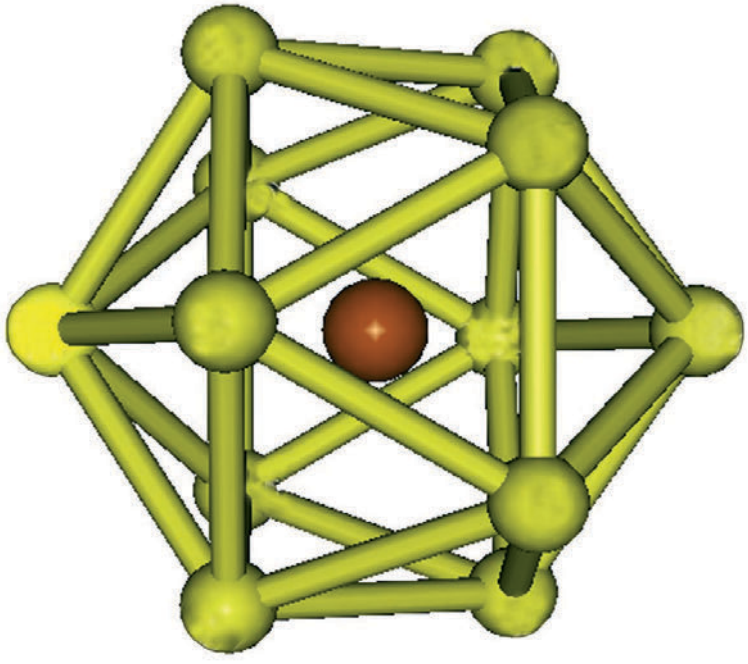
Журнал выходит на iPad и Android-устройствах

РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

июль-август 2013
том 8, № 7-8

Электронное строение и адсорбционная способность легированных металлических кластеров



- Металлополимерные нанокомпозиты на основе полидифениламина и наночастиц кобальта
- Моделирование образования развитого рельефа осаждаемых пленок
- Кристаллическая структура и химический состав нанопорошков оксида титана

ISSN 19927223
9 771992 722003

ДЛЯ СТУДЕНТОВ, МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И ИННОВАТОРОВ

INNOSTAR

КОНКУРС ПРОЕКТОВ

ПРИШЛИ ЗАЯВКУ
НА СЪЕМКУ РОЛИКА

ЛУЧШИЕ ПОЛУЧАТ
ПРЕМИИ

КЛУБ INNOSTAR

СЕМИНАРЫ
МАСТЕР-КЛАССЫ
ТРЕНИНГИ



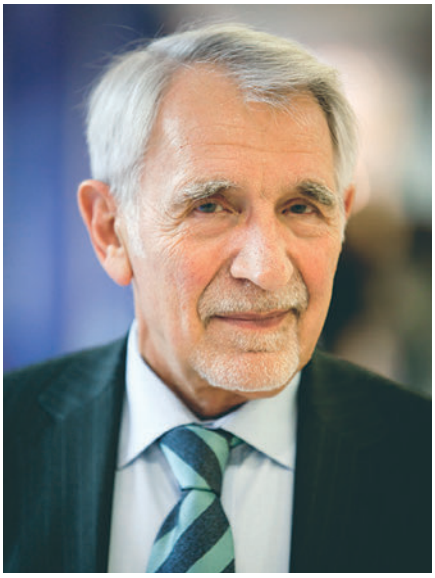
СТАНЬ ЗВЕЗДОЙ ИННОВАЦИЙ!

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ
ДЕПАРТАМЕНТА НАУКИ,
ПРОМЫШЛЕННОЙ ПОЛИТИКИ
И ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬСТВА
ГОРОДА МОСКВЫ

ПАРК МЕДИА

ОРГАНИЗАТОР

WWW.INNOSTAR.RU



Игнат Соловей

Место вычислительного эксперимента в исследовании супрамолекулярных систем

Исследования супрамолекулярных систем (СМС) фокусируются на задаче установления связи между их структурой и свойствами. Однако число прямых экспериментальных методов изучения строения СМС невелико. Принципиальные трудности экспериментального определения связаны с тем, что СМС в растворах и на поверхности, где они образуются, даже при неизменном составе являются динамическими системами, поскольку изменяют конформацию. Только в тех редких случаях, когда удается получить кристаллы супрамолекулярных систем, их строение устанавливают с использованием метода стационарного рентгеноструктурного анализа. Отметим, что структура супрамолекулярной системы в растворах (на поверхности) и в кристаллах различна, поскольку на нее сильно влияют молекулы растворителя (поверхности). Прямыми экспериментальными методами определения структуры СМС являются методы рассеяния нейтронов и ЯМР. Последний метод успешно применяется, но только для случаев простых СМС – комплексов простых молекул.

Именно поэтому для изучения СМС активно используют вычислительный эксперимент. Вычислительный эксперимент сегодня стал важным инструментом определения структуры СМС.

Вычислительный эксперимент, направленный на определение структуры и свойств супрамолекулярных систем, опирается на несколько групп расчетных методов: квантовохимические методы (эмпирические, полуэмпирические – PM3–PM6 и методы функционала плотности – DFT, DFT-D, TD-DFT), методы молекулярной динамики (МД) и метод Монте-Карло.

Перечисленные методы имеют как общие элементы в реализуемых траекториях расчета, так и существенные отличия.

В основу всех групп методов положено рассмотрение молекулярных и супрамолекулярных систем как ансамбля взаимодействующих атомов или молекул. В ряде задач необходимо включать в рассмотрение не только атомы, принадлежащие молекулам, входящим в супрамолекулярную систему, но и атомы молекул растворителя (поверхности).

В квантовохимических методах в основу расчета положено рассмотрение ансамбля атомных ядер и электронов, движение которых описывает уравнение Шредингера. Важная стадия квантовохимического расчета – определение поверхности потенциальной энергии рассматриваемой системы и нахождение положения минимумов энергии, которые соответствуют координатам ядер в равновесной конфигурации ядер ансамбля. Знание поверхности потенциальной энергии в основном и возбужденных состояниях позволяет определить модель структуры рассматриваемой системы и различные физико-химические свойства (модели колебаний и вращений, частоты этих переходов, электронные переходы, спектры поглощения и излучения и т.д.).

Если рассчитанная потенциальная поверхность основного электронного состояния супрамолекулярной системы (выбранного ансамбля атомов) имеет минимум, то можно предполагать существование стабильной супрамолекулярной системы. Для многоэлектронных систем, которыми и являются СМС, точное решение уравнения Шредингера практически невозможно, и для расчета энергий основного и возбужденных состояний применяют приближенные методы решения уравнений Хартри–Фока и методы DFT, в которых вместо волновых функций при расчетах используют электронные плотности, что позволяет рассчитывать системы с большим числом электронов, чем при использовании традиционных методов Хартри–Фока. Но даже и для DFT квантовохимический расчет позволяет рассчитывать СМС с относительно малым числом атомов (100–500).

В методах молекулярной динамики электроны явно не рассматриваются. Для ансамбля элементов кроме задания состава ансамбля указываются потенциалы взаимодействия между элементами ансамбля (атомами или молекулами). Атомы рассматриваются как массивные материальные точки.

Движение системы атомов описывается классическими уравнениями движения, уравнениями Гамильтона.

Для описания взаимодействия между атомами внутри ансамбля часто используют парные потенциалы взаимодействия. Считается, что общий потенциал супрамолекулярной системы можно записать как сумму вкладов взаимодействий разной природы, учитывающих как близкодействующие взаимодействия (потенциалы валентных связей, валентных углов, торсионных углов и т.д.), так и дальнодействующие (кулоновские, ван-дер-ваальсовы) взаимодействия. Этот обобщенный потенциал всего ансамбля называют силовым полем молекулы или супрамолекулярной системы. В настоящее время разработаны и используются для

расчетов органических и биомолекулярных супрамолекулярных систем силовые поля AMBER, CHARMm, CVFF и т.д.

Как и в случае применения квантовохимических методов, важным этапом при расчете структуры ансамбля является построение поверхности потенциальной энергии ансамбля и поиск минимумов на этой поверхности, отвечающих равновесным расположениям элементов в ансамбле. Методы МД позволяют рассчитывать строение супрамолекулярных систем, содержащих значительно большее число атомов (1000–100000), чем доступно для расчетов методами квантовой химии.

К третьей группе методов, применяемых в вычислительных экспериментах при изучении супрамолекулярных систем, относится метод Монте-Карло.

Метод Монте-Карло является стохастическим, в отличие от методов первых двух групп, базирующихся на детерминистском подходе и связанных соответственно с решением квантовых и классических уравнений движения. Суть метода состоит в том, что, стартуя с некоторой конфигурации ансамбля супрамолекулярной системы, случайным образом изменяют положение частиц и используют величину изменения энергии системы при переходе из исходного состояния конфигурации ансамбля в новую конфигурацию для принятия решения оставить или исключить из рассмотрения новую конфигурацию. Если изменение идет в сторону понижения энергии, конфигурация сохраняется, а если в сторону увеличения энергии, то конфигурация также сохраняется, но с вероятностью существования данной конфигурации при данной температуре, исходя из статистики Больцмана. Метод Монте-Карло тестирует конфигурационное пространство ансамбля (супрамолекулярной системы) без построения зависимости изменения конфигурации ансамбля во времени. Однако этот метод позволяет рассчитывать все характеристики системы в равновесии (термодинамические характеристики, энергию связи элементов, оптические спектры и т.д.), основываясь на полученном равновесном термодинамическом ансамбле конфигураций. При этом также можно рассчитывать характеристики, присущие не каждой конкретной конфигурации, а ансамблю в целом, – энтропию и свободную энергию (потенциал Гиббса).

Для установления конкретных свойств СМС часто используют не один метод вычислительного эксперимента, а последовательно применяют несколько методов. С использованием методов молекулярной динамики или Монте-Карло рассчитывается достаточно представительный ансамбль конфигураций системы в растворителе или на поверхности. Каждая структура из этого ансамбля может быть использована для расчета свойств СМС методами квантовой механики, например оптических характеристик. Статистическая обработка полученного ансамбля дает информацию о стандартной свободной энергии образования (способности связывания), относительной стабильности различных конформационных состояний системы, эффективном потенциале взаимодействия компонентов супрамолекулярной системы в растворителе и на поверхности).

Такой подход часто называют многомасштабным подходом. Этот подход эффективен, например, для расчета строения и спектральных характеристик красителя в растворе или при сорбции красителя на поверхности. Строение ансамбля молекул, включающего молекулу красителя и «окружение», рассчитывают методами молекулярной динамики, при этом в расчете учитываются молекулы, заключенные в пространство масштабом 3–10 нм, окружающее краситель. Затем из полученной структуры «вырезают» конфигурацию структуры, включающую краситель и молекулы ближайшего окружения красителя (масштаб этого пространства около 1 нм), и для этой структуры рассчитывают спектральные свойства.

Главный редактор, академик РАН
М.В. АЛФИМОВ

РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

июль-август 2013

ТОМ 8, №7-8

Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ №ФС77-26130 выдано Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия 03 ноября 2006 г.

