инструменты и молекулярные знания о теле человека». В соответствии с этой точкой зрения наномедицина включает в себя пять перекрывающихся областей. Это аналитические методики и инструменты для диагностики *ex vivo*, использующие нанонауку; визуализация нанообъектов (от субмолекулярных событий до болезней в пациентах); поддержка химии и технологий, которые создают наноматериалы и наномашин; нанолечения для лечения болезней, включая биологически активные вещества и системы доставки лекарств; перенос от лаборатории к клинике, включая промышленное масштабирование, аттестацию, регуляцию и оценку безопасности и эффективности.

Использование тех или иных наночастиц в биомедицинских целях определяется их разнообразными параметрическими характеристиками, такими как природа (органические и неорганические вещества), особенности структурной

организации (размер, форма), физические и физико-химические свойства (магнитные, электрические, оптические, механические). Спектр наночастиц, как уже нашедших практическое применение в клинике, так и потенциально перспективных в медицинских целях, довольно широк. Из-за исключительного разнообразия наноматериалов классификация их достаточно произвольна и нет пока общепринятой. Среди них представлены: металлические наночастицы — суперпарамагнитные кристаллы железа, наночастицы благородных металлов (золота и серебра), полупроводниковые наночастицы (квантовые точки) и др.; органические наноматериалы — нанолипосомы, нанокомпозиты из природных материалов, рекомбинантные «неприродные» химерные белки и пептиды и др.; углеродные наночастицы — фуллерены, одно- и многослойные нанотрубки; синтетические нанополимеры — дендримеры и другие синтетические полимеры. Наночастицы обладают мощным потенциалом в качестве эффективной системы доставки лекарственных препаратов. С этой целью используются наночастицы биodeградируемых материалов (природные или синтетические полимеры, липиды), а также металлов. Основные требования, предъявляемые к наноносителям, — отсутствие токсичности, иммуногенности, способность к переносу достаточного количества лекарственного препарата и освобождение его в оптимальной дозе. Наночастицы захватываются клетками более эффективно, чем структуры большего размера, и, следовательно, могут использоваться для транспорта и освобождения лекарств. Лекарственные препараты могут быть интегрированы в матрикс частиц или привязаны к их поверхности. Рациональное развитие наносистем основано на знании характера их взаимодействия с биологическим окружением, популяцией клеток-мишеней, поверхностными рецепторами этих клеток (с учетом изменения их экспрессии в ходе заболевания). Конструированию таких наносистем должно предшествовать тщательное изучение фармакокинетики, биораспределения и эффективности накопления нанокомпозитов в органе-мишени. Стабильность, вне- и внутриклеточное распределение наночастиц в биологическом микроокружении зависят от их химической природы, пространственной организации и размера. При внутривенном введении наночастицы быстро выводятся из крови, аккумулируясь преимущественно в клетках печени и макрофагах краевой зоны селезенки. Этот тканеспецифический пассивный клиренс отражает первичную роль иммунной системы в противостоянии патогенам. Наночастицы применимы для адресной доставки лекарств. Терапевтические и диагностические агенты могут быть инкапсулированы, ковалентно привязаны к наноносителям или адсорбированы на них. Благодаря малому размеру и функционализации, которая обеспечивается путем модификации поверхности наночастиц синтетическими полимерами и соответствующими лигандами, корпускулярные наноносители нацелены на определенный тип клеток и поступают в заданный участок организма после системного введения. Для покрытия наночастиц особенно часто используется полиэтиленгликоль (ПЭГ), который создает эффект «стерической стабилизации». В качестве стерических стабилизаторов, наряду с ПЭГ, применяются и альтернативные полимеры, в частности на основе полиоксазолина, поливинилэтанола и полиглицерола. После достижения заданного участка стабилизирующее покрытие наночастиц в большинстве

случаев начинает играть отрицательную роль, препятствуя эффективному освобождению лекарственных препаратов, и его надо каким-то образом удалить. Молекулы стабилизаторов привязывают к поверхности наночастиц с помощью линкерных структур. Линкеры подбирают таким образом, чтобы при попадании в заданное микроокружение нарушалась связь между стабилизирующим покрытием и наночастицей. Адресная доставка наночастиц осуществляется двумя способами — пассивным и управляемым транспортом. Первый способствует спонтанному накоплению длительно циркулирующих наночастиц в очагах воспаления и ткани солидных опухолей благодаря проявлению феномена «повышенной проницаемости и задержки». Отсутствие (в случае солидных опухолей) или недостаточность лимфатической системы, ответственной за дренаж макромолекул из здоровых тканей, приводят к накоплению наночастиц в патологически измененной ткани. Прицельная доставка наночастиц осуществляется путем конъюгации соответствующего лиганда с их поверхностью. Такими лигандами могут быть моноклональные антитела или их фрагменты, другие белки, пептиды, малые молекулы и аптамеры. В качестве целевых лигандов широко используются малые синтетические пептиды, которые более стабильны, чем молекулы антител, и, скорее всего, неиммуногенны. Лигандами могут служить также углеводы — лактоза, галактоза и манноза. В последнее время все более широкое применение получают аптамеры. Эти целевые продукты селекции олигонуклеотидной природы обладают высоким сродством и специфичностью к заданной мишени. Их можно рассматривать как искусственные аналоги антител, отличающиеся от последних существенно меньшим размером. Конструкция некоторых носителей такова, что они способны активироваться в условиях меняющегося pH окружающей среды, а также под воздействием химических стимулов, быстро изменяющегося магнитного поля или внешнего источника тепловой энергии. За счет модификации носителей возможен контроль целостности частиц, скорости освобождения и локального выхода лекарств на органном, клеточном и субклеточном уровнях [34].

Уникальные особенности нуклеиновых кислот (НК), такие как способность к самоорганизации, самовоспроизведению, молекулярному узнаванию мишени, и возможность их интеграции в клеточный геном лежат в основе генной терапии — лечения наследственных, мультифакториальных и инфекционных заболеваний путем введения экзогенного генетического материала в клетки пациентов с целью направленного изменения генетических дефектов или придания отдельным клеточным органеллам новых свойств. Со времени первых работ по генной терапии создание способов и систем доставки экзогенного генетического материала в определенные органы, ткани или клетки было и остается основной проблемой, от решения которой зависит успешное применение методов генной терапии. Основная цель исследований в этой области — это разработка векторов, т. е. адресных систем доставки генов в локальные участки тканей и в определенные типы клеток, обеспечивающих высокий уровень экспрессии терапевтических генов в организме. Эти векторы должны на своем пути пройти через биологические барьеры, такие как стенки желудочно-кишечного тракта, капилляров, гемато-энцефалический барьер, мембраны клеток и клеточных органелл. Они должны достигать специфических клеток-ми-

шеней, обеспечивать эффективный генный перенос в высокий процент этих клеток, внедряться в определенные области генома, регулироваться введением определенных реагентов или собственными сигналами организма, быть экономичными в производстве и обеспечивать необходимый терапевтический результат. Кроме того, векторы должны обеспечивать защиту генетического материала от действия клеточных нуклеаз. Преодоление биологических барьеров комплексами нуклеиновая кислота — вектор и тканеспецифичность достигаются за счет подбора размеров и поверхностных свойств векторных частиц, изменения их заряда («пассивное нацеливание»), интеграции на поверхность векторных молекул специализированных транспортных белков, таких как моноклональные антитела к специфическим опухолевым антигенам, пептидные гормоны, онкофетальные белки, «тройные» пептиды и другие («биологическое нацеливание»).

В последние годы активно развивается направление, которое получило название «магнитное нацеливание». Оно включает применение магнитных наночастиц и внешнего магнитного поля для направленной доставки терапевтических агентов к определенным тканям и органам организма. С помощью флуоресцентной микроскопии в режиме реального времени можно следить за продвижением магнитных комплексов в клетки-мишени. Так, было установлено, что под действием магнитного поля происходит кооперативное движение липоплексов, состоящих из молекул ДНК, липидной оболочки и магнитных наночастиц, к мишени и увеличение их концентрации на поверхности клеток. Проникновение нуклеиновых кислот, ковалентно или нековалентно связанных с вектором, в клетку-мишень происходит в результате эндоцитоза, который может осуществляться по неспецифическому или рецепторопосредованному механизмам. Наиболее распространен рецепторопосредованный эндоцитоз, который представляет собой сложный механизм, используемый клетками для выборочной интернализации белков цитоплазматической мембраны. Большинство этих белков являются рецепторами на клеточной поверхности для внеклеточных лигандов. Исследование механизмов рецепторопосредованного эндоцитоза позволило создать системы направленной доставки лекарственных/диагностических препаратов в опухолевые клетки. С развитием нанобиотехнологии работы в области создания систем доставки лекарственных и диагностических препаратов, включая нуклеиновые кислоты, в клетки протекают по двум направлениям: 1) получение наносомальных форм уже созданных и изученных соединений и их доставка с использованием традиционных способов и 2) создание и исследование новых классов нанотранспортных средств доставки (нановекторов), так как множество известных сейчас векторов не может обеспечить весь спектр нужных терапевтических функций. Целью создания нанотранспортных систем доставки диагностических и терапевтических препаратов в клетки и получения наносомальных форм уже созданных и изученных соединений является повышение эффективности и селективности действия этих препаратов, а следовательно, эффективности диагностики и лечения. Применение наночастиц и наноконтейнеров позволит защитить доставляемые препараты от разрушения ферментами крови и иммунной системой, снизить эффективную дозу препарата за счет повышения его локальной концентрации в очаге желаемого воздействия и снижения вне его, что в результате позволит уменьшить продолжительность лечения и приведет к уменьшению вероятности ложной диагностики и токсичности лечения. Использование многофункциональных нанопрепаратов даст возможность комбинировать профилактику, диагностику и лечение. Ожидается, что в ближайшее время успехи нанотехнологии и наномедицины приведут к созданию новых препаратов индивидуального назначения и позволят существенно снизить затраты здравоохранения на лечение и компенсацию побочных эффектов от применения токсичных терапевтических препаратов [35].

Наночастицы, применяемые в качестве лекарств или их носителей, будут играть одну из наиболее важных ролей в будущей лекарственной терапии благодаря своим уникальным биологическим, химическим и физическим свойствам, обусловленным их размерами. Преимущества наноструктурированных средств доставки заключаются в способности доставлять молекулы диагностических/лекарственных препаратов непосредственно в целевые клетки-мишени, включая клетки опухоли. Так, наночастицы с размерами 60–200 нм будут накапливаться в опухоли, поскольку сосуды, снабжающие ее кровью, имеют поры диаметром 100–1000 нм, в отличие от нормальных сосудов, снабжающих кровью сердце, мозг, легкие и имеющих поры менее 10 нм.

Использование нанотранспортных средств доставки позволяет существенно изменять характер действия препарата. Так, было показано, что у терапевтических молекул, доставляемых в организм с помощью наночастиц, меняется фармакокинетика. Увеличение концентрации таких препаратов во времени происходит равномерно, т. е. наблюдается идеальная временная зависимость нулевого порядка, в то время как при использовании препаратов, попадающих в организм перорально или в результате инъекции истинных растворов, увеличение концентрации кинетической кривой первого порядка (концентрация экспоненциально увеличивается во времени). Это позволяет более точно планировать дозировки препарата и пролонгировать его действие. Нанотранспортные системы, используемые для доставки нуклеиновых кислот в клетки, можно условно разделить на несколько классов: биологические и биогенные, в состав которых входят материалы природного происхождения, либо синтетические биомолекулы и их фрагменты природного строения; полимерные наночастицы, при создании которых используются неприродные мономерные и полимерные материалы, и неорганические. На рис. 10.14 приведены типы структурной организации наночастиц, используемых для доставки нуклеиновых кислот в клетки. Использование металлов позволяет создавать векторные системы, обладающие рядом уникальных свойств. Так, их активность (и в частности, высвобождение терапевтического агента) может быть модулирована термическим воздействием (например, нагревая сконцентрированные в опухоли золотые наносферы слабым лучом инфракрасного лазера, проникающего глубоко в ткани, опухоль можно «выжечь»), а также изменением магнитного поля (так, коллоидный раствор наночастиц, обладающих ферромагнитными свойствами, можно доставить в опухоль с помощью постоянных магнитов, а действием переменного магнитного поля разогреть до температуры, при которой раковые клетки гибнут, а окружающие ткани не повреждаются). При этом показано, что металлические наночастицы могут эффективно проникать вглубь эпидермиса. Часто наночастицы имеют кремниевое ядро и внешнюю оболочку, сформированную атомами металла. Низкая токсичность, доступность и возможность легкой функционализации поверхности наночастиц кремния привлекают к ним внимание многих исследователей. Плотность и диаметр нанопор могут тщательно контролироваться для достижения постоянной скорости миграции лекарственных/диагностических препаратов из пористой структуры. Для получения конъюгатов наночастиц на основе кремния с лекарственными препаратами их суспензии смешивают и затем высушивают до

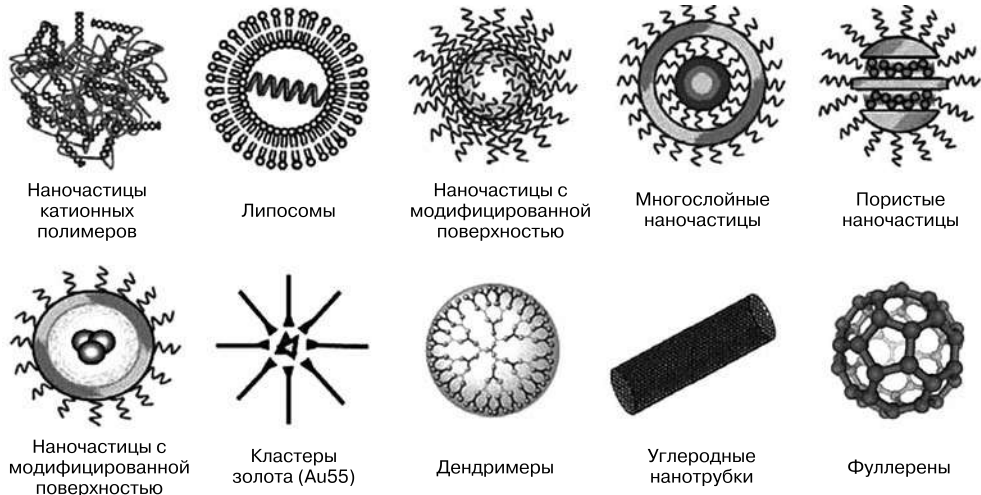


Рис. 10.14
Типы структурной организации наночастиц

осаждения молекул биопрепарата на поверхности наночастиц. Пористые наночастицы на основе кремния используются в качестве систем для доставки в клетки антибиотиков, ферментов и ДНК. Плотность и диаметр нанопор могут тщательно контролироваться для достижения постоянной скорости миграции лекарственных/диагностических препаратов из пористой структуры. Так, пористые наночастицы кремния, поверхность которых была ковалентно модифицирована дендримерами на основе полиамидоамина, успешно использовались для доставки плазмидной ДНК и флуоресцентных красителей в клетки опухолей и нервных волокон человека. Оказалось, что эффективность трансфекции клеток такими соединениями выше, чем при использовании коммерческих трансфицирующих агентов, однако они не проникают в клеточное ядро, а находятся в цитоплазме. Монодисперсные стабильные водные суспензии наночастиц кремния, поверхность которых модифицирована аминокислотными соединениями, эффективно образуют комплексы с ДНК. В составе таких частиц ДНК защищена от нуклеазного гидролиза. В экспериментах *in vitro* было установлено, что комплексы модифицированных наночастиц кремния с инкапсулированным флуоресцентным красителем и иммобилизованной на их поверхности ДНК проникают в цитоплазму и доставляют ДНК в ядро. По сравнению с липосомами наночастицы кремния, поверхность которых модифицирована аминокислотными соединениями, обладают лучшей биосовместимостью и практически нетоксичны для клетки. Такие флуоресцентно меченные модифицированные наночастицы кремния предлагают использовать одновременно для мониторинга внутриклеточных процессов и в терапевтических целях [35].

Наночастицы фосфата кальция биологически совместимы с тканями организма, обладают хорошей способностью к биodeградации и низкой токсичностью, благодаря чему привлекают внимание многих исследователей в области конструирования систем доставки экзогенного генетического материала в клетки. Наночастицы фосфат кальция/ДНК получают методом осаждения

с последующей иммобилизацией на их поверхности ДНК или олигонуклеотидов. Такие частицы имеют размер порядка 80 нм и формируют стабильные коллоидные монодисперсные растворы. Наночастицы на основе фосфата кальция успешно используют для доставки нуклеиновых кислот в клетки. Методом флуоресцентной микроскопии было показано, что наночастицы фосфата кальция, содержащие одновременно молекулы ДНК и флуоресцентный краситель тетраметилродаминизотиоцианат, аккумулируются внутри клетки и в ее ядре. Основным недостатком нуклеиновых кислот как биомедицинских препаратов является их деградация в клетке под действием клеточных нуклеаз. Для защиты от нуклеазной деградации были сконструированы многослойные наночастицы фосфат кальция/ДНК, в которых ДНК находится как внутри частицы, сформированной из нескольких слоев фосфата кальция (что защищает ее от действия клеточных нуклеаз), так и на ее поверхности (что служит защитой от агрегации и осаждения и позволяет существенно увеличить срок хранения таких частиц без потери трансфицирующей активности). Продемонстрировано, что такой подход позволяет существенно увеличить эффективность трансфекции. Успехи наномедицины, сочетающей молекулярные инструменты и углубленное понимание архитектуры клетки и биохимических процессов, происходящих в ней, дают основание надеяться на создание уже в ближайшем будущем более эффективных препаратов, обладающих меньшими побочными эффектами и/или не вызывающих неблагоприятной реакции организма. Большинство экспертов, причастных к нанотехнологии, придерживаются мнения, что нанотехнология обеспечит лекарственные средства целительными свойствами, которые не могут быть достигнуты с помощью других стратегий. Новые наноматериалы и нанотехнологии могут иметь существенно отличающиеся токсикологические и экотоксикологические свойства, что обусловлено чрезвычайно большим отношением площади их поверхности к объему; высокой реакционной способностью наноструктур, способностью их к аккумуляции в окружающей среде и пищевых цепочках; возможностью проникновения в печень, мозг, легкие и другие органы человека. Из-за своих малых размеров и особых поверхностных свойств наночастицы плохо распознаются иммунной системой и могут даже увеличить ее реакцию на антигены. Более того, так как размер наночастиц сравним с размерами биополимеров, наночастицы могут влиять на сигнальную систему клетки, а наночастицы, попавшие внутрь клетки, могут взаимодействовать с различными субклеточными структурами, в том числе повреждая структуру ДНК. Обнаружение новых свойств наноматериалов обуславливает необходимость выявления и оценки связанных с их применением экологических и биологических рисков. К настоящему времени, несмотря на многочисленные исследования и дебаты в этой области, способы испытания биологической безопасности остаются малоопределенными. Механизмы биологического, в частности токсического, действия наноструктур мало изучены. В связи с этим первостепенное значение приобретает разработка методов направленного прогнозирования спектра экологических и биологических опасностей и управления рисками, связанными с производством, использованием и утилизацией различных нанообъектов. Масштабируемость производ-

ства наночастиц также является проблемой, для успешного решения которой необходимы создание производственных стандартов для наноматериалов, стандартизация методов характеристики и анализа наночастиц. Воздействие наночастиц на организм человека, очевидно, зависит от многих параметров, таких как химический состав, размер и площадь поверхности частицы, характеристики покрытия, биосовместимость. И до тех пор пока не будет понятна общая картина влияния наночастиц на здоровье человека, необходима отдельная оценка возможных рисков для каждого наноматериала. Ожидания, связанные с введением нанотехнологий в медицинский сектор и разработкой новых технологий для охраны здоровья, которые могут существенно повысить качество медицинских услуг, чрезвычайно высоки. Лекарства, диагностические системы и медицинские устройства будущего, появившиеся при помощи нанотехнологий, помогут глубже исследовать молекулярные процессы, определяющие жизненно важные функции организма, что, в свою очередь, позволит сделать лечение различных заболеваний более точным и определенным, чем сегодня. Комбинирование нанотехнологий с другими технологиями, такими как комбинаторная химия, биоинформатика, вычислительные методы дизайна новых лекарств, распознавание образов и обработка данных, приведет к открытию и развитию новых препаратов индивидуального назначения, основанных на особенностях генотипов конкретных людей. Тем самым речь будет идти об улучшении такого важного социального параметра, как качество жизни [35].

Как видно, акцент в наномедицине и нанобиологии переносится с нанобъекта на нановоздействие, что существенно отличается от подхода нанохимии и нанофизики. При этом особое внимание уделяется инструментарию. На настоящий момент реализованный уровень в наномедицине — это наноконтейнерная доставка лекарственных и диагностических субстанций в нужное место. Поэтому одна из актуальных задач — это направленный транспорт, в идеале — направляемый самой мишенью, как лимфоциты и стволовые клетки плывут к зоне воспаления по градиенту концентрации медиаторов воспаления. Такой транспорт может быть реализован несколькими механизмами. *Пассивное нацеливание*, которое наблюдается в зонах воспаления, где капилляры имеют более крупные поры, чем в нормальных тканях, что позволяет использовать наночастицы, размеры которых больше диаметра пор в нормальных тканях, но меньше диаметра пор в воспаленных тканях. Поэтому из зоны кровотока они могут попадать только в воспаленные или опухолевые ткани. Для опухолей предельный размер пор — порядка 200 нм. *Естественными мишенями* для наночастиц являются клетки моноцитарно-макрофагальной системы (фагоциты), основной задачей которых является поглощение бактерий и вирусов с целью их уничтожения и формирования иммунного ответа. Указанное свойство наночастиц используется при конструировании вакцин. Так как такие клетки являются антиген-представляющими, загрузка наночастиц антигеном безвредного микроорганизма (вируса или бактерии) приводит к избирательной доставке этого антигена в антиген-представляющую клетку естественным путем. Этот прием очень эффективен [36].

Это свойство также может быть использовано для лечения внутриклеточных инфекций. Некоторые бактерии (возбудители туберкулеза, болезни легионеров, проказы и т. п.) после поглощения их макрофагами включают специфические механизмы внутри макрофага, которые предохраняют их от переваривания. Таким образом, они прячутся и от иммунной системы, и от лекарств. Введение в организм наночастиц, загруженных антибиотиками, способствует доставке лекарственного вещества в макрофаги, где скрываются бактерии, что существенно улучшает эффективность противомикробной терапии. Самым эффективным способом направленной доставки является активное нацеливание. Это достигается присоединением к наночастице молекулы, которая специфически связывается с клеткой-мишенью. Это так называемая концепция «волшебной пули» — конъюгата лекарственного вещества и молекулярного адреса — вещества, имеющего рецептор на клетке-мишени. В идеале, куда бы «волшебная пуля» ни вводилась, она найдет клетку-мишень и проникнет в нее [32].

С точки зрения практической медицины можно выделить следующие направления развития нанобиотехнологий, успех которых необходим для развития клинической протеомики: 1) АСМ для медицинской протеомики и диагностики инфекционных и онкологических заболеваний; 2) биосенсорные нанодиагностикумы; 3) нанопоры для регистрации единичных олигонуклеотидов и секвенирования генома; 4) наночастицы как контейнеры для доставки лекарств; 5) наночастицы как лекарства; 6) нанороботы для медицинских применений; 7) синтезированные (искусственные) геномы на основе ДНК как саморазмножающиеся системы; 8) нанотехнологии в регенеративной медицине (тканевая инженерия) [37].

Проведение медицинской диагностики заболеваний путем непосредственного наблюдения за молекулярными системами позволяет снизить ограничения традиционных методик, связанные с низкой чувствительностью и производительностью. Внедрение нанотехнологических подходов в практику медицинской диагностики позволит обеспечить следующие практические результаты: повышение чувствительности и экспрессности анализа для ранней диагностики заболеваний, что уже в ближайшее время может быть использовано для обнаружения онкологических, эндокринных и сердечно-сосудистых заболеваний, вирусных и бактериальных инфекций; повышение производительности позволяет проводить комплексное обследование по набору диагностических критериев, что может быть использовано для индивидуализированного подхода к лечению и профилактике.

Технологии живых систем перспективны с точки зрения контролируемого создания наноустройств различного назначения. Принципиально важной особенностью биологических систем является способность к самовоспроизведению. В рамках ближайшего временного периода целесообразно начать разработку в области создания минимальной искусственной биосистемы, способной самостоятельно выполнять лишь одну базовую функцию — воспроизводить сама себя. Технологический задел в области создания самовоспроизводящихся геномов определяется производительными мощностями современного оборудования для синтеза последовательностей ДНК, который в настоящее время позволяет синтезировать геном простейшего микроорганизма за одну неделю. В России имеются необходимая компонентная база и коллективы с опы-

том синтеза (конструирования) олигонуклеотидных конструкций. Теоретическая база для конструирования искусственных геномов создана в рамках исследований в области биоинформатики и системной биологии, по которым Россия имеет приоритетные заделы, подтвержденные публикациями в рейтинговых международных изданиях, но практического опыта создания синтетических геномов у российских коллективов нет [38].

Специфический интерес с точки зрения наномедицины и нанобиологии представляют фотохимические наносистемы, в которых процессы осуществляются на супрамолекулярном, молекулярном и наноструктурном уровнях, особенно для органических систем, поскольку органическая химия имеет прямое отношение к жизнедеятельности человека. Самой полезной областью в этом плане является фотохимическое обеззараживание как при прямом облучении УФ-излучением, так и при применении фотохимического катализа, например на окислах TiO_2 , для фотодеструкции многих видов бактерий и вирусов, находящихся как в воде, так и на поверхностях различного вида [39, 40]. Интенсивно развивается фотодинамическая терапия, в основе которой лежит использование светочувствительных материалов, известных как сенсibilизаторы. Эти вещества способны выделять «реактивный кислород», уничтожающий раковые клетки, что особенно эффективно при лечении рака легких. Однако существующие на сегодняшний день сенсibilизаторы разлагаются под воздействием солнечного света, что ограничивает их практическое применение. Кроме того, они токсичны и вызывают побочные эффекты. Было предложено использовать специальные полимерные наночастицы, которые доставляют сенсibilизаторы к раковым клеткам, после чего сенсibilизаторы высвобождаются и производят противораковый эффект. Для создания таких наночастиц использовали биоразлагаемый полимер, известный как полиакрилгликолевая кислота. Эти наночастицы были использованы для инкапсулирования фоточувствительного сенсibilизатора. Молекулы сенсibilизатора агрегируются внутри наночастицы, что позволяет минимизировать влияние на них солнечного света. Это также исключает побочный эффект токсичности сенсibilизаторов во время циркуляции в кровотоке. Микрофотография такой наночастицы приведена на рис. 10.15 [41].

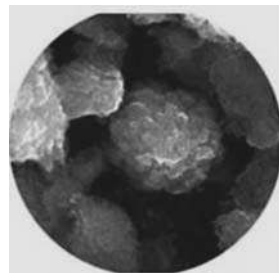


Рис. 10.15
Наночастица для
доставки лекарств [41]

В области медицины применяются методы фототерапии, которые повышают иммунитет и обеспечивают эффективное лечение раковых опухолей и других заболеваний организма. Фотополимеризующиеся материалы находят применение для надежного пломбирования зубов. Сенсоры УФ-излучения и фотохромные офтальмологические линзы обеспечивают комфортное пребывание человека на солнечном свету. Фотохромные средства защиты от мощных световых импульсов предотвращают необратимое повреждение органов зрения. Важное значение приобретают результаты фотохимических исследований в биологии, что позволяет не только понять процессы, протекающие в живых организмах, в частности в органах зрения, но и использовать светочувствительные

биологические материалы в технических средствах фотоники. Особое внимание привлекает разработка фотоуправляемых биосенсоров и систем фоторегулирования биологической активностью, в частности ферментативных окислительно-восстановительных реакций [42].

В работах на клеточном уровне возникает необходимость проведения качественного и количественного анализа и определения ультрамикроразнообразий анализируемого вещества, что требует разработки специфических и высокочувствительных методов регистрации. К таковым можно отнести применение магнитных частиц и последующее детектирование параметров их магнитного поля. Преимущество магнитных частиц состоит в том, что они могут управляться внешним магнитным полем, а связывание поверхности этих частиц с биологически активными веществами обеспечивает их применение для избирательного воздействия с клетками, макромолекулами и другими биологическими структурами. Магнитные частицы используют в биосенсорах для диагностики, для клеточного сортирования (метод иммуномагнитной сепарации клеток), для выделения и очистки биологически активных веществ из сложных смесей, для адресной доставки лекарств в зоны патологии, для локальной магнитной гипертермии при лечении злокачественной опухоли [43].

Наноразмерные частицы железа и магния стимулируют процессы регенерации экспериментальных полнослойных ран, сокращая период полузаживления ран на 30–60% по сравнению с контрольными животными. Степень появления ранозаживляющего действия зависит от вида элемента (магний или железо) и вида основы-носителя. Приготовленные биологически активные препараты на основе наночастиц железа и магния имеют кроме металлической фазы оксидную и гидроксидную. Последние, присутствующие на поверхности наноразмерных частиц металлов, образуют защитную оболочку, которая предохраняет от ее быстрого растворения, обеспечивая регенерирующую активность, ускоряя заживление экспериментальных полнослойных ран, при этом обладая пролонгированным действием [44].

Прикрепление биомолекул к поверхности металлических наночастиц или иных наноструктур за счет физической адсорбции или ковалентного связывания с тиол-модифицированными группами биомолекул называют функционализацией, а сама функционализированная наночастица называется биоконъюгатом или просто конъюгатом [45, 46]. Одним из наиболее перспективных направлений использования металлических наноструктур является применение золотых нанооболочек для диагностических целей. Основная идея этого подхода заключается в комбинировании молекулярного узнавания (например, антиген-антитело или ДНК-ДНК гибридизации) и высокой рассеивающей способности наночастиц, конъюгированных с биомолекулами-зондами. При этом акт биоспецифического связывания с молекулами-мишенями на поверхности клетки (например, раковой) легко визуализируется с помощью техники темнопольной микроскопии. Золотые наностержни и нанооболочки представляют очень перспективную платформу для селективной фототермической лазерной терапии раковых опухолей. Конъюгаты плазмонно-резонансных наночастиц с олигонуклеотидами являются реальной перспективной альтернативой для замены флуоресцентных меток в генных чипах с повышением чувствительности детектирования при сохранении экспрессности, скорости, производительности и стоимости анализов [47]. Магнитные наночастицы могут успешно применяться для детектирования путей эво-

люции и миграции стволовых клеток костного мозга в поврежденный орган и регенерации различных тканей. Для создания наночастиц нанокристаллических магнитных материалов можно использовать метод газофазного синтеза, затем разработать методы нанесения магнитных наномаркеров на клетки (клетка не должна утратить способности к дальнейшему биоактивному делению, регенерации и т. п.), разработать магнитные методы контроля и аттестации клеток, содержащих магнитные наночастицы, методы электрохимической детекции клеток, содержащих нанокислоты на основе железа, и разработать новый сенсор, включающий слой графитосодержащего наноматериала в качестве трансдьюсера и антитела в качестве рецептора [48].

Идеальным биосовместимым материалом для организма является такой, который обладает низкой реактогенностью и ни он, ни продукты его деградации не оказывают отрицательного воздействия на организм при длительном воздействии. С этой точки зрения наиболее подходящим материалом является углерод — основа органической жизни. Поскольку в основе любой органической молекулы лежит цепочка углеродных атомов, интерес должны вызывать цепочечные углеродные структуры.

Абсолютная биологическая совместимость углерода была предсказана еще в 1975 г. на основе предположения, что углерод, с отсутствующими свободными ковалентными связями, не будет оказывать химического и физического влияния на ткани реципиента и не будет вызывать клеточных реакций на инородное тело [49]. С этой точки зрения фуллерены являются основой для биологически совместимых биоимплантов. А полученные недавно фуллереноподобные структуры из золота тем более (рис. 10.16). В отличие от углеродных фуллеренов, состоящих из 60 атомов углерода, золотые «наноклетки» состоят из 16, 17 или 18 атомов благородного металла. Новые наноструктуры назвали «полые золотые клетки» (*hollow golden cages*). Диаметр золотых наноструктур — всего 6 Å. Внутри этой наноклетки можно поместить один единственный небольшой атом, например атом водорода [50].