Учредители:

Министерство образования и науки Российской Федерации, ООО «Парк-медиа»

Редакционный совет:

Председатель: М.В. Ковальчук

Главный редактор: М.В. Алфимов

Ж.И. Алфёров, А.Л. Асеев, Е.Н. Каблов, М.П. Кирпичников, С.Н. Мазуренко, К.Г. Скрябин

Редакционная коллегия:

Ответственный секретарь: М.Я. Мельников

М.И. Алымов, С.П. Громов, А.М. Желтиков, А.В. Лукашин, А.Н. Озерин, А.Н. Петров, В.О. Попов, Б.В. Потапкин, В.Ф. Разумов, А.Б. Ярославцев, Я.И. Штромбах, Е.Б. Яцишина

Издатель: К.В. Киселев

Руководитель проекта: Н.В. Михайлова

Редактор: С.А. Озерин

Корректура: Г.В. Калашникова

Подготовка иллюстраций, макет и верстка: К.К. Опарин, Е.Б. Чубатюк

Распространение: Е.Л. Пустовалова

E-mail: podpiska@nanorf.ru, www.nanorf.ru, www.nanoru.ru

Дизайн журнала: С.Ф. Гаркуша

Адрес редакции: 119234, Москва, Ленинские горы, Научный парк МГУ, владение 1, строение 75Г. Телефон/факс: (495) 930-87-07.
Для писем: 119311, Москва-311, а/я 136
Подписка: (495) 930-87-07.
E-mail: podpiska@nanorf.ru, www.nanorf.ru , www.nanoru.ru
ISSN 1992-7223

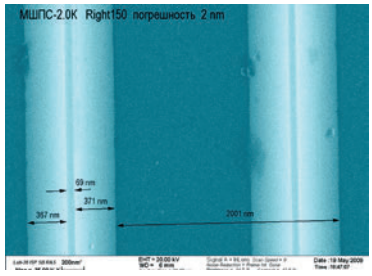
При перепечатке материалов ссылка на журнал «Российские нанотехнологии» обязательна. Любое воспроизведение опубликованных материалов без письменного согласия редакции не допускается. Редакция не несет ответственность за достоверность информации, опубликованной в рекламных материалах.

© РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ, 2013

Номер подписан в печать 15 июля 2013 г.
Тираж 1000 экз. Цена свободная.
Отпечатано в типографии «МЕДИА-ГРАНД»

В этом номере

стр. 84



СЭМ-изображение поверхности меры МШПС-2.0К с заявляемыми размерами латерального периода штрихов 2000 нм, шириной верхнего основания трапеции 70 нм

В своей статье Д.В. Щеглов и другие представили анализ современных литографических методов создания мер нанометрового диапазона размеров и основные лимитирующие факторы применения таких мер. Показали перспективность создания высокоточных мер на основе атомно-структурированной кристаллической поверхности (содержащей моноатомные ступени), параметры которых привязаны (обеспечивают прослеживаемость размера длины) к кристаллографическим параметрам кристалла.

стр. 95

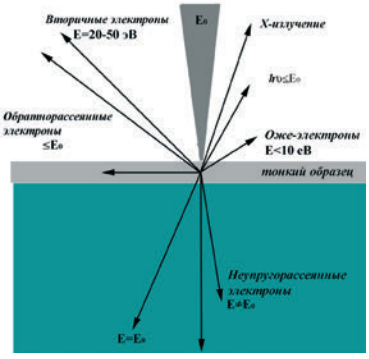
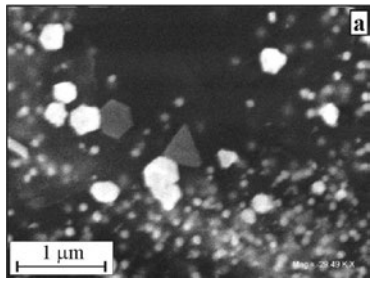


Схема взаимодействия электронов с веществом

В обзоре В.Г. Пущина рассматриваются основные методические подходы к определению и визуализации наноструктурных состояний в компактных объемных и тонкомерных или порошковых материалах. Обсуждается классификация наноструктурных и нанофазных материалов. Описаны основные методы структурных исследований наноматериалов, в том числе прямых электронно-микроскопических исследований. Анализируются общие закономерности и специфические особенности структурной и фазовой нанодиагностики, описаны основные измеряемые фазовые и структурно-морфологические параметры и характеристики анализируемых материалов, их типичные погрешности и способы представления.

стр. 110



Фотография с ПЭМ, полученная для поперечного сечения профиля распределения НЧ Au (поперечного сечения филамента) в средней части образца

Образование нитеподобных филаментных структур (длиной до 5 мм и толщиной 5–90 мкм нитей) из наночастиц золота и серебра было изучено в пористых стеклах Vycor и полимерных материалах типа сшитого олигоуретанметакрилата, легированных соответствующими органическими и неорганическими прекурсорами этих металлов ($H[AuCl_4]x4H_2O$, $AgNO_3$, Ag(hfac)COD), под воздействием непрерывного лазерного излучения видимого диапазона длин волн мощностью 5–100 мВт. Результаты проведенной работы представлены в статье А.О. Рыбалтовского с соавторами.

СОДЕРЖАНИЕ

Слово редактора 1

Дайджест 5

НАНО статьи

Наноструктуры, включая нанотрубки

Е.Г. Максимов, Е.П. Лукашев, Н.Х. Сейфуллина, Г.В. Низова, В.З. Пащенко
Фотофизические свойства гибридных комплексов из квантовых точек и реакционных центров пурпурных фотосинтетических бактерий *Rhodobacter sphaeroides*, адсорбированных на кристаллических мезопористых пленках TiO_2 11

М.А. Пугачевский
Фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, полученных методом лазерной абляции. 18

Р.И. Романов, В.В. Зуев, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец, М.И. Алымов
О влиянии водорода на электрофизические свойства тонкопленочной структуры $Ag/WO_x/W$ с эффектом резистивных переключений 22

Н.Н. Колченко, Н.А. Чернышев
Электронное строение и адсорбционная способность легированных металлических кластеров 29

Наноматериалы функционального назначения

С.Ж. Озкан, Э.Л. Дзидзигури, П.А. Чернавский, Г.П. Карпачева, М.Н. Ефимов, Г.Н. Бондаренко
Металлополимерные нанокомпозиты на основе полидифениламина и наночастиц кобальта 34

Е.В. Кузнецова, Е.Ю. Сафронова, В.К. Иванов, Г.Ю. Юрков, А.Г. Михеев, Д.В. Голубенко, А.Б. Ярославцев
Транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК и наноразмерного оксида церия 41

Наноматериалы конструкционного назначения

С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, А.И. Сюрдо, И.И. Мильман, М.И. Власов
Влияние допирования железом на свойства нанопорошков и покрытий на основе Al_2O_3, полученных импульсным электронным испарением 46

В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, А.Е. Ермаков, И.В. Бекетов, А.В. Багазеев, В.С. Гавико, М.В. Кузнецов, А.И. Медведев, М.А. Уймин, К.И. Шабанова, Н.Н. Щеголева
Кристаллическая структура и химический состав нанопорошков оксида титана. 57

А.А. Сивков, А.Я. Пак, Д.С. Никитин, И.А. Рахматуллин, И.И. Шаненков
Плазмодинамический синтез нанокристаллических структур в системе C-N 62

А.А. Магаева, Е.П. Найден, О.Г. Терехова, В.И. Итин, К.А. Верченков, А.И. Стадниченко, А.И. Боронин
Механохимический синтез, фазовый состав, структурные параметры и магнитные свойства марганцевой феррошпинели. 66

Метрология, стандартизация и контроль нанотехнологий

М.Ю. Нагель, Ю.В. Мартыненко
Моделирование образования развитого рельефа осаждаемых пленок 72

Е.Г. Калинина, А.А. Ефимов, А.П. Сафронов, В.В. Иванов, И.В. Бекетов
Получение суспензий на основе нанопорошка оксида алюминия с узким распределением частиц по размерам ... 78

Д.В. Щеглов, С.С. Косолобов, Л.И. Федина, Е.Е. Родякина, А.К. Гутаковский, С.В. Ситников, А.С. Кожухов, С.А. Загарских, В.В. Копытов, В.И. Евграфов, Г.В. Шувалов, В.Ф. Матвейчук, А.В. Латышев
Высокоточные меры линейных размеров в нанодиапазоне 84

В.Г. Пушин
Просвечивающая и растровая аналитическая электронная микроскопия: приборы и методы нанодиагностики и нанометрологии 95

С.С. Голубев, Ю.А. Кудеяров, В.М. Малюченко, А.В. Жердев, Н.И. Смирнова, Д.В. Сотников
Разработка метрологического комплекса для аттестации существующих и вновь разрабатываемых экспресс-тестов. Метод градуировочных характеристик для построения калибровочных кривых экспресс-тестов 105

Нанофотоника

А.О. Рыбалтовский, В.Н. Баграташвили, С.С. Илюхин, Д.А. Леменовский, Н.В. Минаев, В.В. Фирсов, В.И. Юсупов
Формирование филаментных структур из наночастиц благородных металлов в прозрачных диэлектриках под воздействием непрерывного лазерного излучения 110

Нанобиология

Д.Г. Дерябин, Е.С. Алешина, А.С. Васильченко, Л.В. Ефремова, О.С. Клокова
Токсичность углеродных наноматериалов в отношении *Escherichia coli* зависит от степени дисперсности их водных суспензий 120

С.В. Герман, О.А. Иноземцева, Н.А. Наволокин, Е.Е. Пудовкина, В.В. Зуев, Е.К. Волкова, А.Б. Бучарская, С.Н. Плескова, Г.Н. Маслякова, Д.А. Горин
Синтез гидрозолей магнетита и оценка их воздействия на живые системы на клеточном и тканевом уровнях при использовании МРТ и морфологических методов исследования 128

Правила для авторов. 134

Для рекламодателей. 135

УТВЕРЖДЕНА НОВАЯ СТРАТЕГИЯ ОАО «РОСНАНО» ДО 2020 ГОДА

Совет директоров ОАО «РОСНАНО» одобрил новую стратегию компании, в результате реализации которой ОАО «РОСНАНО» должно стать глобальным российским технологическим инвестором и к 2020 году войти в число лидеров в сфере инвестиций в высокотехнологичный бизнес.

Задачи по содействию реализации государственной политики в области наноиндустрии и соответствующей инновационной инфраструктуры осуществляются ОАО «РОСНАНО» совместно с Фондом инфраструктурных и образовательных программ — «Группой «РОСНАНО», миссией которой является создание наноиндустрии в Российской Федерации.

В целях реализации задач новой стратегии ОАО «РОСНАНО» в 2013–2014 годах изменяет бизнес-модель, разделяя функции управления и владения активами путем создания управляющей компании с передачей ей функций единоличного исполнительного органа ОАО «РОСНАНО» и последующим формированием под ее управлением новых инвестиционных фондов нанотехнологий. Основными целями такой оптимизации являются обеспечение возможности привлечения частного капитала в инвестиционные фонды нанотехнологий, построение прозрачной и эффективной системы управления, соответствующей лучшей практике международной индустрии прямых инвестиций, а также сокращение расходов на управление. Финансирование операционной деятельности управляющей компании будет обеспечиваться на основании комиссии за управление.

Новые инвестиционные фонды нанотехнологий, формируемые управляющей компанией, должны соответствовать стратегии ОАО «РОСНАНО» и создаваться в российской юрисдикции в форме «инвестиционного товарищества» или иных организационно-правовых формах, регулируемых российским законодательством. Инвестирование в фонды, зарегистрированные в иностранных юрисдикциях, может осуществляться при условии привлечения в такие фонды значительных средств со стороны сторонних инвесторов.

Общий объем средств для финансирования новых инвестиционных проектов, привлеченный ОАО «РОСНАНО» и управляющей компанией посредством создания инвестиционных фондов, в 2013 году должен составить 7 млрд рублей, к 2015 году — 20 млрд рублей, а к 2020 году возрасти почти в восемь раз до 150 млрд рублей. Данные инвестиции позволят к 2020 году запустить на территории России при участии РОСНАНО 100 новых производств, исследовательских и инжиниринговых центров. При этом объем продаж продукции наноиндустрии портфельными компаниями РОСНАНО составит в 2020 году 500 млрд рублей.

На момент создания доля ОАО «РОСНАНО» в управляющей компании составит не менее 80 %. В соответствии с лучшими практиками международной индустрии прямых инвестиций, а также в целях построения эффективных схем мотиваций, ориентированных на выполнение стратегических задач ОАО «РОСНАНО», в качестве миноритарных акционеров управляющей компании на этапе создания привлекаются международные и российские инвесторы и представители менеджмента.