Рис. 10.16
Золотой фуллерен

Нанокompозитные структуры давно привлекают внимание биологов и инженеров, так как благодаря различным функциональным свойствам составляющих их компонентов становится реальным их применение в медицине. Группа ученых из Китая сообщает о синтезе нанокольца, представляющих собой композит золотых наночастиц со сплавом Ni_7Co_3 и сочетающих оптические характеристики благородного металла с суперпарамагнитными характеристиками сплава. Полученный материал выглядит перспективным для одновременного проведения диагностики онкологических заболеваний (метки раковых клеток) и их лечения (проведение гипертермии). Ими был проведен успешный синтез нанокольца Ni_7Co_3 , которые используются в качестве исходного «реагента». В ходе синтеза в настоящей работе отрицательно заряженные группы AuCl_4^- осаждались на положительно заряженную поверхность нанокольца, а потом происходил рост золотых наночастиц. Варьированием соотношения $\text{Ni}_7\text{Co}_3/\text{Au}$ удавалось получать нанокольца с различным количеством золотых наночастиц.

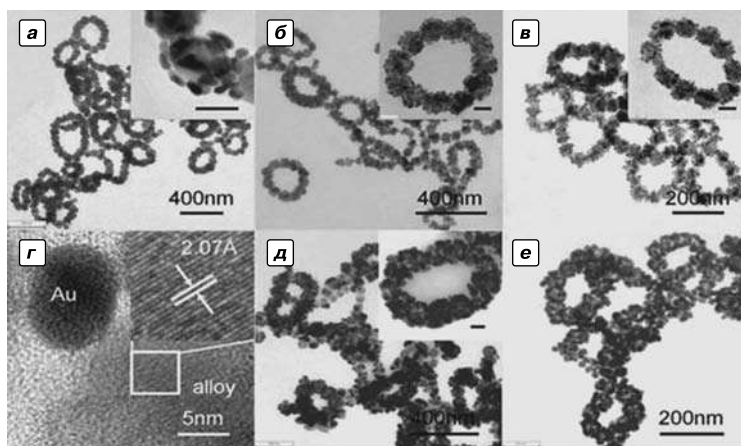


Рис. 10.17
Образцы магнитных наноколец:

a — (1:1); *б* — (2:1); *в* — (5:1); *г* — HRTEM — (5:1); *д* — (1:2); *е* — (1:2).

На рис. 10.17 приведена микрофотография образцов композитных наноколец, синтезированных при различных соотношениях концентраций $\text{Ni}_7\text{Co}_3/\text{Au}$ и протравленного соляной кислотой. По данным магнитных измерений, «колечкообразная» форма частиц оказывает влияние на петлю магнитного гистерезиса, на которую также влияет и соотношение количества $\text{Ni}_7\text{Co}_3/\text{Au}$ в образце. Полученные нанокомпозиты $\text{Ni}_7\text{Co}_3/\text{Au}$ прошли успешный тест на некоторых культурах раковых клеток. По полученным данным, в клетках нанокольца скапливаются в эндосоме и цитозоле и могут эффективно работать в качестве меток [51].

На основе нанотрубок была реализована попытка создать интерфейсы между полупроводниковой электроникой и нервными клетками. Причем отдельные живые клетки не только способны длительное время жить *in vitro*, передавать и принимать сигналы на матрицу нанотранзисторов, но и создавать между собой разветвленные нейронные сети.

Время жизни клеток зависит от ряда параметров: состава питательного раствора, интенсивности их использования и т. д. На этой же основе был создан нейрочип, в котором клетки самоорганизуются и сами создают сложные разветвленные нейронные связи между собой. От одной клетки к другой были перекинута «мостики» из пучков углеродных нанотрубок длиной около 100 микрон, как это показано на рис. 10.18.

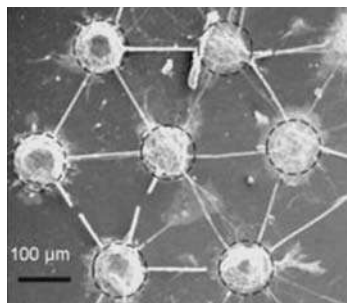


Рис. 10.18
Нейросеть связанных живых клеток

Культура клеток размещалась на кварцевой пластине, которая не содержала микроэлектронных компонент. Нейроны не присоединялись к этой поверхности, зато начали собираться в кластеры благодаря нанотрубкам. Такие кластеры составляли от 20 до 100 клеток [52].

Исследователям из Италии удалось вырастить культуру нервных клеток из гиппокампального отдела головного мозга человека на субстрате из сети углеродных нанотрубок с целью улучшения передачи нервных импульсов между клетками. На основании моделей разветвлений нанотрубок ученые надеялись когда-то создать сложные нейросети, которые будут изменять свою структуру и будут пригодны для вычислительной техники или помогут при создании искусственного интеллекта. Попытки соединить неживое с живым уже увенчались успехом: интерфейсы кремний — нервная клетка работают в лабораторных условиях и могут передавать сигналы [53]. Отростки нейронов цилиндричны и напоминают по структуре нанотрубки, которые могут быть и проводниками электричества, и полупроводниками, поэтому с их помощью можно соединять отдельные нейроны между собой. Для того чтобы создать нужный субстрат, по морфологии напоминающий нейросеть, исследователи взяли многослойные нанотрубки с функциональными пиролидиновыми группами. Эти химические соединения облегчают растворение нанотрубок в органическом растворителе диметилформамиде. Затем они расположили нанотрубки в случайном порядке на стеклянной поверхности и добавили растворитель. Через некоторое время у них была точная аналогия нейросети, только составленная из углеродных нанотрубок. Как только искусственная нейросеть из нанотрубок была получена в достаточном количестве, ученые расположили на ней нейроны гиппокампальной области головного мозга, причем для проверки нейроны выращивали отдельно на чистой стеклянной поверхности. По прошествии десяти дней на обеих подложках сформировались почти одинаковые культуры клеток. Оба образца показали схожие электрофизиологические характеристики: мембранный потенциал, входное сопротивление и емкость. Однако постсинаптический ток в образце, выросшем на нейросетевых нанотрубках, распространялся с частотой в 6 раз большей, чем у культуры, выращенной на простом стекле. С помощью новой технологии можно будет получить долговременные импланты головного мозга, улучшающие передачу сигналов. Они будут эффективны при лечении заболеваний спинного мозга, хронических заболеваний головного мозга [54].

Одной из важных медицинских проблем, затрагивающих жизнедеятельность человека, является минерализация мягких тканей и органов. С одной стороны, это необходимое условие существования человека, поскольку связано с образованием костной ткани, зубов, опорно-двигательного аппарата, а с другой — это кальцификация сердечных клапанов, аорты, магистральных и коронарных артерий. Основным минералом как костной ткани, так и патологических образований является гидроксилapatит и в меньшей степени другие фосфаты кальция. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что эти образования состоят из кристаллов нанометрового диапазона. Поведение кальциевых фосфатов в организме определяется физико-химическими условиями зарождения и роста кристаллов, термодинамически регулируемых пересыщением и местными концентрациями органических макромолекул в биологических жидкостях, тип которых определяет окружение органических молекул, влияющих на зарождение и рост кристаллов фосфата кальция. Однако до сих пор природа и химический состав биологических жидкостей, ответственных за физиологическую и патологическую минерализацию, остаются не выясненными [55].

Обоснован механизм, когда гидроксилapatит образуется в плазме крови без промежуточных фаз. Предполагается его участие в минерализации тканей, а формирование более кислых фосфатов кальция происходит в результате вторичных преобразований. Основанием для этого послужили: а) исследования атомной структуры, морфологии и химического состава кальцификата на

природных клапанах сердца и их биопротезах; б) обнаруженные нанокристаллы в крови и лимфе человека; в) экспериментальные результаты по моделированию ионного состава плазмы крови с участием основного белка альбумина. Можно заключить, что нанокристаллы гидроксилapatита, обнаруживаемые в крови здорового человека, имеют физиологическую природу и участвуют в минерализации костной ткани, что свидетельствует о прямом, без промежуточных фаз, образовании нанокристаллов гидроксилapatита. Интересно было бы сравнить свойства образующихся нанокристаллов гидроксилapatита в крови и получаемых при синтезе пленок при высокочастотном магнетронном распылении. В последнем случае получаемые ионно-плазменные конденсаты представляют собой нанокристаллическую композицию — в аморфной матрице с плотностью примерно 10^{12} см^{-2} распределены кристаллиты, средний размер которых порядка 5 нм [56].

Поскольку основные характеристики веществ, процессов и явлений в живом веществе природа закладывает в масштабном диапазоне 10^{-9} м , вещество в наномасштабе находится в особом фазовом состоянии, в котором помимо малых размеров структурных элементов играют роль и квантово-механические эффекты. Сейчас большинство устройств и элементов в наномасштабе создается на основе достижений техники (нанофизики, нанохимии и нанoeлектроники), но по мере дальнейшего уменьшения размеров элементов и продвижения в наномир реализовывать технические устройства будет все сложнее, тогда как в биологических системах аналогичные задачи решаются с помощью внутриклеточных функциональных систем. Актуальной с этой точки зрения является проблема переноса генной информации внутрь клеток, что можно реализовать путем использования наночастиц ДНК с заданным набором параметров. Это позволит разработать новые методики введения генов *in vivo*.

С общеприкладной точки зрения колоссальный интерес представляет проблема гигантских усиления. Значительной частью медицины является борьба с бактериями и вирусами, т. е. с исключительно маленькими по размерам биологическими объектами, размером не более 10 мкм, что совершенно несопоставимо с размерами человеческого организма. Тем не менее столь малые по размерам объекты оказывают существеннейшее воздействие на организм, вплоть до прекращения его деятельности и летального исхода. Если воспользоваться методом аналогий, то человек должен оказывать аналогичное воздействие на объекты типа планет, звезд и целых звездных систем, чего в природе не наблюдается. Биологические системы и сообщества общественных насекомых демонстрируют исключительно сложное поведение, но мозг муравья состоит из 8 нейронов, в отличие от 10^{12} у человека. Парадокс Эйнштейна–Подольского–Розена показывает, что сами свойства микрочастиц коренным образом зависят от того, какие параметры мы готовы наблюдать. Поскольку наблюдение — это не что иное, как перевод объекта с микро- на макроуровень, когда он становится доступным наблюдателю, проблема наблюдателя — один из узловых пунктов квантовой механики — это также проблема усиления [57].

Другой проблемой является проблема взаимодействия иерархических уровней. В существующей структуре иерархичности биологических систем можно рассматривать систему на молекулярном уровне, уровне клеток, уровне тканей, органов, организмов, популяций, биоценозов. На каждом из уровней строятся модели соответствующего класса. Естественно, приведенная шкала уровней является достаточно грубой: иерархических уровней гораздо больше. От уровня к уровню могут меняться не

только типы моделей, но и законы, по которым эти модели строятся. Недостаточно понимания процессов на каждом, отдельно взятом уровне иерархии. Для сборки наноконструкций необходимо научиться действовать сразу на нескольких уровнях иерархии создаваемой системы. Необходимо научиться создавать новые уровни иерархии, устанавливать на них связи между объектами. Для этого нужны соответствующие модели [57].

Нанокapsулы, названные наноконтейнерами, часто встречаются в живых клетках. Хотя их открыли двадцать лет назад, до сих пор ученые не смогли понять их назначения, так как не была установлена их роль в клетке. Они не перемещали никаких молекул и не выполняли других функций. Исследователи настолько заинтересовались этим феноменом, что генетически модифицировали одну из мышей таким образом, что в ее клетках не содержалось наноконтейнеров. Но лабораторная мышь вела себя точно так же, как и другие, и никаких отклонений в ее развитии и состоянии не обнаружилось. Из результатов исследований получается, что они не выполняют никаких функций в клетке, это и натолкнуло ученых на мысль использовать природные нанокapsулы в нанотехнологиях, поскольку они представляют собой идеальные контейнеры для доставки лекарств, молекул ДНК, РНК; их также можно применять в нанoeлектронике — в электронных ключах и микросхемах [58]. Наноконтейнеры представляют собой веретенообразные капсулы из белковых молекул, как показано на рис. 10.19. Они внутри полые и не структурированы. Фактически наноконтейнеры — это пустая оболочка, которая должна что-то содержать. Наноконтейнеры — отличный кандидат для перевозок медикаментов и фрагментов ДНК, так как они без препятствий проникают через клеточную мембрану и их не атакует иммунная система человека, воспринимая как «своих». Организм считает их своими, в то время как внутри они содержат грузы, которые мы захотим доставить внутрь него. Первый шаг в приручении наноконтейнеров ученые уже сделали. Они открыли последовательность из 100 аминокислот, которая как ключом открывает внешнюю оболочку нанокapsулы, образуя в ней «погрузочное отверстие». Затем исследователи попытались таким образом поместить внутрь наноконтейнера две флуоресцентные метки. Они присоединили их к «ключу» и добавили в раствор с наночастицами. Как и ожидалось, наночастицы «облепили» раковые клетки [59].



Рис. 10.19
Модель наноконтейнера

Диагностика. Одним из важнейших применений нанотехнологии в медицине, причем таким, в котором уже достигнуты значительные реальные успехи, является диагностика. Нанотехнологии существенным образом повышают эффективность анализа и открывают новые возможности тестирования биологических молекул, размеры которых варьируются в нанометровом диапазоне. Преимущество нанотестов — сверхчувствительная детекция в автоматическом скоростном режиме при отсутствии этапа предварительной очистки биоматериала. Нанотесты находят широкое применение при анализе биомолекул, например нуклеиновых кислот и белков. Для детекции широкой панели

биомолекулярных мишеней в биологических жидкостях разработан метод с использованием нанострих-кодов. На никелевые наностержни наносят поперечную штриховку из золотых и серебряных полосок и привязывают к ним детекторные молекулы (антитела или олигонуклеотиды). Таким образом, в индивидуальном штрих-коде может быть закодирован связавший его детектируемый объект. Изменение оптических свойств штрих-кода свидетельствует о наличии детектируемой молекулы в исследуемом образце. С помощью нанострих-кодов выявляют генетический дефект, обусловленный точечными мутациями гена с заменой единичного нуклеотида. Анализ, в основе которого лежит использование нанострих-кодов, можно рассматривать как альтернативу полимеразной цепной реакции. В клинике нанострих-коды применяются при диагностике рака простаты и болезни Альцгеймера, а также различных инфекций. Кантилеверы, подобные тем, что используются в атомно-силовой микроскопии, помогают анализировать образцы ДНК. Их применяют в ДНК-гибридизации. На поверхность кантилевера наносят фрагменты ДНК, способные связывать комплементарную им ДНК-мишень. В процессе сканирования образца ДНК-последовательность мишени гибридизуется с одноцепочечной ДНК кантилевера, что приводит к его механической деформации, степень которой пропорциональна количеству гибридизуемой ДНК. Деформация регистрируется по оптическому или электромеханическому сигналу. Этот подход может быть использован в микрочипах. Тот же принцип лежит в основе анализа белков в биологических жидкостях. В этом случае поверхность кантилевера покрывается моноклональными антителами или аптамерами. С помощью кантилеверов выявляют опухолеассоциированные антигены, инфекционные агенты, маркер повреждения миокарда тропонин, а также ацетон и диметил-амин в выдыхаемом воздухе [34].

Ведущей организацией по разработке и производству биологических микрочипов (биочипов) в России является Институт молекулярной биологии (им. В. А. Энгельгардта РАН (ИМБ)) и его дочерние фирмы типа ООО «БИО-ЧИП-ИМБ». Основная цель дочерних фирм — коммерциализация результатов научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, проводимых в этой области. Разработанные технологии позволяют реализовывать как двумерные, так и трехмерные чипы. На двумерных чипах велико влияние подложки, которая вносит существенную неоднородность в молекулярные взаимодействия и приводит к уменьшению стабильности комплексов между зондами и анализируемыми молекулами, в то же время в гелевых биочипах взаимодействие между молекулами примерно такое же, как в растворе. В трехмерной конфигурации ячеек в гелевых биочипах общее число иммобилизуемых молекулярных зондов на 2–3-го порядка выше, чем в поверхностных биочипах, что приводит соответственно к более сильному и достоверному сигналу флуоресценции при проведении анализа.