В рамках курса Правительства Российской Федерации на поэтапное сокращение участия государства в управлении собственностью в конкурентных отраслях экономики управляющая компания подлежит поэтапной продаже в пользу частных инвесторов до 2020 года. Одним из условий для полного выхода ОАО «РОСНАНО» из уставного капитала управляющей компании является достижение объема продаж портфельными компаниями 300 млрд рублей к 2015 году.

Источник: Пресс-служба ОАО «РОСНАНО»

Импакт-фактор РИНЦ **1,094**

Выходит **6 раз** в год

Публикация статьи занимает **3 месяца**

ЖУРНАЛ «РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ»
входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук.

Как его найти:
Смотрите страницу на сайте ВАК:
http://vak.ed.gov.ru/ru/help_desk/list/

Журнал «Российские нанотехнологии»,
его англоязычная версия и приложения к нему издаются при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Версия для iPad
Скачивайте приложение журнала в iTunes в Киоске, раздел Наука.

Англоязычная версия распространяется **Springer**

Журнал индексируется в базе **Scopus**

Публикация в журнале **бесплатная**

РАЗРАБОТАН САМОПИТАЕМЫЙ ГИБКИЙ ФОТОДЕТЕКТОР

Инженеры Уханьской национальной лаборатории оптоэлектроники разработали гибкий гибрид фотодетектора и батареи на основе оксида олова. Описание устройства опубликовано в журнале Nanoscale, а его краткое описание приводит Phys.Org.

В качестве основы для создания фотодетектора ученые использовали ткань из углеволокна. Сверху ее покрывали хлоридом олова, который после нескольких реакций замещали на оксид металла.

В результате инженеры получали ткань, состоящую из полых трубок SnO_2, который как полупроводник чувствителен к свету в ультрафиолетовой части диапазона.

По словам ученых, получившаяся ткань сохраняет свои характеристики даже после множественного сгибания. Кроме того, материал предполагается

изготавливать в виде рулонов, которые можно обрезать в соответствии с требуемым размером. Авторы надеются, что гибкую ткань-фотодетектор можно будет использовать для изготовления автономных датчиков движения, снабженных беспроводной связью.

Гибкие устройства являются одной из самых быстроразвивающихся отраслей электроники. Ранее инженеры продемонстрировали полностью прозрачные и гибкие источники питания, а также гибкие прозрачные электроды.

Источник: Phys.Org

ГРАФЕН ОТКРЫВАЕТ ДОРОГУ К ПОСТКРЕМНИЕВОЙ ФОТОНИКЕ

Кремниевая фотоника, хотя с практической точки зрения о ней еще рано говорить, довольно скоро упрется в свойственные традиционным полупроводникам ограничения. Прежде всего — это снижение масштабов производства. Случится это лет через 10–15, но это произойдет. Переходу на следующий уровень миниатюризации и производительности может помочь графен, чье недавнее открытие застало научный мир врасплох и чьи свойства сейчас лишь изучаются, но изучаются сразу с прикладной точки зрения. И это важно. Коммерциализация приборов на основе графена может произойти в неслыханно короткие сроки.

Новый эксперимент с графеном в знаменитом американском Массачусетском технологическом институте (MIT) позволил представить этот материал как основу новой памяти, способной транслировать сигнал в оптическом диапазоне. Подчеркнем, оптический сигнал в данном случае возникает без использования традиционных лазеров и сопутствующей им обвязки.

Обнаружена сильная связь между возникающим в графене двумерным плазмоном и фононом-поляритоном в ферроэлектрике. Грубо говоря, электрический сигнал в слое графена возбуждает в ферроэлектрике поток фотонов.

Для получения подобного эффекта слой графена, как в бутерброде, поместили между двумя слоями ферроэлектрика (как заявляют исследователи, их вдохновила обычная память на основе ферроэлектрических материалов). В ходе экспериментов выяснилось, что такая комбинация дает возможность оперировать сигналом с частотой терагерцового уровня. При этом плотность расположения элементов может быть в 10 раз выше современного уровня плотности, да еще вдобавок с переводом электрического сигнала в оптический.

Дополнительно изучение свойств «бутерброда» из графена и ферроэлектрика показало, что в локальных участках возникает эффект памяти с минимальным потреблением энергии.

Также выявилось, что волноводные оптические каналы в материале слабо взаимодействуют друг с другом уже на удалении порядка 20 нм (не создают помех). Это ведет к организации разводки на «кристалле» с высокой плотностью размещения каналов. Как ни погляди — одни преимущества.

Минусов немного, но они решающие — нет отработанной технологии, нет производственной базы и нет сырья в промышленных объемах.

Пока кремниевые полупроводники себя не исчерпают, а произойдет это на рубеже 2025 года, о графеновых процессорах можно будет только мечтать.

Источник: overclockers.ru

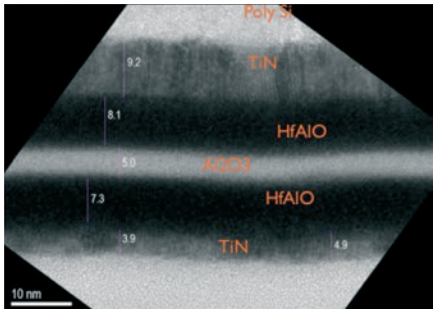
БЕЛЬГИЙСКИЕ УЧЕНЫЕ ПОМОГУТ УМЕНЬШИТЬ МАСШТАБ NAND-ФЛЭШ НИЖЕ 20 НМ

Бельгийский исследовательский центр IMEC в ходе майской конференции International Memory Workshop 2013 доказал, что старушка Европа еще что-то понимает в полупроводниках. Ученые из Старого Света сделали доклад, в ходе которого рассказали о возможности выпуска надежной флэш-памяти с нормами менее 20 нм.

Основная проблема с выпуском «мельчающих» флэш-микросхем в том, что ячейка для удержания заряда становится настолько мала, а изолирующий слой настолько тонок и мал по площади, что рабочие характеристики флэш-памяти начинают быстро ухудшаться. Это ведет как к снижению циклов перезаписи, так и к потере данных, например, при внекомнатных температурах окружающей среды.

В качестве изолирующей прослойки предложена комбинация из слоя оксида алюминия (Al_2O_3) с низким значением диэлектрической константы (low-k) и двух «оберток» из слоев в комбинации оксида алюминия и гафния (HfAlO), которые характеризуются высоким значением диэлектрической постоянной (high-k). Слой high-k/low-k/high-k-изолятора, по словам представителей IMEC, «показывает превосходные результаты по надежности и удержанию заряда».

К сожалению, количественные характеристики разработки остались за кадром новости. Для обычной флэш-памяти, напомним, время удержания в среднем составляет 10 лет, а число



допустимых циклов перезаписи стремится к 10 в 5-й степени.

Ученые уверены, что трехслойный диэлектрик позволит уменьшать техпроцесс производства NAND-флэш микросхем на основе планарных транзисторов ниже 20 нм без ухудшения их рабочих характеристик. Правда, у нас есть некоторые сомнения в совместимости 25-нм изолирующего слоя (10–5–10 нм) с 14-нм и 10-нм затворами транзисторов. Как-то они не очень соответствуют друг другу. Возможно, толщину изолятора тоже можно будет уменьшать, но на эту тему подробностей нет.

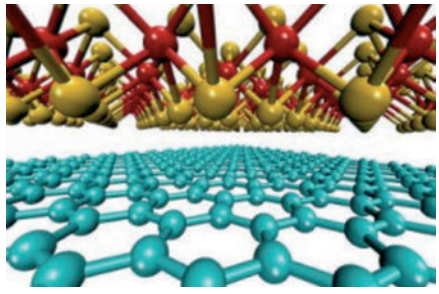
Источник: overclockers.ru

ИНЖЕНЕРЫ РАЗРАБОТАЛИ РЕКОРДНО ТОНКИЕ ФОТОЭЛЕМЕНТЫ

Инженеры из Массачусетского технологического института обнаружили, что сэндвичи из одноатомных материалов графена и соединений молибдена можно использовать в качестве рекордно тонких фотоэлементов. Статья с описанием материалов опубликована в журнале Nano Letters, а ее краткое содержание можно прочитать на сайте института.

Созданные учеными фотоэлементы представляют собой сэндвичи из двух разных двумерных веществ толщиной в один атом. В одном из вариантов используется сульфид молибдена MoS_2 с графеном, в другом — то же соединение с сульфидом вольфрама WS_2.

По словам ученых, в расчете на количество преобразованной энергии эффективность новых солнечных батарей невелика. Она составляет всего около одного процента против



Фотоэлемент-сэндвич из одноатомных листов сульфида молибдена (*вверху*) и графена (*внизу*)

15–20 % у существующих фотоэлементов. Тем не менее при расчете на массу у одноатомных листов нет равных — они получают как минимум в 1000 раз больше энергии при том же весе.

Подобные сверхтонкие фотоэлементы могут использоваться в космической индустрии, где особенно важна низкая масса, а размер панели не имеет принципиального значения. Основным недостатком новых солнечных батарей является сложность промышленного производства — ни однослойные соединения ванадия, ни графен инженеры пока не научились получать в достаточно больших количествах.

Ученые уже давно ведут работы по созданию не только тонких, но и гибких фотоэлементов. Так, недавно южнокорейские инженеры представили солнечные панели на основе аморфного кремния, которые можно наклеивать на любые гладкие поверхности подобно переводным картинкам. Другие группы из Массачусетского технологического института также сообщали о создании гибких фотоэлементов на основе графена.

Источник: Nano Letters

НАНОКАМЕРТОНЫ ИЩУТ ОПАСНЫЕ БАКТЕРИИ

Швейцарские исследователи предложили новый способ выявления устойчивых к антибиотикам бактерий. В основе их метода лежит использование нанокамертонов, которые начинают колебаться при помещении на них активно поглощающих субстрат бактерий. Подробно изобретение описано в журнале Nature Nanotechnology, а кратко о нем рассказывает Science news.

В качестве нанокамертона ученые использовали стандартные кантилеверы: микроскопические кронштейны, используемые обычно для удержания иглы атомного силового микроскопа. На кантилевер ученые поместили тонкий слой питательного субстрата и бактерий, которые в рамках эксперимента имитировали подлежащие определению болезнетворные микроорганизмы.

Чувствительность кантилевера оказалась столь высока, что даже поглощающие субстрат бактериальные клетки смогли повлиять на его колебания. По словам исследователей, их разработка уверенно отличает живые клетки от мертвых именно благодаря движению кантилевера: и этим выгодно отличается от признанного эталоном диагностики метода ПЦР, полимеразной цепной реакции. ПЦР позволяет очень точно определить вид бактерии по характерным фрагментам ДНК, однако само по себе наличие ДНК еще ничего не говорит о том, что в анализируемом образце были именно живые, а не убитые бактерии.

Если кантилевер обработать раствором антибиотика, который эффективен против бактерий данного штамма, то колебания стихают; параллельное воздействие на несколько кантилеверов позволяет буквально за минуты подобрать действенное лекарство. Авторы разработки подчеркивают, что такая скорость имеет решающее значение в клинических условиях: пациент с тяжелой формой сепсиса без лечения может скончаться буквально за несколько часов, в то время как традиционный метод определения устойчивости к антибиотикам требует нескольких суток кропотливой работы.

В рамках обычной диагностики микробиологи сначала выделяют бактерии, потом пересаживают их на питательную среду и выращивают колонии, на которые затем воздействуют разными препаратами.

Источник: Science news

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ПРОЦЕССОР УПРАВЛЯЕТ СВЕТОМ С ПОМОЩЬЮ СВЕТА

Группа исследователей из США разработала новый тип оптического процессора, который может смешивать два световых луча различного цвета для получения третьего с совершенно иными характеристиками. Состоит устройство из плазмонных наночастиц металлов, расположенных так, что при этом образуется определенный геометрический узор.