Созданная в ИМБ нанотехнология биологических микрочипов позволяет проводить многопараметрический анализ биологического материала. В матрицах гидрогелевых микроячеек биочипов содержатся в качестве высокоспецифичных зондов фрагменты ДНК или белки, способные избирательно взаимодействовать с комплементарными последовательностями ДНК или опреде-

ленными белками, детектируя количественно их присутствие в анализируемых пробах биологического материала. Применение биочипов позволяет оперативно выявлять лекарственно-устойчивые формы туберкулеза, обнаруживать микроорганизмы и вирусы, в том числе вирус птичьего гриппа, различать видопринадлежность вирусов оспы, а также выяснять индивидуальные генетические особенности пациента, определяющие предрасположенность к наследственным и онкологическим заболеваниям, переносимость некоторых курсов терапии. Эта технология была инициирована и разработана в ИМБ под руководством академика А. Д. Мирзабекова (1937–2003).

Основой биочипов, созданных в ИМБ, является матрица полусферических гидрогелевых ячеек (диаметром около 100 микрон), каждая из которых содержит молекулярные зонды, специфичные к одной из множества биологических молекул или их фрагментов (например, последовательностям ДНК или РНК, белкам). На 1 см² может быть размещено до тысячи ячеек биочипа для анализа мутаций, определяющих предрасположенность к различным наследственным и онкологическим заболеваниям, для обнаружения патогенных бактерий и вирусов и выявления их лекарственно-устойчивых форм.

Для проведения анализа образец проходит предварительную обработку, включающую флуоресцентное мечение присутствующих в нем молекул, а затем наносится на микрочип, помещенный в специальную микрокамеру. Молекулы образца взаимодействуют со специфичными к ним зондами, вызывая свечение соответствующих ячеек при облучении светом определенной длины волны. По картине свечения прибор-анализатор определяет количественно наличие характеристических последовательностей ДНК, РНК или набора белков в исследуемом образце. В ИМБ были разработаны анализаторы для научных исследований, способные анализировать биочипы с более чем 4000 микроячеек, и портативные клинические анализаторы для рутинных медицинских применений, позволяющие анализировать биочипы с одной-двумя сотнями микроячеек.

На **первой стадии (I)** изготавливаются композиции, содержащие биологически активное соединение, служащее зондом при анализе, и мономеры для формирования гидрогеля. Эти композиции с помощью дозаторов переносятся в микротитровальные планшеты. На **второй стадии (II)** композиции из микротитровальных планшетов переносятся на нефлуоресцирующую плоскую подложку (стекло, пластик, металл и т. д.) в виде массива микрокапель с помощью автоматического микродозатора (робота) (II). На **третьей стадии (III)** массивы микрокапель подвергаются воздействию ультрафиолетового излучения для инициирования процесса фотополимеризации. Для тестирования каждого заболевания изготавливаются соответствующие биочипы. Набор реагентов «ОМ-БИОЧИП (ПСА)» применяется для одновременного количественного определения общей и свободной форм простат-специфического антигена методом иммунофлуоресцентного анализа на биологическом микрочипе. Анализ двух форм ПСА на биочипе проводится в формате «один пациент — один биочип». Чувствительность определения на биочипе составляет 0,3 нг/мл для ПСА общего и 0,2 нг/мл для ПСА свободного. Коэффициент вариации при измерениях внутри одной партии биочипов не превышает



Рис. 10.20
Биочип для анализа на ПСА

10%. Принцип работы — сэндвич-иммуноанализ с флуоресцентной регистрацией сигнала.

Биочип содержит гелевые элементы с иммобилизованными моноклональными антителами против ПСА_{общ} и ПСА_{своб} по 4 одинаковых ячейки в столбце. На рис. 10.20 представлен выпускаемый промышленно биочип. Иммобилизован-

ные антитела против ПСА_{общ} в равной степени распознают и связывают как свободную форму ПСА, так и форму, связанную в комплекс с α 1-антихимоトリпсином. Иммобилизованные антитела против ПСА_{своб} связывают только ПСА в свободной форме. В качестве проявляющих антител используют флуоресцентно меченые моноклональные антитела, одновременно распознающие как свободный ПСА, так и ПСА, связанный в комплекс. Интенсивность флуоресценции гелевых ячеек, содержащих антитела, пропорциональна концентрации ПСА в образце.

Помимо гелевых ячеек с иммобилизованными антителами биочип содержит также ячейки с иммобилизованным антигеном (ПСА) в разных концентрациях. При проведении анализа иммобилизованный ПСА взаимодействует с проявляющими антителами, при этом интенсивность флуоресцентных сигналов гелевых ячеек пропорциональна концентрации иммобилизованного ПСА. Полученную зависимость используют в качестве индивидуального калибровочного графика на каждом биочипе [60].

Перспективным методом нанодиагностики является анализ нанокolonий (молекулярных колоний), которые образуются, когда матричные биологические наномолекулы (ДНК или РНК) размножают при помощи матрицазависимых ферментов-полимераз в иммобилизованной водной среде — например, в геле, полимерный матрикс которого образует трехмерную сеть с размером пор в нанометровом диапазоне. Матрикс предотвращает конвекцию жидкости и препятствует диффузии наномолекул. В результате «потомство» каждой исходной наномолекулы не распространяется по реакционному объему, а концентрируется вокруг родительской молекулы. При использовании тонкого слоя геля нанокolonии располагаются в одной фокальной плоскости, что облегчает их наблюдение. Число молекул в нанокolonии определяется эффективностью ферментной системы размножения и временем реакции (числом циклов размножения), а размер колонии и плотность упаковки в ней наномолекул — размером размножаемых молекул и плотностью (размером пор) геля. Регулируя эти параметры, всегда можно размножить отдельную матричную наномолекулу до количества, детектируемого используемым регистрирующим устройством. Мелкие нанокolonии позволяют разрешать огромное число матричных наномолекул на небольшой площади геля, но для их обнаружения надо использовать микроскоп. Крупные нанокolonии, содержащие до 108 копий родительской молекулы, можно увидеть без увеличения или на экране компьютера после соответствующей обработки. Так как практически каждая нанокolonия происходит из одной матричной молекулы, с помощью нанокolonий можно обнаруживать, подсчитывать и идентифицировать одиночные молекулы ДНК или РНК, в том числе с диагностическими целями. Применение нано-

колоний делает диагностику цифровым методом, поскольку для обнаружения молекулы-мишени достаточно просто зарегистрировать сигнал от колонии, не измеряя его величину. Это существенно повышает надежность и точность диагностики. Кроме того, разделение в пространстве размножаемых наномолекул практически исключает конкуренцию со стороны посторонних (отличных от мишени) матриц. Содержание таких матриц в клинических образцах очень высоко, и их неспецифическое размножение ограничивает чувствительность используемых в настоящее время методов молекулярной диагностики, основанных на размножении ДНК или РНК в жидкости, до 100–1000 молекул мишени. Использование же нанокolonий позволяет обнаружить одну молекулу ДНК-мишени или две молекулы РНК-мишени на фоне даже триллионкратного избытка посторонних ДНК и РНК. Нанокolonии изобретены в Институте белка РАН [61] и уже успешно применяются в нашей стране и за рубежом для решения различных научных и прикладных задач и могли бы использоваться для сверхранней диагностики рака, эффективность лечения которого зависит от своевременной диагностики. Диагностировать болезнь предполагается путем обнаружения в клинических образцах (например, в крови, моче или в мокроте) молекул определенных индикаторных («маркерных») РНК, которые присутствуют во всех раковых клетках независимо от вида рака. Примером такого универсального маркера является матричная РНК белковой субъединицы теломеразы — фермента, отвечающего за синтез концевых участков хромосом (теломер). Эта мРНК присутствует и в нормальных стволовых клетках, которые, подобно раковым клеткам, способны к неограниченному делению. Однако, в отличие от раковых клеток, стволовые клетки находятся в своих нишах и не распространяются по организму. Поэтому присутствие теломеразной мРНК там, где стволовых клеток быть не должно (например, в плазме или клетках крови), может служить указанием на наличие злокачественного процесса. Существуют также РНК, которые могут служить групповыми маркерами, например, маркерами всех видов рака кишечника, или всех видов рака молочной железы, или всех видов рака печени. В перспективе такой способ мог бы стать основным методом первичного массового обследования (скрининга) всего населения или его части, например, определенных возрастных или профессиональных групп с повышенным риском онкологических заболеваний. С помощью нанокolonий можно также обнаружить одиночные молекулы любого вещества (например, наркотика или допинга) [62].

От наночастиц в медицине ждут очень многого. Однако следует признать, что необходимые технологии все еще находятся на самой ранней стадии развития, и для того чтобы оправдать эти ожидания хотя бы в ближайшие 10 лет, придется решить множество проблем. Одна из них — недостаток понимания фундаментальных биологических принципов, определяющих влияние конкретных приложений нанотехнологии на человека, который требует интенсивных исследований взаимодействия между наночастицами и их целями в организме. По мнению экспертов, одна из важнейших задач связана с оценкой возможных (вредных) побочных эффектов применения известных наночастиц (например, их токсичности), чтобы применение препарата не вызывало больше вреда, чем приносит пользы его терапевтический эффект. Масштабируемость

производства наночастиц также является важным вызовом, особенно при синтезе трехмерных наноструктур. Производственные стандарты для наноматериалов и компонентов все еще нуждаются в изменениях; срочно необходима также и стандартизация методов характеристики и анализа наночастиц, которые могли бы обеспечить химическую (т. е. на молекулярном уровне) характеристику в области наномасштабов. Недостаточно точная доставка препарата и неудовлетворительное его высвобождение, перенос лекарств через барьеры, эффективная защита и аккумуляция препарата также рассматриваются в качестве областей исследования, активность в которых необходима в наибольшей степени. Большинство экспертов сходятся во мнении, что необходимо исследование новых видов наночастиц, поскольку арсенал известных на данный момент наночастиц нельзя считать достаточным.

Успехи в клеточной биологии в совокупности с развитием инструментария и методов компьютерного анализа в последние годы создали условия для улучшения эффективности и достоверности систем медицинской визуализации. Молекулярная визуализация и биофотоника — вот те две зарождающиеся технологии, которые могут обеспечить достижение поставленных целей, и нанотехнологии станут критическим фактором их успеха. Молекулярной визуализацией называется неповреждающее визуальное представление, характеристика и количественный анализ биологических процессов в живых организмах на клеточном и субклеточном уровнях. При молекулярной визуализации молекулярные зонды, которые имеют нацеливаемый узел (т. е. специальные молекулы — рецепторы или лиганды), используются в качестве источников контраста визуального образа. Если молекулярный маркер чувствителен к некоторому заболеванию, контрастирующая среда накапливается в пораженных тканях. Этот подход, который развивается почти для всех диагностических технологий, обещает обеспечить более глубокое понимание процессов заболевания в условиях лаборатории. Однако так как эти технологии визуализации используются в клинических приложениях, они могут быть использованы для транслирования полученных знаний в новые диагностические методики и способы лечения с переносом акцентов с неспецифических на индивидуальные подходы диагностики. Реальная медицинская парадигма отныне находится в области визуализации — с ее потенциалом для целостного понимания биологии, для ранней диагностики и характеристики заболеваний и для их клинического лечения. Этот факт отражается в оценках экспертов, которые подчеркивают, что в будущем основное внимание должно быть уделено индивидуализации методов лечения, сопровождаемой специально действующими фармацевтическими средствами и индивидуальными диагностическими терапевтическими процедурами (тераностиками), т. е. целенаправленному объединению диагностики и терапии. Две трети экспертов считают, что нанотехнологии — уникальный способ для создания разнообразных высокочувствительных и специфических агентов визуализации, обладающих свойствами и характеристиками, необходимыми для их эффективного использования. Они также считают, что способность наночастиц быть специфическим образом доставленными к определенной мишени является фактором их успеха в конкурентной борьбе как с уже существующими, так и с альтернативными технологиями. Биофотоника использует световые пучки и другие формы энергии и может быть определена как наука о генерации и использовании света (фотонов) для визуализации, детектирования и манипулирования биологическими материалами. Одним из примеров является фотодинамическая терапия (Photo Dynamic Therapy, PDT), в которой специальные препараты (фотосенсибилизаторы) и оптическое излучение определенного спектра используются для удаления патологически измененных клеток. С помощью нанотехнологии возможна более точная доставка фотосенсибилизаторов, что должно привести к развитию биофотоники и фотодинамической терапии. Однако световое излучение, необходимое для активации большинства современ-

ных фотосенсибилизаторов, не может проникнуть в ткани достаточно глубоко для того, чтобы реализовать весь потенциал этой технологии, и существует необходимость в фотосенсибилизаторах, которые активируются оптическим излучением в диапазонах частот, попадающих в окна относительной прозрачности тканей организма. В важнейших областях, таких как антираковая терапия, наличие таких фотосенсибилизаторов существенно расширит потенциал биофотоники. В настоящее время невозможно определить типы наночастиц, наиболее предпочтительные для молекулярной визуализации. Опрошенные эксперты называют в первую очередь дендримеры, линейные полимеры, наполненные фосфолипиды, микропены, а также широкий набор других материалов: многомерные (или одномерные) мицеллярные агрегаты, а также неорганические наночастицы с изменяемыми физическими свойствами. К числу контрастных сред, преимущественно используемых экспертами, относятся гадолиний и сверхпарамагнитные оксиды железа. Реже применяются перфторкарбонатные наночастицы, квантовые точки, молекулы-мишени, связанные с хромофорами, а также флуорофоры, активные в области ближнего инфракрасного излучения, радионуклиды и протеины [63].

Многообещающими являются квантовые точки, которые позволяют эффективно получать многоцветные изображения биологических объектов. Они могут быть особенно полезны для флуоресцентной визуализации живых тканей, в которых полезные сигналы могут быть смазаны рассеянием и/или неразрешимы на фоне внутренних излучений организма. Будучи покрыты биосовместимыми слоями или протеинами, они могут быть не распознаны живыми клетками как токсические. Квантовые точки, возможно, могут быть использованы для восстановления нейронных каналов или доставки лекарств путем их активирования световым сигналом. Молекулярная визуализация позволяет производить биораспределение молекулярных зондов как во времени, так и в пространстве и, соответственно, обеспечить более содержательное неповреждающее исследование биологических процессов внутри всего живого организма. Например, при создании новых препаратов эта технология обещает исследователям важное преимущество — иметь возможность изучать и отслеживать локализацию и, возможно, действие потенциального препарата в организме подопытного животного до тех пор, пока не станут очевидными изменения фенотипа (благодаря возможности контролировать процессы во времени и в пространстве), и только после этого переходить к исследованиям на человеческом организме. Улучшение возможностей медицинской визуализации, вероятно, может ускорить предклинические испытания, предшествующие исследованиям на организме человека. Кроме благотворного влияния на медицинскую практику ожидается, что и с экономической точки зрения влияние биомедицинских приложений нанотехнологий будет существенным. Однако оценивать потенциальные возможности выхода на рынок новых продуктов непросто из-за ранних стадий развития технологии и широкого спектра возможных приложений. Тем не менее анализ соответствующих рынков и их ожидаемой эволюции может дать указание на возможную экономическую значимость нанотехнологии в секторе медицины в ближайшие годы. Ожидается, что биочипы и диагностические системы в целом получат свою долю рынка в более короткий промежуток времени благодаря миниатюризации и высокопроизводительному отбору. Многие из них представляют собой улучшение уже существующих систем, и поэтому время их сертификации регламентирующими

организациями не так велико. Кроме того, такие системы могут быть приняты проще и быстрее заинтересованными промышленными операторами. В секторе производства биочипов наиболее растущими рынками являются самодиагностика, клиническая диагностика и диагностика скорой помощи. Движущей силой для роста рынков являются потенциальный рост эффективности, снижение себестоимости и уменьшение времени отклика устройств. Этот рынок является очень подвижным и поэтому плохо поддается оценкам. В то же время все эксперты согласны, что спрос на биочипы будет увеличиваться в ближайшие 10 лет и, соответственно, рынок данных высокотехнологичных устройств будет расти. Прогнозы различаются только в цифрах, отражающих этот рост.

Из-за важности исследования свойств новых лекарственных препаратов можно ожидать, что белковые чипы станут инструментом, который окажет чрезвычайное влияние на фармацевтическую промышленность, и в отдаленной перспективе белковые чипы принесут гораздо больше доходов, чем ДНК-чипы. По мнению экспертов Европейского союза, в настоящее время важная проблема, сдерживающая появление новых нанобиотехнологических разработок, — существующий разрыв между науками о живом и науками о материалах. Пожалуй, это наиболее яркий пример того, что необходимо эффективное взаимодействие между представителями самых разных научных дисциплин. Существует много различий между науками о живом и науками о материалах. Они обусловлены следующими причинами.