В будущем, по мнению разработчиков, устройство может найти применение в сфере высокопроизводительной оптической обработки информации.

Стоит отметить, что процессор может использоваться для производства широкого спектра цветов простым изменением длины волны входящего излучения.

Наноплазмоника — новая и весьма перспективная область изучения отдельных металлических наноструктур, которые могут быть в будущем использованы для изготовления крошечных оптоэлектронных устройств. Металлические наночастицы сильно взаимодействуют со светом за счет так называемых локализованных поверхностных плазмонов, квазичастиц, представляющих собой коллективные колебания электронов на поверхности металла.

В рамках данного научного направления работают десятки групп по всему миру. Одна из них — из Rice University (США) — занималась изучением кластера из 13 плотно упакованных нанодисков золота (ширина которых составляла 120 нм, а толщина — 50 нм). Объекты в созданной ими структуре были разделены промежутками в 18 нм и расположены полукругом на прозрачной подложке, созданной на основе кремния.

По задумке ученых реализованная ими структура повышает интенсивность нелинейных оптических эффектов. Как правило, в «классической» среде пересекающиеся лучи света не взаимодействуют друг с другом. Однако ситуация изменяется, если лучи распространяются в нелинейной среде с электромагнитными свойствами, позволяющими «включить» взаимодействие между световыми пучками.

В созданном учеными устройстве нелинейные эффекты усиливаются путем создания интенсивных электрических полей в зазорах между нанодисками, внутри которых возникли так называемые резонансы Фано. Эти резонансы позволили использовать в работе устройства обычно достаточно слабые нелинейные эффекты, к примеру, четырехволновое смещение — известное явление нелинейной оптики, в рамках которого взаимодействие волн с двумя различными длинами приводит к образованию двух новых сигналов (с частотами, отличных от первоначальных).

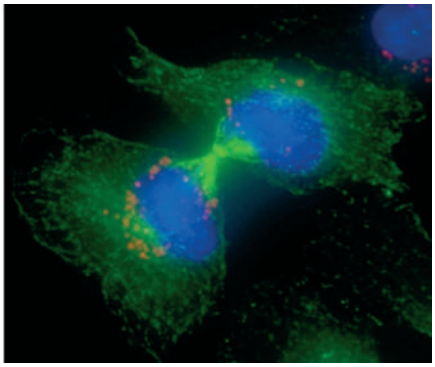
Иными словами, явление позволяет контролировать свет при помощи света. А эффективность этого контроля как раз достигается за счет когерентных резонансов Фано.

Описанные эффекты легли в основу нового оптического процессора. Как считают ученые, разработанное ими устройство имеет гораздо более высокую эффективность цветового преобразования, нежели аналогичные известные на сегодня диэлектрические и нелинейные оптические кристаллы.

Источники: nanotechweb.org sci-lib.com

ПОЛУЧЕНА НОВАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БИОЛОГИЧЕСКИХ КЛЕТОК С НАНОЧАСТИЦАМИ

Используя методики проточной цитометрии и флуоресцентной микроскопии, научная группа из Австралии смогла наблюдать, как полимерные частицы, имеющие наноразмерные поры, взаимодействуют с некоторыми



Изображение асимметричного разделения наночастиц (красный) при митозе клеток

биологическими клетками. Как считают исследователи, опубликованная ими работа поможет в будущем улучшить методики доставки лекарств с помощью наночастиц к пораженным областям организма, в частности, закономерности, выявленные в рамках исследования, позволят сделать более эффективным противораковое лечение.

Полимерные частицы с наноразмерными порами — это идеальные носители лекарственных препаратов, поскольку они могут инкапсулировать большие количества терапевтических молекул и доставлять их в конкретные области в организме человека. В связи с этим понимание того, как данные частицы взаимодействуют с биологическими клетками, чрезвычайно важно для разработки более эффективных систем доставки лекарств.

В рамках своей работы группа ученых из University of Melbourne с коллегами из Monash University (Австралия) исследовала, как нанопористые частицы из определенного полимера движутся внутри биологических клеток, используя такие методики, как проточная цитометрия и флуоресцентная микроскопия. Как считают ученые, эти два метода, основанные на рассмотрении флуоресцентно меченых частиц в различных средах, являются взаимодополняющими. С помощью этого набора методов ученые смогли получить не только качественную, но и количественную информацию о взаимодействиях полимерных частиц с клетками.

Проточная цитометрия позволяет исследователям получить изображение тысячи клеток и наблюдать, как быстро нанопористые полимерные частицы проникают внутрь множества клеток. Флуоресцентная микроскопия, с другой стороны, использовалась учеными для получения изображений одиночных клеток с высоким разрешением, что дало возможность подробнее изучить, как нанопористые полимерные частицы взаимодействуют с клетками.

Результаты, полученные научной группой, наглядно демонстрируют не только процессы взаимодействия пористых полимерных частиц с клетками, но и то, каким образом разделяются частицы при делении клетки. Наблюдения показали, что в этом случае около 80 % полимерных частиц попадает в одну дочернюю клетку, а лишь около 20 % — в другую.

Такое ассиметричное разбиение очень важно для будущего понимания клеточной динамики в связи с воздействием со стороны нанопористых полимерных частиц, а также для улучшения методик доставки лекарственных препаратов. Стоит отметить, что опубликованная работа — это первое исследование, обратившее внимание на то, как нанопористые полимерные частицы ведут себя во время митоза клеток. Ученые подтвердили, что транспорт полимерных частиц регулируется внутренними механизмами клетки, в которых задействовано до 18 различных белков.

Группа ученых заявила, что они будут расширять свои исследования в данной области, рассматривая альтернативные варианты нанопористых полимерных частиц и другие виды биологических клеток. Подробные результаты текущей работы опубликованы в журнале ACS Nano.

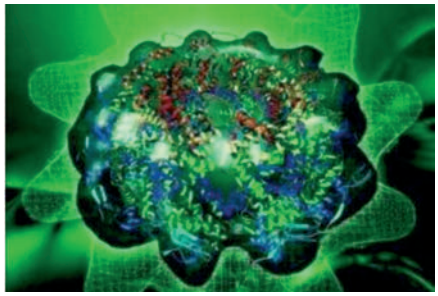
Источник: sci-lib.com, nanotechweb.org

СОЗДАЕТСЯ ВАКЦИНА НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ИЗ ЗОЛОТА

В США разрабатывается новая технология создания вакцин, в которой мельчайшие частицы золота имитируют вирусы и переносят специфические белки к иммунным клеткам. Новый подход отличается от традиционного, основанного на мертвых или ослабленных вирусах, и протестирован *in vitro* на F-белке респираторно-синцитиального вируса.

Респираторно-синцитиальный вирус (РСВ) является ведущей причиной инфекций нижних дыхательных путей. Ежегодно он инфицирует около 65 миллионов человек, преимущественно детей и людей пожилого возраста. Для нескольких сотен тысяч заболевших встреча с РСВ заканчивается фатально.

Токсический эффект РСВ зависит, в частности, от специфического белка, так называемого F-белка, покрывающего его поверхность. Белок позволяет вирусу



Респираторно-синцитиальный вирус (РСВ). (balsas.lt)

проникать в цитоплазму клеток, а также вызывает их слипание, что затрудняет удаление вируса из организма. Поэтому естественная защита организма от РСВ направлена на F-белок. Вакцина, доставляющая его к специализированным клеткам иммунной системы, вызвала бы иммунный ответ, который организм «вспомнил» бы при инфицировании реальным вирусом. Однако при создании такой вакцины ученые до сих пор сталкивались с серьезными трудностями.

Созданные специалистами Университета Вандербильта (Vanderbilt University) мельчайшие золотые наностержни — шириной 21 и длиной 57 нанометров — по форме и размерам почти полностью совпадают с настоящим вирусом. Благодаря физическим и химическим свойствам самих наностержней, ученым удалось прочно связать с ними молекулы F-белка РСВ.

Исследователи протестировали способность наностержней доставлять F-белок к дендритным клеткам иммунной системы, полученным из образцов человеческой крови.

Функция дендритных клеток заключается в передаче важной информации о вирусах, в частности, о находящихся на их поверхности белках, клеткам, ответственным за непосредственную атаку на «захватчиков».

Добавив покрытые F-белком наностержни к образцу дендритных клеток, ученые проанализировали пролиферацию Т-клеток как показатель иммунного ответа. По сравнению с непокрытыми белком наностержнями и свободным F-белком конъюгаты наночастиц и молекул F-белка значительно усилили пролиферацию.

Эксперименты не только доказали, что покрытые белком наностержни способны имитировать вирусы и стимулировать иммунный ответ, но и продемонстрировали, что они нетоксичны для человеческих клеток, что делает возможную будущую вакцину более безопасной.

«Вакцина против РСВ, который является основной причиной вирусных

пневмоний у детей, крайне необходима. Нам удалось разработать методы, позволяющие связать F-белок PCB с мельчайшими частицами и представить его клеткам иммунной системы в формате, физически имитирующем этот вирус. Кроме того, сами эти частицы не обладают инфекционными свойствами», — прокомментировал исследование его руководитель профессор Джеймс Кроу (James Crowe).

Он считает, что использование золотых наностержней не должно ограничиваться PCB.

«Эта платформа может быть использована для разработки экспериментальных вакцин практически против любого вируса, а также против более крупных микроорганизмов — бактерий и грибов».

Доказав, что основанные на наночастицах кандидатные вакцины способны стимулировать иммунные клетки человека *in vitro*, ученые планируют в ближайшее время перейти к экспериментам на животных.

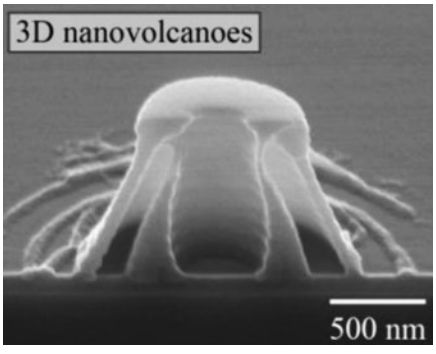
Источник: Nanotechnology

ИЗВЕРЖЕНИЕ КРОШЕЧНЫХ НАНОВУЛКАНОВ — НОВЫЙ МЕТОД ВВЕДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ В ОРГАНИЗМ ПАЦИЕНТА

Исследователи из университета штата Северная Каролина (North Carolina State University, NCSU) разработали методы изготовления так называемых нановулканов, крошечных наноструктур, которые могут использоваться для безболезненного введения точных доз лекарственных препаратов в организм человека-пациента.

Процесс изготовления нановулканов начинается с помещения на поверхность тонкой пленки сферических наночастиц, изготовленных из специального прозрачного полимерного материала.

Затем эти наночастицы освещались ультрафиолетовым светом, который фокусировался и рассеивался с их помощью, создавая световые образы определенной формы на поверхности пленки.



Тонкая пленка, на которую наносились наночастицы, изготовлена из специального фотоактивного материала, который претерпевает химические изменения в местах облучения ультрафиолетовым светом. После освещения материала светом он был погружен в жидкий растворитель, который смыл те части материала, которые подверглись воздействию света. Оставшийся материал формирует структуру нановулкана, который имеет внутреннюю полость и крошечное «жерло» вверху.

Создание подобных сложных наноструктур стало возможным благодаря созданию специалистами NCSU сложной и точной компьютерной модели, позволяющей рассчитать форму и размеры нановулканов, основываясь на данных о диаметре сферической наночастицы и длине волны лазерного света.

Поскольку создаваемые структуры нановулканов имеют очень точные размеры, объем внутренней полости и диаметр выходного отверстия, они являются идеальными кандидатами на использование их в качестве средства введения точно рассчитанных доз медицинских препаратов, вводимых за определенный промежуток времени.