1. Использование различного понятийного аппарата специалистами, работающими в этих областях.

2. Различие в культуре мышления представителей наук о живом и наук о материалах. Специалисты в науках о живом признают, что не понимают целостной картины функционирования живых объектов ввиду их чрезвычайной сложности. Представители наук о материалах, сужая рассмотрение окружающего мира за счет создания модельных подходов, допускают, что окружающий мир может быть в большой степени создан благодаря их усилиям.

3. Различные объекты исследований. Внимание исследователей сосредоточено на различных свойствах, присущих разным объектам. Кроме того, при исследованиях используются самые разные технологии. В науках о материалах, к примеру, используются подходы конструирования «сверху вниз» (например, литография) и «снизу вверх» (например, технологии, основанные на золь-гель переходах). В науках о жизни используются такие подходы, как различные виды хроматографии, электрофореза, химического гидролиза; особняком стоят методы работы с ДНК — различные варианты полимеразной цепной реакции, использование ферментов рестрикции и т. д.

4. И науки о жизни, и науки о материалах отделены друг от друга в различных программных документах. Обоими направлениями руководят и различные организации, имеющие свои, иногда весьма странные представления об окружающем мире [63].

Вопрос о том, является ли термин «нанобиотехнология» синонимом термина «бионанотехнология», остается открытым. При тщательном анализе можно увидеть заметные различия между этими терминами. Например, мож-

но сказать, что «бионанотехнология — это нанотехнология (с ее законами и правилами), в которой в качестве «строительных элементов» используются объекты биологического происхождения». В этом случае создаваемые нано-объекты обязаны иметь специфические свойства, отмеченные ранее. Бионанотехнология — новая наука, находящаяся в стадии становления [64].

10.6. ОПАСНОСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ. РЕАЛЬНЫЕ И МНИМЫЕ

Окружающая среда. Удаление наночастиц из окружающей среды может также представлять существенную проблему из-за их малого размера. Частицы могут быстро поглощаться растениями и почвой и транспортироваться на большие расстояния.

Наночастицы из диоксида титана поглощают и концентрируют тяжелые металлы, например кадмий. Наночастицы оксида алюминия могут задерживать рост корней у растений. До конца остается не ясным, повлияет ли появление таких наночастиц в атмосфере на токсичность и характер движения других вредных веществ, загрязняющих окружающую среду. Процессы переноса наночастиц в окружающей среде с воздушными и водными потоками, их накопление в почве, донных отложениях могут также значительно отличаться от поведения частиц веществ более крупного размера. По утверждению авторитетного журнала *The Economist*, «каждый человек вдыхает по крайней мере 10^6 наночастиц в минуту. Большинство из них не причиняет вреда». Однако ряд исследований показывает, что наночастицы, получающиеся при сгорании, в том числе и в автомобильных двигателях, имеют способность накапливаться в носовых путях, что может вызывать различные заболевания, включая ринит. Полезной отправной точкой в оценке опасности должно стать отнесение наноматериала к одной из четырех групп: волоконный (*fibrous*): наноматериал с высоким коэффициентом нерастворимости; категория *CMAR* (*Carcinogenetic, Mutagenic, Asthmagenic or a Reproductive toxin*): любой наноматериал, который уже классифицируется с частицами большей формы как канцерогенный, мутагенный, астмагенный или репродуктивный токсин; нерастворимый (*insoluble*): нерастворимый или слабо растворимый наноматериал, не относящийся к волоконным или категории *CMAR*; растворимый (*soluble*): наноматериал, не относящийся к волоконным или категории *CMAR*. Оценка должна учесть распределение по упомянутым категориям и то, какая информация является доступной в пределах каждой из них, чтобы оценить опасность (токсичность) наноматериалов в сравнении с материалами, содержащими частицы больших размеров, или другими наноматериалами. В 2007 г. Американское общество испытаний и материалов (ASTM) одобрило стандарт ASTM E2535-07 (Стандартное руководство для обращения с проектируемыми в наномасштабе частицами в профессиональной деятельности). Оно описывает действия, которые могут быть предприняты пользователем, чтобы минимизировать воздействия наночастиц на человека в процессе научных исследований, в производственных и лабораторных условиях. Среди типов частиц в наномасштабе, относящихся к его области применения, перечисля-

ются: фуллерены, нанотрубки, нанопровода, наноленты, квантовые точки, окиси металлов в наномасштабе и другие. Потенциальное воздействие может осуществляться двумя способами: прямой контакт наноматериала с человеческим организмом и когда наноматериал выпущен в среду (например, воздух, воду, почву, осадок, пищевой продукт), что может вести к контакту. Воздействие наноматериала может сопровождаться входом в организм через потребление (ингаляцию или прием пищи) или поглощение (проникновение через кожу, глаза и т. п.).

Ключевыми вопросами являются: как наноматериал выпущен в окружающую среду в любой точке жизненного цикла изделия, как он распределяется в среде (между воздушной и водной средами, почвой, биотой), трансформируется ли он в окружающей среде, есть ли накопления в специфических экологических нишах.

Еще одним элементом обеспечения безопасности применения нанотехнологий и доведения необходимой информации до потребителя является маркировка нанопродукции. Без надлежащей маркировки невозможно создание доверия, которое необходимо для социальной поддержки реализации такой продукции. Будущие стандарты по наномаркировке призваны стать инструментом помощи пользователям в их желании соответствовать наилучшей практике. Оценка риска — это чрезвычайно трудная задача, призванная показать, как и до какой степени наночастицы могли бы быть вредны. Основанный же на текущем состоянии знаний о нанотехнологиях риск реален, но пока научно не всегда исчислим, что позволяет обществу ставить вопросы о безопасности нанотехнологий для здоровья и окружающей среды [68].

Риски нанопроизводства. На самом деле проблема опасностей и рисков в нанотехнологии существует, но лежит в плоскости, далекой от спекуляций. И как ни странно, прежде всего она лежит в области нанопроизводства. Как отмечает Г. Е. Кричевский, нанотехнология, с точки зрения проблем безопасности это межотраслевая технология, продукция, которая проникает во все сферы деятельности человека, оказывая влияние на человека и окружающую среду, и рукотворные нанотехнологии сформируют в XXI в. новую бытовую среду обитания человека и частично поменяют его мировоззрение и качество жизни. При этом надо отчетливо понимать, что никакой продукт нельзя назвать абсолютно безопасным. Существует понятие нулевого риска, к которому следует стремиться. Но он не достижим. Многочисленные международные и национальные экологические и профсоюзные организации в 2007 г. выработали и представили «Декларацию — принципы контроля за нанотехнологиями и наноматериалами». Это, безусловно, декларативный документ, никого ни к чему не обязывающий, но тем не менее весьма полезный. Появляются все большие свидетельства (исследования независимых ученых), что эта новая технологическая революция в области материалов представляет определенную (пока до конца не выясненную) угрозу для здоровья и безопасности человека и окружающей среды и может вызывать в будущем серьезные социальные, экономические и этические проблемы. Те, кто разрабатывает нанотехнологии, ставят на производство, производит продукцию и продвигает ее на рынок, с гораздо меньшими затратами и менее

интенсивно изучают возможные негативные последствия от нанотехнологий и наноматериалов.

В «Декларации» содержится восемь основополагающих принципов, которые составляют фундамент разумного и эффективного контроля и оценки формирующейся области нанотехнологий настоящего и будущего: 1) принцип предосторожности; 2) обязательное, специальное регламентирование продукции нанотехнологий; 3) охрана здоровья и безопасность населения и непосредственных производителей (рабочих); 4) охрана окружающей среды; 5) открытость; 6) участие общественности; 7) учет воздействия нанотехнологий на этику, экономику, социальную сферу; 8) ответственность производителей [69].

Принцип предосторожности определяется декларацией следующим образом: «Если какая-либо деятельность может предоставлять угрозу здоровью людей или окружающей среде, должны быть приняты меры предосторожности, даже если не установлены полностью причинно-следственные связи („не навредить“). Бремя защиты возлагается на изготовителей и на распространителей (в широком смысле). «Без данных о безопасности — нет пропуска на рынок». До начала продвижения продукции на рынок необходимо определить порядок оценки жизненного цикла наноматериалов. Действующие в настоящее время законодательства ни в одной стране не позволяют обеспечить надлежащий контроль за наноматериалами. Необходимо оградить работников, производящих наночастицы, наноматериалы на их основе и потребителей от вредного воздействия, как и всю живую природу. Те, кто занимается исследованиями, разработками, производством, упаковкой, погрузкой, транспортировкой, хранением, использованием, утилизацией наноматериалов, будут потенциально подвержены наибольшему риску вредного воздействия. По экспертной оценке Национального научного фонда США к 2015 г. во всем мире в наноиндустрии будут работать 2 миллиона человек. Значительное число исследователей, студентов, аспирантов занято в различных направлениях по созданию и изучению наноматериалов. Все они могут быть потенциальными и реальными объектами вредного воздействия наночастиц. И, несмотря на это, ни в одном международном или национальном стандарте по безопасности производства и охране здоровья нет специальных разделов по нанотехнологиям и наноматериалам, нет и принятых стандартных методов для измерения воздействия наноматериалов на людей, занятых их производством.

Яркой иллюстрацией важности проблемы защиты работников наноиндустрии от самой наноиндустрии является история производства природного волокна — асбеста. Асбест — природное минеральное волокно с уникальной термо- и огнестойкостью, является полым по диаметру нановолокном с внешним диаметром ~13 нм. Впервые его канцерогенные и токсические свойства были обнародованы в 1898 г. Однако все многочисленные несчастные случаи, связанные с асбестом, полностью игнорируются. В 1982–1989 гг. в Англии усилен контроль за асбестом, его производителями и пользователями и стимулировано внедрение заменителей асбеста, но не более. И только в 1998–1999 гг. Евросоюз и Франция наложили запрет на использование всех форм асбеста, и в 2001 г. это решение поддержано ВТО. Больше 100 лет токсичный материал использовался повсеместно. Попадающие в окружающую среду искусственные наночастицы и наноматериалы представляют собой особый беспрецедентный класс промышленных загрязнений. Их вред может быть связан с необычными свойствами веществ

(из которых их производят), включая их мобильность и устойчивость в почве, воде, воздухе; бионакопления, непредсказуемое взаимодействие с химическими и биологическими материалами. Наноразмерный алюминий в большой концентрации останавливает рост корней пяти сельскохозяйственных культур; побочные продукты производства одностенных углеродных нанотрубок повышают смертность и задержку развития мелких ракообразных, а наносеребро наносит вред не только вредным, но и полезным микроорганизмам. Потенциальные экологические риски применения нанотехнологий пока еще не выявлены, так как системные исследования не проводились. Это происходит из-за того, что ни одно правительство и транснациональные структуры (ООН, ВОЗ и др.) не объявили эту проблему приоритетной [69].

В 2009 г. в России создано Нанотехнологическое общество России (НОР), в состав которого входят авторитетные ученые (академики, членкоры, доктора, профессора и др.), аспиранты, студенты, производственники, бизнесмены, представители госструктур. Это негосударственная организация, но она поддерживает тесную связь со всеми участниками процесса создания и потребления нанопродукции. Такой организации по силам ставить и решать проблемы развития nanoиндустрии и минимизации рисков для человека и природы от ее негативного воздействия.

Опасности и риски нанопродуктов. Традиционные виды опасностей связаны с химическими свойствами наночастиц, способными взаимодействовать с живыми системами. Как и в случае с ионизирующим излучением, наночастицы в клетке образуют суперактивные частицы — радикалы разной природы, сильные окислители (перекиси, синглетный кислород), способные нарушать процессы жизнедеятельности клетки, воздействуя на ДНК, РНК и другие биологические объекты клетки. Очень важным является дозиметрия наночастиц в живых организмах, что требует специальных прецизионных приборов и специальных методик. Поскольку проявление специфических, в том числе и токсикологических, свойств наночастицами связано с характерным для них очень высоким соотношением поверхности к объему или массе, величина S/V часто принимается за физическую меру потенциального воздействия на живую систему. Но, конечно, очень важно химическое строение, геометрия частиц, распределение их по размерам. Серьезность проблемы опасностей от применения нанотехнологий осознается в последнее время многими учеными во всем мире. С 2006 г. начал выходить специальный журнал *Nanotoxicology*; этой проблемой занимается Национальный институт здоровья США, Агентство по охране окружающей среды ЕРА, Национальный институт рака NCI и др.

Помимо безопасности возникают и нравственно-этические проблемы от применения нанотехнологий, особенно для медицины, косметики, бытовой техники, одежды, домашнего текстиля, военной техники и др. Общество должно иметь в своем распоряжении полную, объективную и ясную для понимания информацию о достоинствах и недостатках нанотехнологий и принимать участие в решениях стратегических вопросов в лице экспертного сообщества и общественных организаций. Следует признать, что во всем мире исследования по безопасности нанотехнологий существенно отстают от их разработки и коммерциализации. А затраты на выявление этических, юридических и социальных последствий внедрения нанотехнологий резко отстают от исследований влияния на здоровье человека и окружающую среду [69].

Нельзя сказать, что в мире ничего не делается с точки зрения попыток установления хоть какого-то контроля за нанорисками. В ряде стран уже созданы структуры, задачей которых является контроль и мониторинг ситуации с нанотехнологией в общем и с наночастицами в частности. Во Франции с этой целью Комиссариатом по атомной энергии и Национальным центром научных исследований был создан Комитет по мониторингу микро- и нанотехнологий. Канада с 2009 г. первой в мире ввела обязательную схему информационной сертификации для компаний, производящих или импортирующих наноматериалы. Компании должны предоставлять информацию о химических, физических и токсикологических свойствах используемых наноматериалов правительственным комитетам по охране здоровья и окружающей среды. На основе полученной информации производится оценка риска.

В России в соответствии с Решением постоянно действующего совещания Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей № 9 «О надзоре за производством, использующим нанотехнологии, и оборотом продукции, содержащей наноматериалы» от 3 июля 2007 г. был издан Приказ Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека № 280 «Об утверждении и внедрении методических рекомендаций „Оценка безопасности наноматериалов“» от 12 октября 2007 г. Документ разработан на основе предложений РАН при непосредственном участии российских ученых. Он просто поражает тщательностью и глубиной проработки, высоким методическим уровнем, компетентностью и обоснованностью. Предусмотрено практически все — от терминологии до режимов кормления подопытных животных. Приведем лишь некоторые выдержки из многостраничного документа.

Наночастицы и наноматериалы обладают комплексом физических, химических свойств и биологическим действием, которые часто радикально отличаются от свойств этого же вещества в форме сплошных фаз или макроскопических дисперсий. Эта специфика наноматериалов определяется известными законами квантовой физики.

Использование нанотехнологий и наноматериалов бесспорно является одним из самых перспективных направлений науки и техники в XXI в. Учитывая, что в перспективе ожидается тесный контакт человека и других биологических объектов с наноматериалами, изучение вопросов потенциальных рисков их использования представляется первостепенной задачей.

В настоящее время основными областями применения наночастиц в технике, определяемыми их уникальными свойствами, отличными от свойств веществ в обычной (макродисперсной) форме, становятся создание высокопрочных, в том числе композитных, конструкционных материалов, микроэлектроника и оптика (микросхемы, компьютеры, оптические затворы), энергетика (аккумуляторы, топливные элементы, высокотемпературная сверхпроводимость), химическая технология (катализ), охрана окружающей среды (наночипы и наносенсоры). В медицине наноматериалы находят применение для целей транспорта лекарственных средств, в шовных и перевязочных материалах, для создания биосовместимых имплантантов и др. В парфюмерно-косметической промышленности наночастицы используются как составная часть солнцезащитных кремов; в сельском хозяйстве — для более эффективной доставки пестицидов и удобрений, для нанокапсулирования вакцин; предполагается использование наночастиц для доставки ДНК в растения для целей геной инженерии. В пищевой промышленности наноматериалы находят применение в фильтрах для очистки воды, при получении более легких, прочных, более термически устойчивых

и обладающих антимикробным действием упаковочных материалов, при обогащении пищевых продуктов микронутриентами. Использование наночипов предполагается для идентификации условий и сроков хранения пищевой продукции и обнаружения патогенных микроорганизмов.