Размер полости определяет количество хранимого препарата, а размер выходного отверстия — скорость выпуска препарата в организм пациента.

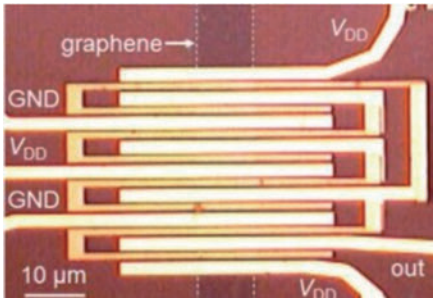
В настоящее время группа Ксу Занг работает над тем, чтобы приспособить разработанную ими технологию для условий, требующихся для массового производства лекарственных препаратов.

Помимо этого ведется разработка методов, которые позволят наполнять жидкими или гелеобразными препаратами внутренние полости этих нановулканов. И лишь после решения всех вышеуказанных задач можно будет через некоторое время ожидать появления лекарственных препаратов, которые будут поставляться в виде тонких пленок, которые подобно пластырю надо будет клеить на кожу пациента.

Источник: The Engineer

УЧЕНЫМ УДАЛОСЬ СОЗДАТЬ ПЕРВЫЙ ГИГАГЕРЦОВЫЙ ГЕНЕРАТОР ИЗ ГРАФЕНА

Совместной группе ученых из США и Италии удалось создать первую интегральную схему на основе графена, представляющую собой генератор,



функционирующий на гигагерцовых частотах. Схема включает в себя кольцо из элементарных осцилляторов. Как считают ученые, разработанная схема является важным (недостающим) шагом на пути к созданию любых микроволновых устройств на основе графена.

Графен, представляющий собой двумерный слой атомов углерода, образующих гексагональную кристаллическую решетку, а также другие двумерные материалы (например, молибденит) весьма перспективны с точки зрения применения в электронике будущего.

Главное преимущество подобных низкоразмерных систем заключается в том, что они позволяют сделать устройства, характерные размеры которых менее 10 нм (в отличие от современных низкоразмерных систем, при таких масштабах устройства из кремния приближаются к технологическому пределу своих возможностей).

Однако до сих пор никто не мог продемонстрировать успешного создания высокочастотных цифровых схем на основе этих материалов. Лучший из созданных ранее генераторов из нанотрубок работает на частоте не более 50 МГц.

Пытаясь найти решение, позволяющее значительно повысить тактовую частоту работы, совместная группа ученых из Politecnico di Milano (Италия) и University of Illinois (США) пришла к первым положительным результатам.

На основе графена исследователи создали высокочастотную цифровую схему, состоящую из элементарных осцилляторов. Получившийся генератор не только работает на частоте 1.28 ГГц; он также оказался менее чувствительным к колебаниям напряжения питания по сравнению с обычными кремниевыми CMOS, а также производившимися ранее осцилляторами из двумерных материалов, упомянутыми выше. Интересно, что подобная идеология компоновки могла бы применяться и для любых других низкоразмерных материалов.

Как известно, генераторы являются одним из основных компонентов современной аналоговой электроники (например, радиочастотной или микроволновой электроники, основанной на усилителях, генераторах и микшерах). Поскольку ранее ученым уже удалось создать усилители и микшеры, представленный в работе генератор является последним необходимым элементом для создания полностью графеновых электрических цепей, работающих в микроволновом диапазоне.

Стоит отметить, что в рамках работы ученым также удалось создать новый тип микшера частот. Все продемонстрированные ранее схемы микшеров на основе графена нельзя было назвать автономными — им всем необходимы были внешние осцилляторы для нормального функционирования. Новому устройству это не требуется.

Как считают сами ученые, их работа значительно продвигает научный мир в сфере изучения низкоразмерных наноматериалов, а также в их практическом применении, в частности, в высокоскоростных цифровых и аналоговых устройствах.

Научная группа надеется, что их успехи подтолкнут другие команды на новые разработки, что обеспечит достаточно быстрый переход идей в коммерческий сектор.

Подробные результаты работы ученых опубликованы в журнале ACS Nano.

Источник: nanotechweb.org

ФИЗИКИ НАУЧИЛИСЬ РИСОВАТЬ НА ГРАФЕНЕ

Ученые из Дании и Китая показали, что электронный микроскоп можно использовать для рисования на листе графена произвольных по форме структур. Работа физиков опубликована в журнале Nanotechnology.

Для создания надписей на листе одноатомного углерода исследователи использовали пучок электронов трансмиссионного микроскопа с энергией в 300 килоэлектронвольт. Заряженные частицы, попадая на графен, выбивают из него отдельные атомы углерода, в результате чего в листе образуются свободные валентные связи. Эти связи заполняются свободными атомами из вакуума, в котором находится образец — на листе образуется дорожка, отличающаяся от окружающего углерода структурой и электронными свойствами.

В ходе работы исследователям удалось прочертить на графене линии, напоминающие по форме буквы «N» и «Л». Диаметр пучка электронов, которые использовались для рисования, составил 2–3 нанометра.

По словам ученых, в будущем они надеются уменьшить его до размера отдельных атомов.

Ученые рассматривают графен как один из самых перспективных материалов для электроники из-за его уникальной проводимости, прочности и тонкости. Тем не менее до сих пор одной из важнейших проблем его использования является сложность придания материалу свойств полупроводника. Для этого материал, как показали последние работы, можно поместить на подложку из нитрида бора.

Источник: Nanotechnology

УДК 577.355.3

Фотофизические свойства гибридных комплексов из квантовых точек и реакционных центров пурпурных фотосинтетических бактерий *Rhodobacter sphaeroides*, адсорбированных на кристаллических мезопористых пленках TiO_2

Е.Г. Максимов[1], Е.П. Лукашев[1], Н.Х. Сейфуллина[1], Г.В. Низова[2], В.З. Пащенко [1]

[1]Кафедра биофизики биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 12
[2]Федеральное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4
E-mail: emaksimoff@yandex.ru

Поступила в редакцию: 20.11.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Получены комплексы из CdSe/ZnS и CdTe квантовых точек (КТ) с белками реакционных центров (РЦ) пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides*, в которых наблюдался высокоэффективный перенос энергии от КТ (донор энергии электронного возбуждения) к РЦ (акцептор) как в растворе, так и адсорбированных на пленках кристаллического мезопористого диоксида титана. Создание таких гибридных структур позволяет многократно увеличить поглощающую способность РЦ и, соответственно, повысить КПД преобразования энергии света в электрический потенциал. Подобные гибридные структуры могут быть использованы для создания высокоэффективных солнечных элементов.

PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF HYBRID COMPLEXES MADE WITH QUANTUM DOTS AND PHOTOSYNTHETIC REACTION CENTERS OF PURPLE BACTERIA *Rhodobacter sphaeroides*, ADSORBED ON CRYSTALLINE MESOPOROUS TIO_2 FILMS

Hybrid systems were made with reaction centers (RCs) of purple bacteria *Rhodobacter sphaeroides* and CdSe/ZnS and CdTe quantum dots (QDs). An efficient energy transfer from QD (donor electron excitation) to RC (acceptor) was observed both in solution and in films of crystalline mesoporous titanium dioxide. The construction of such hybrid structures allow to increase the absorptive capacity of RC and the efficiency of light energy conversion into electrical potential. Such hybrid structures can be used to create high-performance solar cells.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность создания биофотоэлектрических ячеек (БФЭЯ) на основе мембранных фотосинтетических белков привлекает в последние годы все большее внимание [1–7]. В частности, был выполнен ряд исследований по использованию реакционных центров (РЦ), получаемых из несерных пурпурных бактерий, в качестве первичного элемента в БФЭЯ для преобразования энергии кванта света в энергию разделенных зарядов [2, 3, 5, 7–11].

РЦ представляет собой природную наноразмерную структуру, которую можно аппроксимировать цилиндром с диаметром ~6 нм и высотой ~10 нм [13]. Основными кофакторами, участвующими в процессе превращения энергии света в электрохимический потенциал в этих пигмент-белковых комплексах (ПБК), являются 6 молекул порфиринов (4 молекулы бактериохлорофилла и 2 бактериофеофетина) и 2 убихинона (первичный Qa- и вторичный Qb- акцепторы электрона). Оптимизированное за миллиарды лет эволюции их расположение в белковой глобуле позволяет фотосинтетическим РЦ преобразовывать энергию света в электрохимический потенциал с эффективностью, близкой к 100 %. Расчеты показывают, что коэффициент полезного действия гибридных фотопреобразователей на основе нативных РЦ может в несколько раз превысить КПД современных промышленных кремниевых батарей, для которых получены предельные значения 17–20 %.

Однако для создания гибридного преобразователя энергии на основе РЦ необходимо решить несколько задач. Во-первых, стабильность большинства фотосинтетических ПБК определяется термолабильностью белковой глобулы, а также ее фотодеструкцией *in vitro* в условиях отсутствия необходимых систем фотозащиты и репарации. Следует отметить, что выбранные нами РЦ пурпурных бактерий имеют существенно лучшую стабильность по сравнению с белками ФС1 и ФС2 из растений и цианобактерий. Во-вторых, не весь солнечный свет поглощается комплексами РЦ с одинаковой эффективностью. Так в спектре поглощения бактериальных РЦ основные полосы расположены в синей и инфракрасной областях спектра, тогда как в ближнем УФ и видимом диапазоне длин волн от 600 до 750 нм поглощение препарата мало. Кроме того, поглощение одного монослоя плотно упакованных РЦ также ничтожно, достигая в основной полосе при 800 нм значения всего $2.2 \cdot 10^{-3}$ единиц оптической плотности [14]. Поэтому для увеличения эффективности светосбора необходимо заполнить окно прозрачности в видимой и УФ областях спектра, а также повысить оптическую плотность фотопреобразователя за счет формирования мультислойных структур. Первая задача может быть решена созданием гибридов из полупроводниковых нанокристаллов (КТ) и РЦ, а вторая – их встраиванием в пористые подложки толщиной в сотни микрон, причем если ставить технологическую задачу, то органический ПБК РЦ должен быть интегрирован с неорганическими элементами твердотельной электроники, что само по себе является интересной задачей. Одним из разработанных методов такого интегрирования является встраивание фотосинтетических белков в мезопористые матрицы полупроводника TiO_2. Такие матрицы обладают исключительными свойствами: возможностью

инжектировать электрон от РЦ в энергизированном состоянии, так как зона проводимости полупроводников находится ниже энергии P^* и P^+-$Бф^-$ состояний; пористая матрица TiO_2 обладает большой площадью поверхности и большим объемом пор, идеальной биосовместимостью, высокой электрохимической и фотоэлектрической активностью, механической стабильностью и т.д. Как показывает анализ литературы, такие мезопористые пленки являются весьма перспективным неорганическим компонентом для конструирования гибридных БФЭЯ [2, 3, 5, 11].

Как отмечалось выше, для усиления поглощательной способности фоточувствительных белков могут быть использованы дополнительные светособирающие компоненты – полупроводниковые КТ, которые поглощают свет в широком оптическом диапазоне и способны эффективно передавать энергию возбуждения к фотосинтетическим пигментам [4, 6, 15–17]. Они обладают уникальными оптическими характеристиками, такими как большое сечение поглощения, исключительно высокая фотостабильность, широкий спектр поглощения и узкая полоса фотолюминесценции. Квантовый выход фотолюминесценции КТ достигает 70 %, а их коэффициент экстинкции в десятки раз превышает коэффициенты экстинкции органических красителей [18]. Известно, что положение максимума фотолюминесценции КТ определяется их диаметром. Частицы селенида кадмия, покрытые оболочкой из сульфида цинка (CdSe/ZnS нанокристаллы), при изменении диаметра ядра (CdSe) от 2.5 до 6 нм могут испускать кванты флуоресценции в диапазоне 480–600 нм [18], меняя размеры CdTe полупроводниковых нанокристаллов можно получать фотолюминесценцию этого типа КТ в диапазоне 600–1000 нм. Покрытие КТ дополнительной оболочкой из би- или трифункциональных полимеров делает их растворимыми в воде за счет полярных групп и обеспечивает возможность связывания с биомолекулами за счет функциональных групп [18, 19]. Перечисленные свойства КТ явились причиной их все расширяющегося применения в различных областях биологии и медицины (см. обзор [19]).

Наши собственные [6, 15] результаты и исследования, выполненные нами с участием других научных лабораторий [4, 16, 17, 20], показали, что КТ могут быть использованы в качестве дополнительных светосборщиков для нативных ПБК, а также порфириновых молекул, обеспечивая высокую (до 90 %) эффективность миграции энергии. Коэффициенты усиления флуоресценции акцепторов энергии (фотосинтетические белки) при этом достигали 4–5 единиц, а в случае водорастворимых порфиринов [20] еще больших значений. Результаты этих работ позволяют говорить, что использование КТ позволяет увеличить эффективное сечение поглощения света фотосинтетическими белками и порфиринами за счет миграции энергии от КТ к ним по фёрстеровскому индуктивно-резонансному механизму. Логично ожидать также увеличение КПД и для гибридных КТ-РЦ фотопреобразователей энергии, по сравнению с нативными РЦ.

В данной работе исследовано взаимодействие двух типов КТ (CdSe/ZnS и CdTe), флуоресцирующих соответственно при 600 и 780 нм, с фотосинтетическими РЦ, встроенными в мезопористую TiO_2-матрицу. Особое внимание было уделено изучению такого взаимодействия в пленках конъюгатов КТ + РЦ, так как создание твердотельных преобразователей энергии света в энергию электрического тока технологически гораздо перспективнее, чем жидкостных электрохимических. Установлено, что использованные квантовые точки путем самосборки образуют гибридные комплексы с реакционными центрами пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides*, очевидно, за счет электростатических взаимодействий. В гибридных комплексах КТ-РЦ наблюдается высокоэффективный перенос энергии от КТ (донор) к РЦ (акцептор) как в растворе, так и в пленках на подложках из мезопористого диоксида титана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве первичного элемента ячейки – источника электронов – использовали РЦ пурпурных бактерий *Rhodobacter sphaeroides*, выделение и очистку которых проводили по методике, опубликованной в работе [21]. Перед измерениями концентрированную суспензию РЦ разбавляли фосфатным буфером (10 мМ, pH 7) до конечной концентрации 22 мкМ. Для полного восстановления фотоактивного димера Бхл, окисленного в темноте растворенным кислородом, в суспензию добавляли 10 мМ аскорбата натрия. В качестве донора энергии для РЦ были выбраны два типа квантовых точек: с ядром из CdTe/ZnS (максимум эмиссии при 600 нм, далее КТ600), водорастворимые за счет полимерной оболочки poly T-APS с положительным поверхностным зарядом оболочки и с ядром из CdTe (максимум эмиссии при 780 нм, далее КТ780), отрицательно заряженные благодаря карбоксильным группам оболочки (ООО «НТИЦ «Нанотех-Дубна», Россия). Такие квантовые точки обладают высоким квантовым выходом фотолюминесценции, а заряд на поверхности КТ обеспечивает электростатические взаимодействия с белками фотосинтетических РЦ бактерий.

Для регистрации спектров поглощения использовали модифицированный спектрофотометр Hitachi 557 (Япония). Измерение стационарных спектров флуоресценции и спектров возбуждения флуоресценции проводили на модифицированном спектрофлуориметре Hitachi-850, а измерение времен жизни – с помощью систем TCSPC (time correlated single photon counting) спектрофлуориметра Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon) и измерительного комплекса на основе системы однофотонного счета Simple Tau 140 (Becker & Hickl, Германия). В первом случае возбуждение осуществляли с частотой 1 МГц с помощью импульсного светодиода с максимумом интенсивности излучения при 390 нм, во втором случае флуоресценцию возбуждали с помощью пикосекундного диодного лазера (25 пс, 25 МГц, 405 нм) (ИОС, Россия). Кинетические кривые аппроксимировали суммой трех экспонент. Среднее время жизни вычисляли по стандартной формуле как сумму произведений амплитуд и времен соответствующих кинетических компонент, деленную на сумму амплитуд:

$$\tau_{av} = \sum_{i=1,2,3} \tau_i \frac{a_i}{\sum_i a_i}.$$

Титрование КТ600 реакционными центрами проводили в объеме 1 мл с концентрацией точек 1 мкМ в стандартной кварцевой 1 см кювете. Раствор РЦ добавляли по 3–10 мкл до конечного увеличения общего объема образца на 50–60 мкл. После добавления новой аликвоты РЦ смесь механически перемешивали и проводили очередное измерение спектров и времени жизни через 5 минут инкубации.

Были изучены флуоресцентные свойства КТ600 и смесей КТ600 с РЦ в разных соотношениях, адсорбированных на различных подложках. Адсорбентом служили мезопористые кристаллические пленки TiO_2 толщиной около 8 мкм, которые получали по следующей методике. Тетраизопропоксид титана $(i\text{-}C_3H_7O)_4Ti$ (4.6 мл, 3 мМ, Fluka) в течение 10 мин по каплям прибавляли к 24 мл водного 0.1 М раствора азотной кислоты при энергичном перемешивании. Полученную суспензию быстро нагревали до 75 °С и поддерживали эту температуру в открытом сосуде до образования практически прозрачного коллоидного раствора. Раствор отфильтровывали через

ТАБЛИЦА 1 | Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), удельный объем пор ($V_{пор}$) и средний радиус пор ($R_{пор}$) пленок TiO_2 после кристаллизации при 450 °C за 0.5 ч

	Способ получения пленки	$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, мл/г	$R_{пор}$, Å
1	$(i\text{-}C_3H_7O)_4Ti$ и Degussa P25 на стекле	55.7	0.39	138
2	$(i\text{-}C_3H_7O)_4Ti$ и анатаз на стекле	91	0.48	91
3	$(i\text{-}C_3H_7O)_4Ti$ и Degussa P25 на титановой фольге	63.1	0.63	115

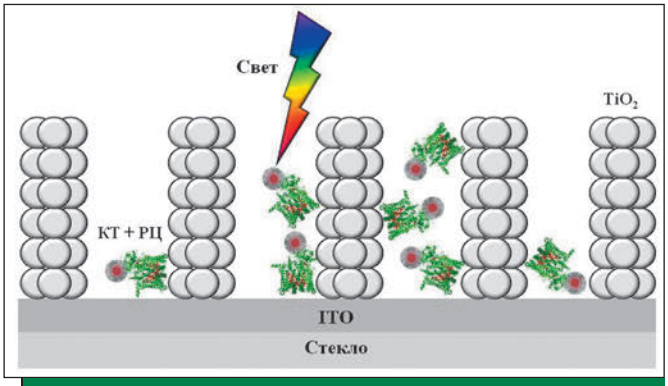


РИСУНОК 1 | Схематическое представление кристаллических мезопористых пленок TiO_2 с адсорбированными гибридными структурами КТ + РЦ

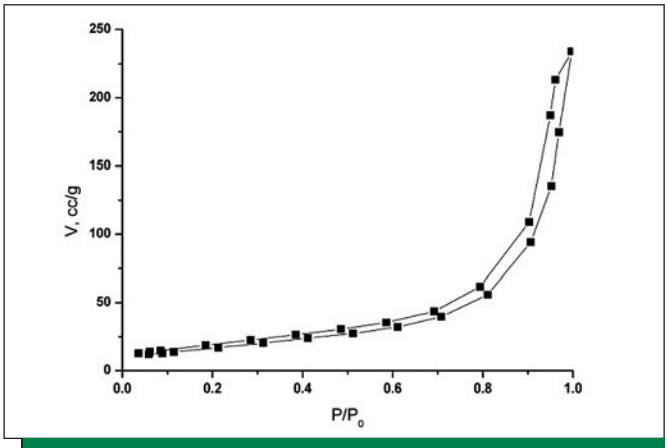


РИСУНОК 2 | Изотерма адсорбции-десорбции пленки TiO_2

шприц-фильтр (0.2 мкм) в тефлоновый сосуд, который затем нагревали в печи при 200 °C 12 часов в стальном автоклаве. Образовавшуюся эмульсию концентрировали при помощи центрифуги (2000 об./мин, 5 мин) с последующей декантацией 2/3 маточного раствора. К пасте добавляли 20 М полиэтиленгликоль (ПЭГ), содержание которого составляло ~20 % относительно TiO_2. Пасту объемом 2 мл последовательно растирали в агатовой ступке с 0.26 г ПЭГ 20М, а затем с 0.52 г кристаллического диоксида титана Degussa P25 (~20 % рутила и ~80 % анатаза, Evonic) или анатаза (Aldrich, 99.9 %) до образования гомогенной вязкой эмульсии. Полученную пасту наносили методом накатки (или doctor Blade) при использовании прокладки толщиной 8 мкм на обработанные изопропанолом в ультразвуковой бане предметные (Menzel-glaser) и электропроводящие стекла (ITO-glass, сопротивление 8–12 $Ω/дюйм^2$, Aldrich), а также на поверхность титановой фольги (толщина 127 мкм, 99.9 %, Aldrich). Высушенные при комнатной температуре пленки отжигались в муфельной печи при 450 °C в течение 30 мин. Для получения распределения мезопор по размерам использовался метод Баррета–Джойнера–Халенды (БДХ). Распределение радиуса пор пленки лежит в широком интервале от 80 Å до 150 Å. Этот факт может объясняться наличием сетевой структуры пор, образовавшейся в процессе денсификации (отжига) пленки TiO_2. Средний радиус пор, вычисленный по методу БДХ, составляет 138 Å. Физические параметры полученных пленок TiO_2 приведены в *табл. 1*. Образцы для исследования представляют собой пластинки размером приблизительно 8x25 мм, на которых пленка TiO_2 занимала поверхность около 8x15 мм. Перед нанесением на пленки TiO_2 гибридных систем КТ + РЦ были приготовлены несколько суспензий с одинаковой концентрацией квантовых точек ~6 мкМ, а содержание в них реакционных центров варьировали от 0 до 10 мкМ. По 20 мкл суспензии равномерно наносили на всю поверхность TiO_2-пленки (*рис. 1*), затем образец помещали в закрытую чашку Петри и в течение 24 часов сушили в холодильнике при температуре +4 °C. Оставшиеся на поверхности TiO_2-пленки непрочно прикрепленные квантовые точки и комплексы РЦ затем смывали струей дистиллированной воды, а образец вновь помещали в холодильник до высыхания. Непосредственно перед измерением образец адаптировали к комнатной температуре (~ 24 °C) в течение 10–15 мин. Коэффициент заполнения пор гибридными комплексами КТ + РЦ составлял ~0.7.

Каждый эксперимент повторяли не менее пяти раз. Вычисления выполняли в пакете программ Origin 8.0 (OriginLab Corporation, США) и SPCImage (Becker & Hickl, Германия). Для расчета интегралов перекрывания спектров флуоресценции донора и поглощения акцептора, ферстеровских радиусов, определения констант скорости миграции энергии и других параметров FRET (Förster Resonance Energy Transfer) использовали программу PhotochemCAD. Для визуализации эквипотенциальных поверхностей комплекса РЦ использовали программы Matlab (MathWorks, США) и PyMol.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На *рис. 2* изображена изотерма адсорбции-десорбции N_2 образцом пленки диоксида титана, полученной из тетраизопропоксида титана и порошка Degussa P25 (~20 % рутила и ~80 % анатаза) на стекле. Адсорбция (нижняя ветвь зависимости) без точки перегиба и наличие гистерезиса на кривой десорбции (верхняя ветвь зависимости) по классификации ИЮПАК относится к адсорбции типа III (гистерезис типа H4) и характерна для материалов с щеле- и/или воронкообразными мезопорами. Отметим, что аналогичный тип изотерм имеют и образцы пленок, полученных из анатаза или на титановой подложке.