Методические рекомендации устанавливают требования к проведению исследований безопасности наноматериалов и продукции, полученной с использованием нанотехнологии. Методические рекомендации предназначены для учреждений санитарно-эпидемиологической службы Российской Федерации, осуществляющих государственный санитарно-эпидемиологический надзор, а также для других учреждений, аккредитованных на проведение работ в этой области. Исследования безопасности наноматериалов включают в себя химические, физические, биологические, микробиологические, токсикологические и другие экспериментальные исследования с целью получения научными методами оценок и доказательств безопасности для здоровья человека.

При декларировании биологических свойств наноматериалов (повышение всасывания, усвояемости и биодоступности, улучшение стабильности продукта при хранении, антиоксидантные эффекты, антимикробное действие и т. д.) изготовитель представляет протоколы соответствующих экспериментальных исследований и клинических наблюдений. Перед проведением всего комплекса токсиколого-гигиенических исследований каждого отдельного наноматериала и содержащей его продукции на основании документации заявителя и собственных данных организации, проводящей исследование, должна быть выполнена предварительная оценка уровня их потенциальной опасности для здоровья человека. При этом выделяются три уровня потенциальной опасности.

1. Низкий уровень потенциальной опасности (низкий приоритет). Соответствующий наноматериал оценивается по имеющимся показателям для составляющих его компонентов в традиционной форме (макродисперсной или в виде сплошных фаз). Исследований по специфическому биологическому действию компонентов в виде наночастиц не требуется.

2. Средний уровень потенциальной опасности (средний приоритет). Осуществляется общетоксикологическая оценка материала и, при необходимости, проводятся некоторые виды специальных исследований.

3. Высокий уровень потенциальной опасности (высокий приоритет). Проводится полный комплекс исследований по проникновению наноматериалов через биологические мембраны и барьеры организма, распределению по органам и тканям, накоплению в жировой ткани, выведению из организма, общетоксикологическая оценка (острая, подострая и хроническая токсичность), комплекс специальных исследований, включающий тестирование генотоксичности, мутагенности, тератогенности, влияния наноматериалов на геномный (экспрессия генов), протеомный и метаболомный профиль организма, иммунотоксичности, органотоксичности, проницаемости барьера желудочно-кишечного тракта, аллергенности.

Алгоритм оценки уровня потенциальной опасности основывается на фундаментальных характеристиках тестируемого материала, декларируемых заявителем и/или известных из данных литературы.

Структуры на основе углерода. В настоящее время остро стоит проблема соотношения вреда и пользы от нанотрубок. Ученые специально инфицировали нанотрубками клетки человеческого организма, а затем проверили их на предмет жизнеспособности. Результаты анализов показали, что сначала клетки пытались сопротивляться вторжению нанотрубок, поглощая их лизосомами-органеллами, отвечающими за «ликвидацию» инородных частиц в организме. Но на этот раз лизосомы оказались бессильны — наночастицы все равно проникали через цитоплазму в клеточное ядро. В итоге уже на четвертый день эксперимента все инфицированные клетки погибли. Исследовательская группа из Университета Рочестера в США распылила в клетке с крысами небольшое число углеродных нанотрубок. Уже на следующий день исследователи обнаружили, что наноматериалы, перемещаясь сквозь клетки, проникли в обонятельную луковицу головного мозга крыс, что стало причиной воспалительной реакции. Опыты продолжались неделю, в течение которой все подопытные животные скончались. Даже профессор Гарри Крото, получивший в 1996 г. Нобелевскую премию за исследование наночастиц, признал, что «наука еще недооценивает все возможные ошибки и риски, связанные с неконтролируемым развитием технологий». Все отходы производства нанотрубок необходимо утилизировать, но пока проработка очистительных сооружений специально под нужды нанотехнологов находится лишь в зачаточном состоянии [71].

Национальный институт профессиональной безопасности и здоровья (National Institute for Occupational Safety and Health), Великобритания, обнаружил, что когда мыши вдыхают углеродные нанотрубки, они получают поражение легких, схожее с последствиями действия асбеста. Но это состояние в конечном счете у мышей проходит. А согласно утверждению одной из теорий наноматериалы могут негативно воздействовать на ДНК. Большинство же ученых не спешат делать выводы до появления полноценной информации о предмете дискуссии. Те же авторы исследования с участием мышей призывают к большей прозрачности индустрии нанотехнологий. Относительно недавно Американский Национальный совет по исследованиям (National Research Council) и Британская Королевская комиссия по загрязнению окружающей среды (Royal Commission on Environmental Pollution) также указывали на недостаток данных о потенциальной угрозе нанотехнологий. А Европарламент выразил необходимость в разработке четких правил и нормативов в данной сфере [72].

Первые сообщения о возможной токсичности нанотрубок появились только в 2003 г. В них были приведены данные, свидетельствующие о том, что в культуре кератиноцитов эпидермиса человека после 18 ч инкубации с однослойными нанотрубками наблюдаются признаки развития окислительного стресса и цитотоксичности — индукция образования свободных радикалов, накопление продуктов перекисного окисления липидов, снижение содержания антиоксидантов и гибель клеток. Инкубация с однослойными нанотрубками вызывала и морфологические изменения в культивируемых клетках. В ходе исследований на эпителиальных клетках легких крысы было установлено, что инкубация с однослойными нанотрубками в дозозависимой манере увеличивала генерацию в них активных форм кислорода, причем одновременно отмечалось снижение содержания глутатиона, что свидетельствовало об

отказе защитного механизма. Изучение влияния однослойных нанотрубок на водные организмы на примере микижи (*Oncorhynchus mykiss*) в концентрациях 0,1, 0,25 и 0,5 мг/л в течение 10 дней показало их явную токсичность, выражающуюся в дозозависимом увеличении частоты дыхания, патологиях жабр (отеки, мукоцитоз, гиперплазия) и секреции слизи из жабр. При этом не изменялись гематологические показатели и содержание ионов металлов в тканях. В жабрах, мозге и печени резко увеличилось содержание продуктов перекисного окисления липидов, а также уровень глутатиона. В головном мозге были отмечены случаи аневризмы. В клетках печени было отмечено образование апоптических телец. На поведенческом уровне отмечались случаи немотивированной агрессии, которые, по-видимому, были вызваны раздражением жабр и поражением мозга. В целом, нанотрубки были охарактеризованы как достаточно сильный дыхательный токсикант. Значительные повреждения сердечно-сосудистой системы были обнаружены у мышей после интраназального введения однослойных нанотрубок. В частности, в тканях легких, аорты и сердца у них значительно активировалась гемоксигеназа-1, один из маркеров прединсультного состояния, а также были отмечены повреждения митохондриальной ДНК в тканях аорты. Данные, свидетельствующие о повреждении нанотрубками альвеолярных эпителиальных клеток и о развитии у них системного ответа на ингаляцию нанотрубками, были получены на крысах. Генотоксичность многослойных нанотрубок была подтверждена в исследованиях с использованием в качестве модели эмбриональных стволовых клеток (ЭСК) мыши. При этом регистрировались не только апоптические эффекты, но и индукция таких репарационных белков, как 8-оксогуанин-ДНК-гликозилаза 1 (OGG1), репарационный белок Rad51, отмечено фосфорилирование гистона H2AX по остатку серина-139. Мутагенетический анализ с использованием эндогенного молекулярного маркера аденинфосфорибозилтрансферазы показал, что обработка нанотрубками культуры ЭСК увеличивала частоту мутаций в два раза по сравнению со спонтанной частотой, что однозначно свидетельствует о генотоксичности изучаемого наноматериала. В ходе многочисленных исследований было установлено, что наиболее часто вызываемое нанотрубками повреждение легких — это дозозависимое образование гранулом, причем в данном случае токсичность нанотрубок была выше, чем токсичность кварцевой пыли, которая считается весьма опасной и вызывает такие болезни, как силикоз. Также было установлено, что нанотрубки способны транспортироваться в вакуоли и в дозозависимой манере ингибируют клеточную пролиферацию, снижают адгезивную способность. В концентрации 25 мкг/мл они блокируют фазу G1 клеточного цикла, оказывают значительное влияние на функционирование связанных с ним генов — индуцируют экспрессию ряда апоптических генов и ингибируют экспрессию связанных с клеточным циклом генов и связанных с трансдукцией сигналов генов. В то же время обнаружен довольно высокий уровень цитотоксичности именно многослойных нанотрубок. В экспериментах с концентрациями, варьирующими от 0,1 до 200 мкг/мл, нанотрубки в концентрации выше 1 мкг/мл вызывают дозозависимое ингибирование роста у одноклеточного *Stylonychia mytilus*, причем основные повреждения, по данным флуоресцентной микроскопии, отмечались в ядре и на-

ружной мембране клетки. Интересно отметить, что, по данным электронной микроскопии, нанотрубки локализовались практически исключительно в митохондриях — это позволило предположить, что наблюдаемое повреждение ядра и мембран является вторичным и связано с повреждением митохондрий и их дисфункцией [73].

Фуллерен является одним из материалов углеродной природы, используемых для изготовления наночастиц. Его добавляют в минеральные смазки и специальные огнезащитные краски. В процессе производства поверхность фуллереновых наночастиц может быть модифицирована специальными покрытиями. Немодифицированный фуллерен имеет гидрофобные свойства и легко взаимодействует с клеточными мембранами. Исследования показали, что немодифицированный фуллерен, попадая в водные системы, может накапливаться в нервных тканях рыб и вызывать у них окислительные повреждения.

Исследователи из Великобритании Эдвард Вайлд (Edward Wild) и Кевин Джонс (Kevin Jones) с использованием метода трехмерной автофлуоресцентной микроскопии (ТРЕМ-AF) смогли увидеть, как живые растущие корни взаимодействуют с углеродными нанотрубками. Ученые заглянули в глубину корня на 350 мкм, что составляет 3–5 слоев клеток. Оказалось, что нанотрубки буквально «прокалывают» клетки корня, что облегчает проникновение в них фенантрена, типичного атмосферного загрязняющего агента, продукта сгорания топлива. Эта работа стала весомым доказательством необходимости изучения поведения наноматериалов в окружающей среде [74]. В 2002 г. Американское Агентство по защите окружающей среды (EPA), НАСА и международная неправительственная группа по защите прав человека в технологическую эру ETC Group по результатам совместного исследования сообщили, что вдыхание нанотрубок (на сегодня базового строительного наноматериала), которому случайно оказалась подвержена группа астронавтов, приводит к заболеванию легких. Такие углеродные трубки весьма схожи по негативному воздействию с обычной сажей. Кроме того, частицы наноустройств легко могут проникать в клетки через поры их стенок и накапливаться в органах. Последствия такого зашлаковывания пока неясны, но вряд ли они будут позитивными.

Несмотря на большое количество проведенных к настоящему времени исследований, данные о токсичности фуллеренов по-прежнему неоднозначны. Большое число авторов в ходе своих экспериментов обнаруживали ярко выраженные цито- и генотоксические свойства фуллеренов. Впервые они были выявлены уже в самом начале изучения токсикологии фуллеренов, и вскоре было показано, что производное фуллерена, обладающее противовирусной активностью, в дозе 25 мг/кг вызывало мышечные судороги и смерть подопытных крыс в течение 5 мин после введения токсиканта. Одновременно появились и данные, свидетельствующие о наличии у фуллеренов мутагенной активности на свету. Впоследствии эти данные получили подтверждение в ходе изучения влияния фуллерола на клетки сетчатки глаза человека, в ходе которых было установлено, что даже незначительные концентрации фуллерола вызывают на свету повреждение клеток вследствие развития окислительного стресса. В дальнейшем данные о способности фуллеренов вызывать окислительный стресс под действием видимого и ультрафиолетового света получили подтверждение в экспериментах, в которых включение фуллерена в микросомы крысы с последующим их облучением индуцировало значительные окислительные

повреждения как липидных мембран, детектируемые всеми известными способами, так и белков, причем оба эти процесса зависели как от времени воздействия, так и от концентрации фуллерена. Впоследствии эти данные были подтверждены с использованием в качестве модели мальков зеленой форели (*Micropterus salmoides*), у которых после 48 ч экспозиции в коллоиде фуллерена с концентрацией 0,5 промилле был зафиксирован значительный рост уровня перекисного окисления липидов в мозге, и с использованием стандартной тест-системы с использованием дафний (*Daphnia magna*) и мальков *Pimephales promelas*, у которых наблюдались те же симптомы. Кроме биохимических изменений экспозиция дафний в коллоиде фуллерена C₆₀ изменяла у них частоту сердечного ритма. Интересно отметить, что в исследованиях, проведенных на эмбрионах *Danio rerio*, было установлено, что, в отличие от фуллерола (гидроксигированное производное C₆₀–C₆₀(OH)_{16–18}), который не вызывал значительных изменений в изучаемых показателях в течение 96 ч экспозиции в концентрации 50 мг/л, фуллерен nC₆₀ в концентрации 1,5 мг/л вызывал снижение выживаемости эмбрионов, отставание их в развитии и перикардальную эдему. Необходимо отметить, что практически все приведенные выше работы сделаны либо на культурах клеток, либо на водных животных. В то же время для наземных позвоночных и человека основной путь поступления фуллеренов в организм — ингаляция [73].

Независимые эксперты Environmental Working Group доказали, что за 2–3 мин сковородка с тефлоновым покрытием нагревается значительно сильнее, чем считалось ранее, и при этом выделяются микроскопические частички, которые попадают в легкие и вызывают смерть птиц. (Непонятно, что делали птицы около этих сковородок и почему рядом не оказались, к примеру, медведи или тигры. Это впечатлило бы больше.) У людей они могут вызывать симптомы так называемого «полимерного дымового жара». Такие симптомы были впервые обнаружены более 50 лет назад на одном из производств ПТФЕ (политетрафторэтилена), недаром сейчас на подобных производствах рабочие носят специальные защитные маски. Важный компонент производства тефлона и его аналогов — перфтороктановую кислоту (PFOA) ученые связывают с раком, дефектами новорожденных. Ранее считалось, что это вещество и соединения, выделяемые ПТФЕ, не могут попасть в природу, а если и попадут, то останутся биологически инертными. Однако это оказалось опасным заблуждением. Доказано, что такие химические соединения содержатся в крови 95% американцев, в том числе беременных женщин. Из организма человека они не выводятся годами, а природа просто не знает, что делать с этими веществами. Поэтому закономерен интерес к проблеме Американского федерального агентства по охране окружающей среды, которое не так давно достигло наконец договоренности о прекращении производства PFOA к 2015 г. Значит ли это, что тефлон и другие ПТФЕ-покрытия перестанут производиться или, по крайней мере, перестанут использоваться в посуде и других предметах обихода? Конечно нет. Так как бизнес будет отстаивать свои интересы. Предлагается заменить тефлон на производные нанокерамики и нанокompозитов, в частности на термолон (thermolon), про который с точки зрения безопасности вообще ничего неизвестно, но он обладает высокой прочностью, жаро-, изнoso-, коррозионной стойкостью, химически инертен и при нагревании до высоких (450°C) температур якобы не выделяет вредных для человека соединений, а если и выделяет, то мы об этом узнаем не скоро [75].

Современные технологии зондовой сборки различных структурных наносистем, производство ультрадисперсных порошков, синтетических наноматериалов на углеродной основе, используемых для армирования металлических

и полимерных материалов, для модифицирования лекарств и косметики наряду с техническими и экономическими проблемами представляют угрозу для биологической среды в целом и для несчастного человеческого организма в частности. При попадании в процессе дыхания в легкие синтетические наноматериалы становятся значительной токсикологической проблемой для организма вследствие того, что клетки иммунной системы (макрофаги) при захвате этих наночастиц погибают. При воздействии на живую ткань углеродных нанотрубок вследствие бионесовместимости возникает воспаление, которое постепенно переходит в рубцевание тканей легких и в развитие раковых клеток. Как показали проводимые на мышах опыты, воздействие на мышинный организм углеродных нанотрубок приводит к значительной поврежденности митохондриальной ДНК в тканях сердца и аорты, что предвещает развитие атеросклероза. В отличие от естественных природных процессов самоорганизации наночастиц в живом организме в процессе взаимодействия синтетических наночастиц, нанотрубок или их ансамблей и живой клетки происходит образование свободных радикалов, например, железа или меди. В то же время природные биологические нанотрубки в живой клетке выполняют весьма полезные функции от транспорта веществ внутри клетки до процессов ее деления [76].

Наночастицы и наноструктуры. В основном наночастицы попадают в организм человека всеми известными путями (через органы дыхания, через желудочно-кишечный тракт, через неповрежденные кожные покровы, через рецепторы обонятельного нерва, через конъюнктиву глаз). Классическими органами-мишенями для наночастиц являются легкие, печень, почки, головной мозг, желудочно-кишечный тракт. На сегодня уже известно, что, оседая и накапливаясь в различных тканях организма, наночастицы способны вызывать целый ряд серьезных заболеваний, таких как ингаляционное/трансдермальное накопление; хронические заболевания легких; злокачественные новообразования (рак легких, костного мозга); нейродегенеративные заболевания (болезнь Паркинсона, Альцгеймера); нарушения мозгового и коронарного кровообращения, нарушения сердечной деятельности (аритмии, инфаркты); нарушения процесса репликации ДНК (генома клетки). На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наночастицы обладают более высокой токсичностью по сравнению с обычными микрочастицами, способны проникать в неизменном виде через клеточные барьеры, а также через гематоэнцефалический барьер в центральную нервную систему, циркулировать и накапливаться в органах и тканях, вызывая более выраженные патоморфологические поражения внутренних органов (например, образование гранулем в легких, цирроз печени, гломерулонефроз), а также, обладая длительным периодом полувыведения, крайне тяжело выводятся из организма. В настоящее время фактически установленные свойства, в том числе и токсичности, относятся к частицам веществ, имеющих размеры 0,1–1 нм (например, пары, газы, взвешенные в растворителе молекулы), и аэрозольным образованиям — более 1000 нм. По объективным причинам особенности биологической активности и токсического действия частиц фазово-дисперсного состава в диапазоне от 1 до 1000 нм в большинстве случаев не рассматривались и практически не изучались. Однако, даже имея

достаточные представления о токсикологии конкретного материала, нужно иметь в виду, что токсичность его наноразмерной формы может разительно отличаться [77].

Важно отличать неподвижные и свободные наночастицы. Первые химически или механически закреплены в массе твердого материала и не несут с собой серьезную экологическую угрозу. Вторые же, наоборот, подвижны, в этом они превосходят даже асбестовые микроволокна. Свободные наночастицы, особенно если они нерастворимы в воде, способны перемещаться на далекие расстояния по воздуху, в воде, попадать в человеческое тело, накапливаться внутри и наносить вред здоровью. Ядовитость различных веществ в виде наночастиц изучена плохо, но уже известно, что не все они вредны для живых организмов. Что касается доз, которые приемлемы для материалов и окружающей среды, аналогия с ПДК для микрочастиц (размером 0,1–10 мк) того же состава оказывается несостоятельной. Наночастицы более мобильны и биологически активны. Например, Британский институт стандартов при отсутствии научных исследований рекомендует пятнадцатикратно меньшую массовую ПДК для нерастворимых наночастиц, по сравнению с микрочастицами того же состава. Вообще же для наночастиц требуется другая методология: учет не суммарной массы, а актуального числа частиц либо их суммарной площади поверхности. Среди прочих видов опасности для здоровья лучше других изучена опасность вдыхания наночастиц. Частицы из воздуха могут накапливаться в легких, пересекать клеточные стенки, попадать в кровеносную систему и с ней в любые органы тела. В зависимости от степени токсичности они способны вызывать воспаление там, куда попадают.

Ряд исследований показывает, что некоторые наночастицы при вдыхании способны вызывать заболевания легких и смерть у мышей. Попадание наночастиц в организм через кожу изучено недостаточно. Опасность возгорания или взрыва наночастиц также практически не изучена.

На текущий момент в строительстве используются только два вида наноматериалов: наночастицы и нанотрубки как добавки и присадки к строительным материалам и материалы с наноструктурированными поверхностями. Сейчас добавки и присадки из наноматериалов используют при производстве бетона, стали, стекла и разнообразных строительных покрытий. Добавляя в бетон наночастицы SiO_2 , Fe_2O_3 и углеродные нанотрубки, увеличивают его прочность.

В лабораторных условиях исследовались и многие другие наночастицы в составе воды затвердения или пластифицирующих добавок. Присадки прочно закреплены в стройматериалах и не представляют экологической угрозы, по крайней мере в течение срока своей эксплуатации. Однако следует признать, что возможность попадания наночастиц с твердой поверхности в окружающую среду при истирании, выветривании или эрозии изучена пока слабо. Кроме того, в ходе производства и, возможно, утилизации стройматериалов свободные наночастицы могут попасть в воздух, воду, почву и в организм человека.

Токсичность нанодобавок к строительным материалам изучена слабо. Как выяснили ученые из Швеции, высокотоксичными считаются лишь наночастицы CuO . В России это соединение входит во второй класс опасности как высокоопасный химический загрязнитель воздуха. Американские исследователи недавно показали, что на токсичность может влиять не только химический состав, но и форма кластера. Если кластеры диоксида титана объединены в волокно микронных размеров, то оно может

вызывать воспалительный процесс аналогично асбестовым микроволокнам. Товары уже продаются, а их безопасность изучена плохо. Остается согласиться с Британским институтом стандартов, который рекомендует все наноматериалы считать потенциально опасными, пока твердо не установлено обратное [78].

Огромная кривизна поверхности наночастиц и изменение топологии связи атомов на поверхности приводит к резкому изменению их химических и токсикологических свойств. Классическим примером этого служит серноокислый барий — BaSO_4 , который, будучи представлен кристаллами размером в десятки и сотни микрон, практически нерастворим в воде, биологически инертен, нетоксичен и используется в медицине в качестве рентгеноконтрастного вещества — «бариевой каши». Однако если измельчить эту соль до размера наночастиц, то растворимость входящего в ее состав бария резко возрастает — и при попадании таких наночастиц внутрь возможно отравление этим токсичным металлом. Другой важный в практическом значении пример — квантовые точки, представляющие собой ультрамалые (менее 3 нм) «квантовые кристаллы» бинарных соединений металла II группы (кадмий, цинк) с неметаллом VI группы (селен, теллур) Периодической системы Менделеева. В форме макроскопических дисперсий селенид и теллурид кадмия практически совершенно нерастворимы в воде и поэтому нетоксичны. Однако квантовые точки, попадая в «биологическое окружение», способны выделять в раствор ионы входящих в них веществ, чем и определяется их токсичность, выявленная экспериментально.

О том, что риски, связанные с возможной токсичностью наноматериалов, не являются алармистским мифом, свидетельствует первый в современной практике случай массовой интоксикации наночастицами, так называемый инцидент «Magic nano», произошедший в Германии в 2006 г. Сообщалось (Washington Post, April 6, 2006), что использование в быту спрея для чистки ванн и раковин под названием Magic nano, в состав которого входили наночастицы силиката, привело к развитию интоксикации по меньшей мере у 90 человек, из которых шестеро были доставлены в больницу с отеком легких. В результате этого вся партия данного препарата была отозвана с рынка [79].

Особенные свойства наночастиц, в свою очередь, ведут к качественным изменениям физико-химических свойств, таких как температура плавления и затвердевания; давление паров; растворимость; адсорбционная активность; возможность активации молекул в электростатическом поле наночастиц; изменение реакционной способности и характера кинетики химических процессов и т. д.

Биологическая активность наночастиц может пропорционально увеличиваться с ростом удельной поверхности наночастицы. Отмечены изменения в биохимических, физиологических и морфологических показателях крови при исследовании наночастиц оксида алюминия, диоксида кремния, диоксида титана, нановолокон. При изучении токсикокинетики различных наночастиц было установлено, что наночастицы серебра распределяются в органах и тканях при хроническом ингаляционном воздействии. Для наночастиц диоксида титана было установлено ярко выраженное канцерогенное действие [80].

Так как размер наночастиц сравним с размерами биополимеров, наночастицы могут влиять на сигнальную систему клетки, а наночастицы, попавшие внутрь клетки, могут взаимодействовать с различными субклеточными структурами, в том числе повреждая структуру ДНК. Уже доказано, что углеродные нанотрубки обладают цитотоксичностью и вызывают гранулому легких у лабораторных животных. Наночастицы металлов и окислов металлов, таких как медь, кобальт, титан, а также продукты окисления силикона могут приводить к возникновению воспалительных процессов и оказывать токсические эффекты на клетки. Недавно были проведены первые исследования, в которых изучали *in vivo* распределение в органах и тканях мышей наночастиц золота, инкапсулированных в дендримеры различного размера с различным поверхностным зарядом. Было установлено, что такие наночастицы способны избирательно аккумулироваться в некоторых органах (почках, печени, селезенке, легких) в зависимости от их размера и/или заряда. Кроме того, было показано, что отдельные белки сыворотки крови адсорбируются на поверхности наночастиц, что влияет на их дальнейшее распределение в организме. Несмотря на короткий период свободной циркуляции в крови (в пределах двух часов), время выведения исследуемых наночастиц из организма превышало четверо суток и также зависело от размера и заряда наночастицы. Аналогичный эффект наблюдали при изучении распределения наночастиц, поверхность которых была модифицирована молекулами полиэтиленгликоля. Такой длительный процесс адсорбции наночастиц отдельными органами и тканями может привести к их повреждениям и требует дальнейшего изучения. Механизмы биологического, в частности токсичного, действия наноструктур мало изучены. В связи с этим первостепенное значение приобретает разработка методов направленного прогнозирования спектра экологических и биологических опасностей и управления рисками, связанными с производством, использованием и утилизацией различных нанообъектов. Масштабируемость производства наночастиц также является проблемой, для успешного решения которой необходимы создание производственных стандартов для наноматериалов, стандартизация методов характеристики и анализа наночастиц. Воздействие наночастиц на организм человека, очевидно, зависит от многих параметров, таких как химический состав, размер и площадь поверхности частицы, характеристики покрытия, биосовместимость. И до тех пор пока не будет понятна общая картина влияния наночастиц на здоровье человека, необходима отдельная оценка возможных рисков для каждого наноматериала [35].

Особые свойства наночастиц, отличающиеся от свойств массивных материалов того же химического состава, означают, что де-факто наночастицы представляют собой новое состояние этих веществ, и эксперты сходятся в том, что совершенно необходимо исследовать потенциальные токсические и другие неблагоприятные риски, связанные с этим новым состоянием, — риски, которые невозможно надежно оценить, исходя из свойств массивных материалов [63].

Перевод различных материалов в нанометровый диапазон часто сопряжен с радикальными изменениями их свойств. В связи с этим наночастицы способны оказывать нежелательные воздействия на биологические системы. Кроме

того, вследствие генетического полиморфизма часть популяции может оказаться аномально чувствительной к действию определенных классов или типов наночастиц. Этим диктуется необходимость разработки новых, выходящих за рамки классической общей токсикологии методов доклинической оценки безопасности нанопрепаратов. Сложность проблемы требует привлечения к ее решению токсикологов, физиков, химиков, материаловедов, медиков, молекулярных биологов, специалистов в области биоинформатики. На международной нанотоксикологической конференции «Nanitox 2008» объявлено о создании междисциплинарного сообщества научных экспертов (International Alliance for NanoEHS Harmonization — IANH), цель которого состоит в подготовке протоколов для воспроизводимого токсикологического тестирования наноматериалов *in vitro* и *in vivo* [34].

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В чем причина замены ламповой электроники на полупроводниковую?
2. Что входит в понятие «вакуумная микроэлектроника»?
3. Где могут быть использованы приборы вакуумной микроэлектроники?
4. В чем заключается процесс автоэлектронной эмиссии?
5. Какое условие необходимо для осуществления баллистического движения электронов в рабочем пространстве?
6. В чем сложность создания самосовмещенных субмикронных зазоров между электродами?
7. Чем отличаются компланарная и планарная конструкции диода и триода?
8. Что является наиболее полной характеристикой стабильности тока АЭК?
9. Что представляют собой матричные автоэлектронные катоды (МАЭК)?
10. Что является основным недостатком АЭК на основе острийных катодов Спиндта?
11. В чем смысл идеи квантового компьютера?
12. Что такое кубит?
13. Возможно ли дублирование неизвестного квантового состояния, и если да, то каким образом?
14. Приведите критерии, различающие классические и квантовые объекты.
15. Что понимают под словом «керамика» в настоящее время?
16. Перечислите известные вам свойства керамических материалов.
17. Что является компонентами современной керамики?
18. Чем отличается конструкционная керамика от функциональной?
19. Что такое нанокерамика?
20. Какими преимуществами обладает нанокерамика перед металлами?
21. Что является исходным сырьем для нанокерамики?
22. В чем состоят особенности технологии нанокерамики по сравнению с технологией получения наночастиц и ультрадисперсных частиц?
23. Какие методы получения исходных нанопорошков вы знаете?
24. В чем особенности метода перекомденсации материалов?
25. В чем состоят преимущества плазменного способа получения НП?
26. С чем связана пористость нанокерамики, полученной компактированием порошков?
27. В чем сущность метода магнитного импульсного прессования?
28. Какие методы получения наноструктурированных пленок вы знаете?
29. В чем заключается метод ультразвукового компактирования?
30. Какие силы действуют при спекании сферических наночастиц?
31. Что лежит в основе метода интенсивной пластической деформации?

32. Что лежит в основе метода самораспространяющегося поверхностного высокотемпературного синтеза?
33. В чем заключаются особенности оптической лазерной керамики?
34. Что такое сегнетоэлектрическая керамика?
35. На какие два больших класса подразделяется пенистая керамика?
36. По каким двум направлениям идет развитие военных нанотехнологий?
37. В чем особенности реализации индивидуальной экипировки — нового боевого костюма?
38. Что можно отнести к нанобиотехнологиям?
39. Какие применения нанотехнологий в биологии и медицине вам известны?
40. На какие классы можно условно разделить нанотранспортные системы, используемые для доставки нуклеиновых кислот в клетки?
41. Что такое «пассивное нацеливание»?
42. В чем состоит принцип действия биологических микрочипов?
43. Что понимается под молекулярной визуализацией?
44. В чем состоит проблема опасностей и рисков в нанотехнологии?
45. Что такое принцип предосторожности?
46. Какие опасности могут представлять углеродные наноструктуры — нанотрубки и фуллерены?

ЦИТИРУЕМАЯ И РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Трубецков, Д. И. Вакуумная микроэлектроника // СОЖ. — 1997. — № 4. — С. 58–64.
2. Абанышин, Н. П. Исследование возможности нанотехнологий в устройствах отображения информации / Н. П. Абанышин, Б. И. Горфинкель // Нанотехника. — 2007. — № 1(9). — С. 26–28.
3. Pirio, G. Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode / G. Pirio, P. Legagneux, D. Pribat [et al.] / Nanotechnology. — 13 (2002). — 1–4.
4. Дюжев, Н. Молибденовая и кремниевые технологии плоских автоэмиссионных экранов / Н. Дюжев, Ю. Тишин // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. — 2002. — № 1. — С. 50–53.
5. Жуков, В. А. Теория вакуумного нанотриода. Ч. 1. Объяснение эксперимента // Микроэлектроника. — 2005. — № 2. — С. 101–110.
6. Сокол, В. А. Электрохимическая технология микро- и нанoeлектронных устройств // Доклады БГУИР. — 2004. — № 3. — С. 18–26.
7. Федичкин, Л. Квантовые компьютеры // Наука и жизнь. — 2001. — № 1. — С. 24–29.
8. Белокуров, В. В. Квантовая телепортация — обыкновенное чудо / В. В. Белокуров, О. Д. Тимофеевская, О. А. Хрусталева. — Ижевск, 2000.
9. Прескилл, Дж. Квантовые вычисления: за и против. — Ижевск, 1999. — С. 90.
10. http://www.nanometer.ru/2010/03/14/perst_195035.html.
11. Knill, E. Quantum computing. — Nature 463, 441 (2010).
12. http://www.thg.ru/cpu/d-wave_orion/index.html.
13. Гусев, А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // УФН. — 1998. — Т. 168. — № 1. — С. 55–83.
14. Стороженко, П. А. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения / П. А. Стороженко, Ш. Л. Гусейнов, С. И. Малашин / Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 1–2. — С. 27–39.
15. Сивков, А. А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперсверхзвуковой струе электроразрядной плазмы / А. А. Сивков, А. С. Сайгаш, А. Я. Пак [и др.] // Нанотехника. — 2009. — № 2. — С. 38–43.
16. Похолков, Ю. П. Условия формирования наноразмерной керамики / Ю. П. Похолков, О. Л. Хасанов // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2003. — № 3. — С. 61–66.