Спектры поглощения водной суспензии квантовых точек КТ600 и КТ780, спектры их фотолюминесценции при возбуждении при 400 нм, а также спектр поглощения реакционных центров и гибридной структуры РЦ+КТ600 показаны на *рис. 3*. Видно, что максимум эмиссии квантовых точек КТ600 (600 нм) практически совпадает с максимумами полос Q_x переходов димера бактериохлорофилла (Бхл) и мономерных молекул Бхл в спектре поглощения РЦ (597 нм), тогда

как спектр флуоресценции КТ780 очень хорошо перекрывается с Q_y полосами поглощения молекул Бф при 760 нм и мономерного Бхл при 800 нм в РЦ. Следует отметить хорошее совпадение характерных полос поглощения РЦ в растворе и в структуре мезопористой пленки полупроводника, что свидетельствует о сохранении нативности белка.

Интегралы перекрывания спектров флуоресценции доноров (КТ600 и КТ780) и поглощения акцептора энергии (РЦ) были рассчитаны по формуле:

$$J = \int_0^\infty F_d(\lambda)\varepsilon_a(\lambda)\lambda^4 d\lambda ,$$

где $F_d(\lambda)$ – нормированный спектр флуоресценции донора, $\varepsilon_a(\lambda)$ – молярный коэффициент экстинкции акцептора, λ – длина волны. Расчеты показывают, что для данных систем значение J равно $8.73 \cdot 10^{-13}$ см^6 в случае КТ600 и $4.84 \cdot 10^{-12}$ см^6 для КТ780. Фёрстеровский радиус был вычислен из соотношения:

$$R_0 = \sqrt[6]{8.8 \cdot 10^{-25}(k^2 n^{-4} \varphi_d J)} ,$$

где φ_d – квантовый выход флуоресценции донора в отсутствие акцептора, n – показатель преломления среды, k^2 – ориентационный фактор, который полагали равным 2/3 [22]. Величина R_0 для РЦ и КТ600 составила 78.9 Å, а для РЦ и КТ780 93.6 Å. Большее значение R_0 для пары РЦ – КТ780 можно объяснить лучшим перекрыванием спектов поглощения акцептора и флуоресценции донора. Очевидно, что для высокоэффективного переноса энергии от КТ к РЦ необходимо образование стабильных гибридных комплексов. Такие комплексы могут образовываться путем самосборки, благодаря электростатическим взаимодействиям отрицательно заряженных аминокислотных остатков белков РЦ и положительно заряженных групп оболочки КТ600. КТ780, отрицательно заряженные благодаря карбоксильным группам оболочки, могут электростатически взаимодействовать с положительно заряженными участками РЦ. Для визуализации распределения зарядов в структуре РЦ были рассчитаны эквипотенциальные поверхности пигмент-белкового комплекса при pH 7 (*рис. 4*).

Как видно из *рис. 4*, при pH 7.0 поверхность РЦ заряжена преимущественно отрицательно, за исключением нескольких участков (некоторые петли между α-спиралями и β-складки). Вероятно, взаимодействия между различными заряженными группами оболочки КТ и заряженными участками РЦ могут приводить к формированию ряда гибридных структур, отличающихся своей геометрией из-за сложного неоднородного распределения заряда на поверхности белка. Возможно, электростатические взаимодействия между КТ и РЦ могут приводить к формированию гибридных структур, в которых молярное отношение КТ/РЦ может значительно отличаться от 1:1. Таким образом, оценки расстояния между донорными и акцепторными группами гибридной системы, образующейся при смешении растворов КТ и РЦ, являются средними величинами.

В ходе исследования была проведена серия экспериментов, в которых оценивали спектрально-временные характеристики растворов квантовых точек с различным содержанием РЦ. Анализ интенсивности спектров и кинетик затухания флуоресценции КТ600 и КТ780 показал, что в присутствии РЦ наблюдаются классические изменения, характерные для донорно-акцепторных взаимодействий, – снижение интенсивности и сокращение времени жизни флуоресценции квантовой точки (*рис. 5, 6*). В спектре флуоресценции донора (КТ) оценивали изменение интенсивности флуоресценции в максимуме (A/A_0, где A_0 – интенсивность флуоресценции КТ600 при 600 нм в отсутствие РЦ) и времени жизни флуоресценции (τ/τ_0, где τ_0 – время жизни флуоресценции КТ600 в отсутствие акцептора энергии). Максимальное значение величины тушения флуоресценции КТ600, показанное на *рис. 5*, достигает ~75 %. Зависимости изменения интенсивности флуоресценции КТ600 при титровании в растворе, а также зависимости изменения среднего времени жизни возбужденного состояния КТ600 представлены на *рис. 6а*. Поскольку снижение интенсивности флуоресценции донора может наблюдаться не только из-за тушения флуоресценции,

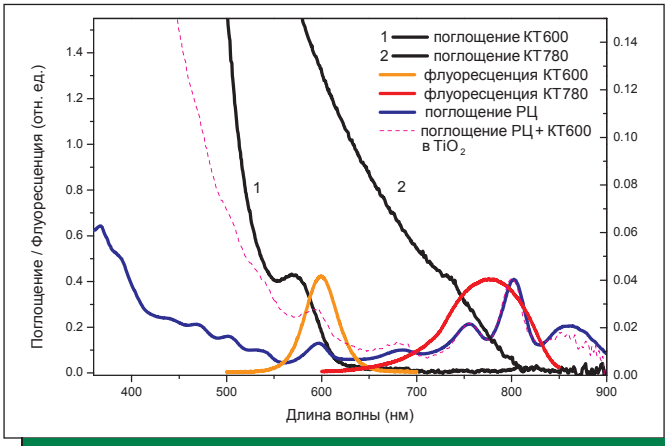


РИСУНОК 3 | Спектр поглощения водной суспензии реакционных центров (синяя кривая) квантовых точек КТ600 (*кривая 1*), квантовых точек КТ780 (*кривая 2*) и спектры флуоресценции КТ600 и КТ780 при возбуждении 400 нм. Спектры нормированы. Пунктиром показано поглощение гибридной системы РЦ + КТ600 (исходная суспензия в соотношении 0.6 : 1, М : М) в TiO_2-матрице после вычитания поглощения подложки (TiO_2 на поверхности ITO), поглощение в единицах оптической плотности на оси ординат справа

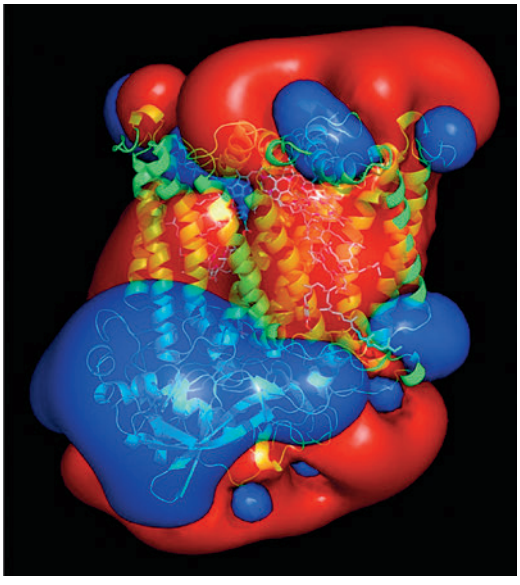


РИСУНОК 4 | Эквипотенциальные поверхности реакционного центра *Rhodobacter sphaeroides* при pH 7. Красным цветом показаны участки с отрицательным зарядом (–7 мВ), синим – с положительным (+7 мВ). Структура 1AIJ взята из базы данных PDB [13]

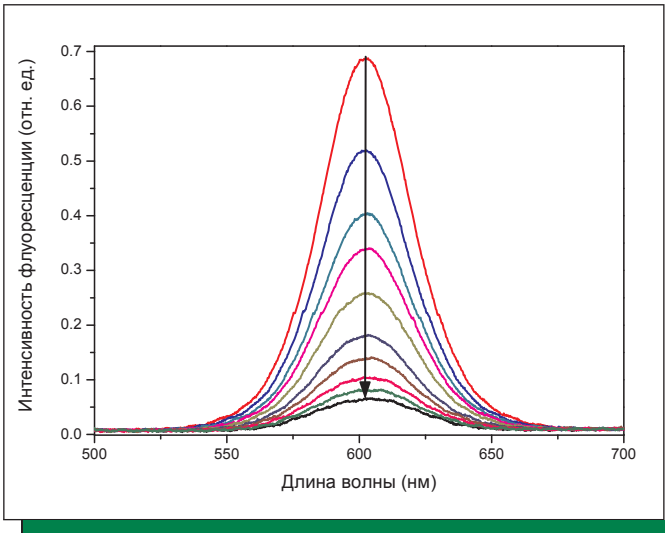


РИСУНОК 5 | Тушение флуоресценции КТ600 при добавлении РЦ. Стрелкой показано уменьшение интенсивности флуоресценции КТ600 при увеличении отношения концентрации РЦ/КТ от 0 (*красная кривая*) до 3.6 (*черная кривая*)

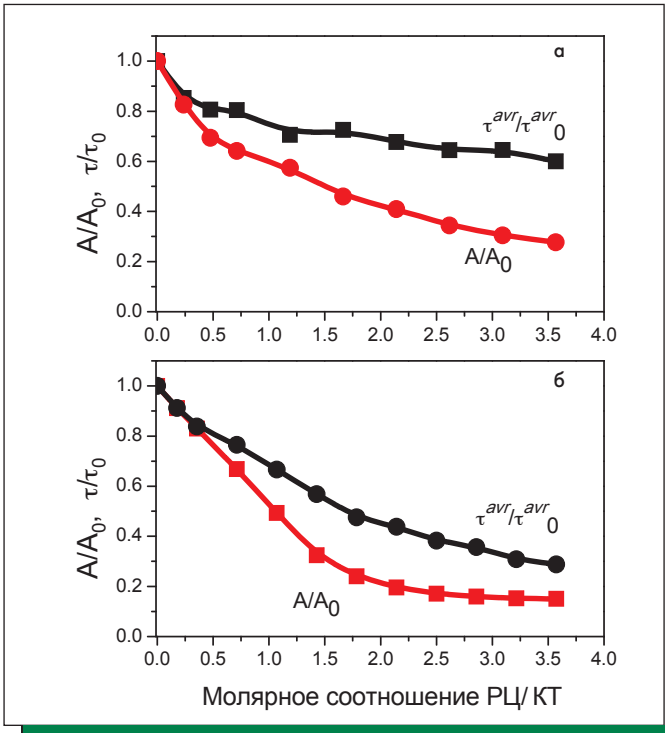


РИСУНОК 6 | Параметры тушения, рассчитанные из изменений спектральных (A/A_0) и временных (τ/τ_0) характеристик флуоресценции КТ600 (а) и КТ780 (б) при образовании гибридных структур с РЦ. Возбуждение флуоресценции осуществляли излучением с 400 нм для спектральных и 390 нм для кинетических измерений. Для учета поглощения акцептора на длине волны возбуждения и перепоглощения флуоресценции акцептора молекулами донора использовали поправочный коэффициент η (см. пояснения в тексте)

но и из-за поглощения возбуждающего света акцептором на длине волны возбуждения и перепоглощения флуоресценции донора молекулами акцептора, использовали поправочный коэффициент [23]:

$$\eta = \frac{A^d_{ex} A^d_{em} (1-10^{-A^a_{ex}})(1-10^{-A^a_{em}})}{A^a_{ex} A^a_{em} (1-10^{-A^d_{ex}})(1-10^{-A^d_{em}})},$$