17. Хасанов, О. Л. Научные основы сухого компактирования ультрадисперсных порошков в технологии изготовления нанокерамики : автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Томск, 2000.
18. Хасанов, О. Л. Проблемы компактирования нанопорошков для получения высокоплотных, высокопрозрачных оксидных керамик / О. Л. Хасанов, Ю. Л. Копылов, В. Б. Кравченко [и др.] // Нанотехника. — 2008. — № 2. — С. 3–8.
19. Эллерт, О. Г. Некоторые аспекты формирования и идентификации наноразмерных оксидных компонентов в гетерогенных катализаторах, полученных различными методами / О. Г. Эллерт, М. В. Цодиков, В. М. Новоторцев // Успехи химии. — 2010. — Т. 79. — № 8. — С. 758–779.
20. Yanagitani, T. Japanese patent 10-101333 (1998) / T. Yanagitani, H. Yagi, Y. Hiro // Japanese patent 10-101411 (1998).
21. Фридкин, В. М. Сегнетоэлектрические нанокристаллы и их переключение / В. М. Фридкин, Р. В. Гайнутдинов, С. Дюшарм // УФН. — 2010. — Т. 180. — № 2. — С. 209–217.
22. Неудачина, В. С. Получение пенокерамики на основе цирконата-титаната свинца / В. С. Неудачина, Е. А. Макеева ; рук. работы Е. А. Гудилин. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2003.
23. <http://www.orientalica.com/lofiversion/index.php/t2254.html>.
24. www.elementy.ru.
25. www.nanosvit.com.
26. <http://www.lenta.ru/articles/2008/05/16/nano/>
27. <http://tehnoinfo.ru/obzory/vysokie-teh/152-v-nano.html>.
28. <http://www.nanonewsnet.ru/news/2011/voennye-tehnologii-ssha-ot-nanorazvedki-do-bespilotnikov>.
29. http://www.nanometer.ru/2007/09/12/voennye_nanotehnologii_4238.html.
30. Ивков, В. Г. Роль нанобиотехнологий в переходе к «экономике знаний» // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 8–15.
31. Каплун, А. И. Современная наномедицина / А. И. Каплун, Д. А. Безруков, А. В. Родина [и др.] // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 3–8.
32. <http://www.esf.org/publication/214Nanomedicine.pdf>.
33. Пальцев, М. А. Вестник Российской академии наук / М. А. Пальцев, В. И. Киселёв, П. Г. Свешников. — 2009. — Т. 79. — № 7. — С. 627–642.
34. Кузнецова, С. А. Нанотранспортные системы адресной доставки нуклеиновых кислот в клетки / С. А. Кузнецова, Т. С. Орекая // Российские нанотехнологии. — 2010. — Т. 5. — № 9–10. — С. 40–52.
35. Gregoriadis, G. Engineering liposomes for drug delivery: progress and problems // Trends Biotechnol. — 1995. — V. 13. — С. 527–537.
36. Иванов, Ю. Д. Нанобиотехнология в медицине / Ю. Д. Иванов, О. М. Ипатова, А. И. Арчаков // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 15–18.
37. Арчаков, А. И. Нанобиотехнология и наномедицина // О национальной доктрине развития в Российской Федерации нанотехнологий. Аналитический сборник / Изд. Совета Федерации. — М., 2006. — С. 40–46.
38. Белоус, В. А. Фотокаталитические покрытия на основе диоксида титана : обзор / В. А. Белоус, И. В. Заливадная // Сб. тр. Харьковской научной ассамблеи 2003. Симпозиум FCG-1 / сб. докладов международного научно-практического симпозиума «Функциональные покрытия на стеклах». — С. 148–153.
39. J. Investig. Medicine / A. Schindl, M. Schindl, H. Pernerstorfer-Schon, L. Schindl. — 2000. — V. 74. — P. 312.
40. Plant Molecule Escorts Nanoparticles into Tumor Cells.
41. Барачевский, В. А. Фотохимические наносистемы для медицины и биологии // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 19–33.
42. Звездина, Н. Д. Новые инструменты в медицине и биологии: использование магнитных наночастиц / Н. Д. Звездина, Л. Е. Мартынова, К. А. Звездин // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 33–42.

43. Арсентьева, И. П. Аттестация наночастиц металлов, используемых в качестве биологически активных препаратов / И. П. Арсентьева, Е. С. Зотова, Г. Э. Фолманис [и др.] // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 72–77.
44. Rosi, N. L. Nanostructures in biodiagnostics / N. L. Rosi, C. A. Mirkin // Chem. Rev. — 2005. — V. 105. — P. 1547–1562.
45. Glomm, W. R. Functionalized gold nanoparticles for applications in bionanotechnology // J. Dispers. Sci. Technol. — 2005. — V. 26. — P. 389–414.
46. Хлебцов, Н. Г. Плазмонно-резонансные наночастицы для биодиагностики и медицины / Н. Г. Хлебцов, В. А. Богатырев, Л. А. Дыкман [и др.] // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 77–91.
47. Юшков, Б. Г. Белая книга. Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации : по материалам Всероссийского опроса ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий / Б. Г. Юшков, Х. З. Брайнина, А. Е. Ермаков. — М. : Изд-во Совета Федерации, 2006. — С. 197–198.
48. Вильямс, Д. Ф. Имплантаты в хирургии / Д. Ф. Вильямс, Р. Роуф. — М. : Медицина, 1978. — 552 с.
49. EurekAlert: Buckyballs make room for gilded cages.
50. По материалам Magnetic Alloy Nanorings Loaded with Gold Nanoparticles : Synthesis and Applications as Multimodal Imaging Contrast Agents, Yang Lu, Ce Shi, Ming-Jun Hu, Yun-Jun Xu, Le Yu, Long-Ping Wen, Yang Zhao, Wei-Ping Xu, and Shu-Hong Yu, Adv. Funct. Mater. 2010, 1–6 © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/adfm.201001201.
51. NewScientistTech: Neurons self-organise to make brain chips.
52. Nanotechweb.org: Carbo nanotubes head for brain repair. — <http://www.nanotechweb.org/articles/news/4/5/14/1/>.
53. http://novtex.ru/nmst/news/news_123/glava5.pdf.
54. Титов, Л. Т. Минеральные образования в органах кровообращения и их синтезированные аналоги по данным электронной микроскопии / Л. Т. Титов, П. М. Ларионов, В. Н. Зайковский [и др.] // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 95–102.
55. Иевлев, В. М. Синтез компактных пленочных наноструктур гидроксилapatита / В. М. Иевлев, Е. К. Белоногов, А. А. Костюченко [и др.] // Белая книга. Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокompозитов в Российской Федерации : по материалам Всероссийского опроса ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий. — М. : Изд-во Совета Федерации, 2006. — С. 178.
56. Малинецкий, Г. Г. Нанобиология и синергетика. Проблемы и идеи / Г. Г. Малинецкий, Н. А. Митин, С. А. Науменко // Нанотехника. — 2007. — № 2(10). — С. 103–132.
57. NSF: Vaults: From Biological Mystery to Nanotech Workhorse. — http://www.nsf.gov/discoveries/disc_summ.jsp?cntn_id=104106&org=NSF&from=news.
58. http://novtex.ru/nmst/news/news_123/glava5.pdf.
59. <http://www.biochip.ru/lab/apps/om-biochippsa.html>.
60. Четверин, А. Б., Четверина, Е. В. Патенты РФ 2048522, 2114175, 2114915.
61. Нанобиотехнологии в России. Диагностика социально значимых заболеваний // Российские нанотехнологии. — 2008. — № 3–4. — С. 29–31.
62. Нанобиотехнологии за рубежом: взгляд экспертов // Российские нанотехнологии. — 2008. — Т. 3. — № 3–4. — С. 18–28.
63. Евдокимов, Ю. Несколько замечаний по поводу нанотехнологий // Экономические стратегии. — 2008. — № 7. — С. 56–61.
64. Drexler, E. Safe exponential manufacturing / E. Drexler, C. Phoenix // Nanotechnology 15, August 2004. — P. 869–872.
65. <http://www.mvimplant.com/materials/nano.html>.
66. Пересвет, П. Нановойна 2030: скрытая угроза // Экономические стратегии. — 2009. — № 5–6. — С. 80–87.
67. Хохлявин, С. А. Нанориски — новые угрозы для здоровья и окружающей среды // Нанотехника. — 2008. — № 2. — С. 74–80.

68. *Кричевский, Г. Е.* Опасности и риски нанотехнологий и принципы контроля за нанотехнологиями и наноматериалами.
69. <http://www.mvmplant.com/materials/nano.html>.
70. <http://www.sunhome.ru/journal/110727>.
71. http://www.3dnews.ru/news/opasnost_nanotehnologii_realni_li_ugrozi/26.10.2009.
72. *Колесниченко, А. В.* Токсичность наноматериалов — 15 лет исследований / А. В. Колесниченко, М. А. Тимофеев, М. В. Протопопова // Российские нанотехнологии. — 2008. — Т. 3. — № 3–4. — С. 54–61.
73. http://www.biorf.ru/catalog.aspx?cat_id=575&d_no=1486.
74. <http://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/nanotekhnologii-mogut-spasti-ot-gryadushchei-opasnosti>.
75. *Чеховой, А. Н.* Эффективность и экологическая безопасность нанотехнологий для машиностроения // Тяжелое машиностроение. — 2007. — № 9. — С. 9–16.
76. *Уйба, В. В.* Разработка медико-биологического обеспечения безопасности в области нанотехнологий // Роснанофорум 2008. Секция нанобиологии.
77. *Ветлугин, К.* Страшно жить? Российские нанотехнологии. — 2010. — Т. 5. — № 1–2. — С. 26–27.
78. *Гмошинский, И. В.* Современное состояние проблемы оценки безопасности наноматериалов / И. В. Гмошинский, В. В. Смирнова, С. А. Хотимченко // Российские нанотехнологии. — 2010. — Т. 5. — № 9–10. — С. 6–10.
79. *Радилов, А. С.* Экспериментальная оценка токсичности и опасности наноразмерных материалов / А. С. Радилов, А. В. Глушкова, С. А. Дулов // Нанотехнологии. Экология. Производство. — 2009. — № 1. — С. 86–88.

Оглавление

От авторов	5
Предисловие	7
Введение	10
Глава 1. Общие представления о нанотехнологии	18
1.1. Научное мировоззрение, наномир и нанотехнология	18
1.2. Исторические начала нанотехнологии	24
1.3. Переход от микротехнологии к нанотехнологии	28
1.4. Особенности наноразмерного состояния вещества	36
Контрольные вопросы	45
Цитируемая и рекомендуемая литература	46
Глава 2. Традиционные проблемы нанотехнологии	48
2.1. Проблема чистоты материала и вещества	48
2.2. Проблема чистоты поверхности	55
2.3. Проблема чистоты производственных помещений	61
2.4. Проблемы шероховатости поверхности и поверхностных структур	67
2.5. Проблема размерных эффектов в нанотехнологии	70
Контрольные вопросы	81
Цитируемая и рекомендуемая литература	81
Глава 3. Некоторые представления фрактальной геометрии и фрактальной физики	83
3.1. Понятие континуума. Непрерывность и дискретность	83
3.2. Основные понятия фрактальной геометрии и фрактальной физики	86
3.3. Реальные фракталы и методы определения фрактальной размерности	99
3.4. Фрактальный подход в микро- и нанотехнологии	107
3.5. Методы получения фрактальных структур в микро- и нанотехнологии	116
3.6. Концепция мультифрактала	121
3.7. Фракталы в радиоэлектронике	126
Контрольные вопросы	132
Цитируемая и рекомендуемая литература	133
Глава 4. Специфические проблемы наномира	135
4.1. Основные понятия нелинейной динамики	135
4.2. Процессы самоорганизации и синергетика	145
4.3. Реализация процессов самоорганизации в различных системах	156
4.4. Самоорганизация в технологических процессах	163
4.5. Проблемы невоспроизводимости в нанотехнологии	172
4.6. Проблема измерений в квантовой механике и наномире	176
Контрольные вопросы	181
Цитируемая и рекомендуемая литература	181

Глава 5. Нанодисперсное состояние вещества	184
5.1. Особенности нанодисперсного состояния вещества. Понятие о кластере и наноразмерной частице. Магические числа	184
5.2. Представление о структурных скелетах и надмолекулярном состоянии вещества. Понятие мезофазы	195
5.3. Методы и технологии получения нанодисперсных частиц и наноразмерных пленок	203
5.4. Золь-гель технологии	214
5.5. Электрохимические методы в нанотехнологии	226
5.6. Электрохимическая плазма. Твердые электролиты	236
5.7. Нанокompозитные материалы	242
5.8. Алмазоподобные пленки и нанокompозиты	250
Контрольные вопросы	255
Цитируемая и рекомендуемая литература	256
Глава 6. Объемные и поверхностные области с наноструктурой	258
6.1. Основы молекулярной электроники	258
6.2. Квантовые ямы, проволоки и точки	268
6.3. Сверхрешетки	277
6.4. Фотонные кристаллы	280
Контрольные вопросы	285
Цитируемая и рекомендуемая литература	285
Глава 7. Нанометрология. Качественный и количественный анализ	287
7.1. Введение. Краткие основы нанометрологии	287
7.2. Электронная Оже-спектроскопия	290
7.3. Рентгеновский микроанализ	295
7.4. Рентгеноструктурный анализ	301
7.5. Спектроскопия обратного рассеяния Резерфорда	306
7.6. Ионный микроанализ и ионная масс-спектрометрия	310
7.7. Рентгеновская микроскопия	315
Контрольные вопросы	320
Цитируемая и рекомендуемая литература	320
Глава 8. Нанометрология. Топографический и структурный анализ	322
8.1. Электронная микроскопия. Общие представления	322
8.2. Просвечивающая электронная микроскопия	323
8.3. Растровая электронная микроскопия. Физические и технические основы работы РЭМ	329
8.4. Контраст в РЭМ и его разновидности	332
8.5. Магнитный контраст в РЭМ	340
Контрольные вопросы	343
Цитируемая и рекомендуемая литература	343
Глава 9. Зондовая микроскопия	345
9.1. Автоионный микроскоп	345
9.2. Сканирующий туннельный микроскоп	348
9.3. Атомно-силовой микроскоп	353
9.4. Магнитно-силовая и электросиловая микроскопия	356
9.5. Микроскопия ближнего поля	360
9.6. Конфокальная микроскопия	367
Контрольные вопросы	370
Цитируемая и рекомендуемая литература	371
Глава 10. Перспективные направления нанотехнологии	373
10.1. Автоэмиссионная вакуумная электроника и нанотехнология	373
10.2. Квантовые компьютеры	381
10.3. Наноматериалы	385
10.4. Военные нанотехнологии	409
10.5. Нанотехнологии в медицине и биологии	413
10.6. Опасности нанотехнологий. Реальные и мнимые	437
Контрольные вопросы	451
Цитируемая и рекомендуемая литература	452

*Владимир Игоревич МАРГОЛИН
Валентин Александрович ЖАБРЕВ
Геннадий Николаевич ЛУКЬЯНОВ
Виктор Анатольевич ТУПИК*

ВВЕДЕНИЕ В НАНОТЕХНОЛОГИЮ

У ч е б н и к

Зав. редакцией инженерно-технической литературы *В. А. Моисеева*

Ответственный редактор *А. Д. Пузовик*

Корректоры *Т. А. Брылева, М. Л. Водолазова*

Подготовка иллюстраций *Е. М. Николаева*

Верстка *Е. Е. Егорова*

Выпускающие *Н. В. Черезова, Е. П. Королькова*

ЛР № 065466 от 21.10.97

Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10

от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»

lan@lanbook.ru; www.lanbook.com

192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.

Тел./факс: (812)412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.

Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 02.10.12.

Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100^{1/16}.

Печать офсетная. Усл. п. л. 37,70. Тираж 1000 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных материалов

в ОАО «Дом печати — ВЯТКА».

610033, г. Киров, ул. Московская, д. 122.