где A^d_{ex}, A^a_{ex} – поглощение акцептора и донора на длине волны возбуждения, A^a_{em}, A^d_{em} – поглощение акцептора и донора на длине волны регистрации сигнала флуоресценции. С учетом поправок на разведение, реабсорбцию и экранирование максимальное тушение флуоресценции превышало 70 % в случае анализа по амплитуде в максимуме свечения при достижении молярного соотношения РЦ:КТ600 около 3.6 (при соотношении 1:1 тушение составляло около 50 %). Максимальное сокращение среднего времени жизни флуоресценции КТ600 в этих условиях достигает 40 % (*рис. 6а*). Аналогичные эксперименты с КТ780 показали, что при добавлении РЦ тушение флуоресценции этого типа КТ достигает 85 %, при этом время жизни флуоресценции сокращается на 70 % (*рис. 6б*). Различие оценок эффективности тушения флуоресценции, полученных при анализе спектров флуоресценции и кинетики затухания флуоресценции при добавлении РЦ, можно объяснить наличием в данной системе двух механизмов тушения флуоресценции донора, а именно: статического и динамического [24, 25]. Изменение интенсивности свечения, определенное по уменьшению площади под спектром флуоресценции, характеризует полное тушение, включающее как статическое (т.е. снижение интенсивности за счет образования нефлуоресцирующих комплексов КТ-РЦ), так и динамическое (т.е. за счет миграции энергии от КТ к РЦ), в то время как сокращение времени жизни флуоресценции КТ, вероятно, обусловлено только миграцией энергии к акцептору (РЦ). Таким образом, анализ спектрально-временных характеристик флуоресценции КТ позволяет оценить вклад каждого типа тушения флуоресценции. Оказалось, что при молярном соотношении РЦ/КТ600, равном 3.6, вклад динамического тушения флуоресценции составляет 60 %, а эффективность миграции энергии достигает 40 %. Формальный анализ показывает, что такая эффективность миграции энергии соответствует усредненному расстоянию между донором и акцептором, равному 84 Å. Эффективность миграции энергии в гибридной системе КТ780 + РЦ достигает 70 %, что соответствует среднему расстоянию между донором и акцептором 81 Å.

Согласно описанной выше методике, суспензии с различным соотношением РЦ и КТ наносили на мезопористые пленки TiO_2. Из-за неоднородностей стекол с оксидом титана, возможных оптических неоднородностей суспензии КТ и РЦ и других методических сложностей сравнение интенсивностей флуоресценции КТ на разных пластинках некорректно. Поэтому для дальнейшего исследования процессов миграции энергии от КТ к РЦ регистрировали кинетики затухания флуоресценции КТ и определяли соответствующие времена жизни, которые, как известно, прямо пропорциональны квантовому выходу флуоресценции и не зависят от геометрии образца. Однако следует отметить, что при нанесении препарата на TiO_2 вид спектра флуоресценции КТ изменялся незначительно (полуширина увеличивается от 41.1 до 43.4 нм). Это говорит о возможности анализа индивидуальных оптических свойств КТ без учета взаимодействий с TiO_2. Кинетики затухания флуоресценции КТ600 и КТ780 на стеклах, покрытых оксидом титана, представлены на *рис. 7, 8*. Как и в растворе, в гибридных структурах типа КТ600-РЦ, адсорбированных мезопористой пленкой, происходит сокращение времен жизни флуоресценции донора (КТ600), что является прямым доказательством миграции энергии от КТ600 к РЦ. Причем в такой твердотельной конденсированной фазе эффект изменения длительности флуоресценции КТ600 за счет тушения белками РЦ был выражен гораздо сильнее, чем при том же

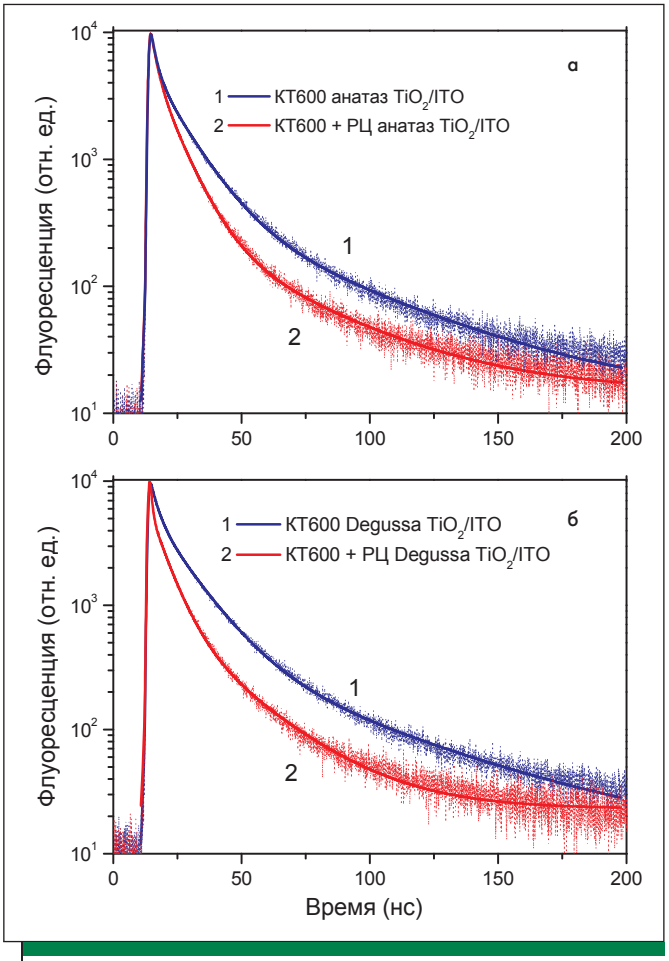


РИСУНОК 7 | Кинетики затухания флуоресценции КТ600, адсорбированных на мезопористый оксид титана на проводящих стеклах из 100 %-ного анатаза (а) и P25 Degussa (б). Кинетика затухания флуоресценции КТ600 в присутствии РЦ (молярное соотношение 1 : 1) показана красным цветом. Измерения выполнены с помощью флуориметра Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon)

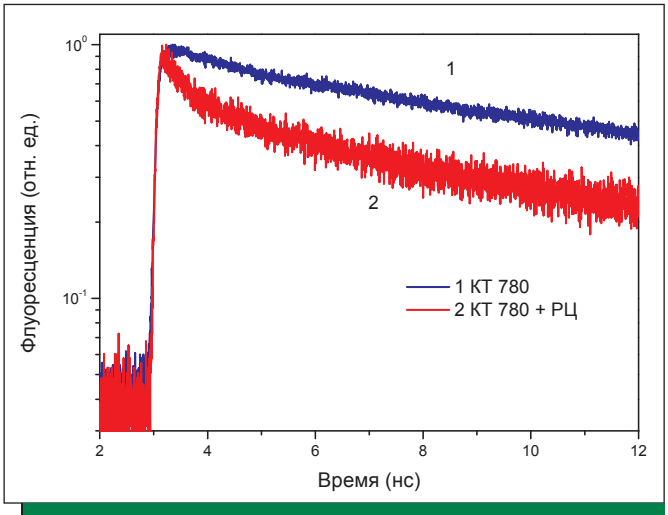


РИСУНОК 8 | Кинетики затухания флуоресценции КТ780, адсорбированных мезопористой пленкой TiO_2 на проводящем стекле P25 Degussa. Кинетика затухания флуоресценции КТ780 в присутствии РЦ (молярное соотношение 1 : 1) показана красным цветом. Кинетики регистрировали с помощью измерительного комплекса Simple Tau 140 (Becker & Hickl)

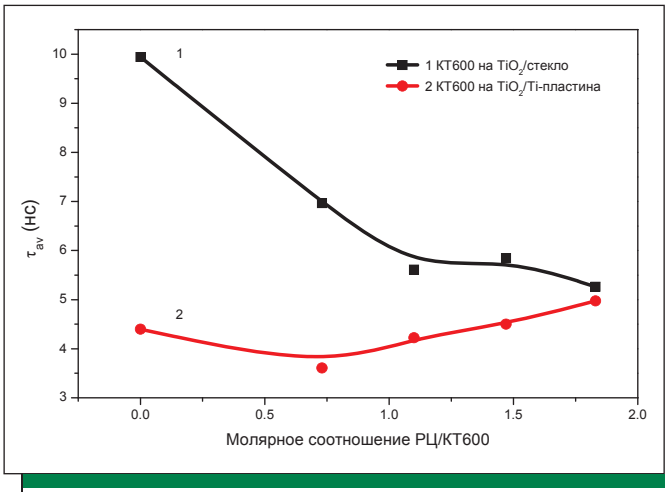


РИСУНОК 9 | Времена жизни флуоресценции КТ600 на мезопористом TiO_2 на стеклянной подложке (1) и на металлическом Ti (2) при различных соотношениях концентраций РЦ и КТ600 в исходной суспензии

молярном соотношении КТ:РЦ в водной суспензии. При соотношении КТ600 и РЦ 1:1 эффективность миграции энергии достигает 43 %, тогда как в растворе при том же молярном соотношении этот параметр не превышает 30 %.

На *рис. 9* показаны результаты измерений времен жизни для пленок КТ600 с разным содержанием РЦ в мезопористой сруктуре TiO_2 на поверхности обычного предметного стекла (1) и металлического титана (2). Мы наблюдали интересный эффект – в образцах на стекле среднее время жизни последовательно уменьшалось от 10 нс в контрольном образце без молекул РЦ до ~5 нс при увеличении соотношения РЦ/КТ600 в пленке от 0 до 1.83, тогда как в пленках на титановых подложках время жизни составляло 4.5±0.5 нс и практически не зависело от присутствия РЦ. Следует особо отметить, что, в отличие от стеклянных подложек, на поверхности пленок TiO_2, нанесенных на титановую фольгу, наблюдалось очень сильное тушение флуоресценции точек даже в контроле без РЦ, на фоне которого тушение флуоресценции КТ за счет миграции энергии к РЦ, по-видимому, не проявляется. Как известно, при фотовозбуждении КТ в присутствии металлов возможен и процесс переноса электрона между ними [26]. По всей видимости, резкое сокращение длительности флуоресценции КТ связано с донированием электрона из возбужденного состояния в зону проводимости TiO_2. В случае стеклянной подложки такого сильного тушения флуоресценции квантовых точек не наблюдалось, и нам удалось зарегистрировать постепенное сокращение времени жизни КТ600 в присутствии акцепторов энергии возбуждения (РЦ).

Таким образом, в работе установлено, что квантовые точки путем самосборки способны образовывать гибридные структуры с реакционными центрами, увеличивая их поглощающую способность (эффективное сечение поглощения) за счет передачи энергии возбуждения по индуктивно-резонансному механизму (FRET). Полученные результаты доказывают возможность получения гибридных наноразмерных систем, состоящих из квантовых точек (дополнительных светосборщиков и доноров энергии возбуждения) и природных светочувствительных белков РЦ (акцепторов энергии возбуждения КТ), в виде энергетически взаимодействующих стабильных гибридных комплексов внутри пор TiO_2. Возникают перспективы для конструирования на их основе рабочих элементов технологических устройств, запасающих энергию солнечного излучения с высоким КПД. Важнейшим результатом является

демонстрация функциональной целостности гибрида в виде пленок на поверхности пористого электрода, что создает предпосылки конструирования твердотельных фотопреобразующих ячеек, состоящих из взаимодействующих природных органических и неорганических элементов. ■

Авторы выражают благодарность А.Н. Дьяконовой за расчеты эквипотенциальных поверхностей белковых структур. Работа поддержана РФФИ (проекты 11-04-01617-а и 12-04-31100), Министерством образования и науки Российской Федерации (Госконтракт 16.513.11.3078) и компанией ОПТЭК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hampp N. // Bacteriorhodopsin as a photochromic retinal protein for optical memories. Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1755–1776.
2. Lu Y., Xu J., Liu B., Kong J. // Photosynthetic reaction center functionalized nano-composite films: Effective strategies for probing and exploiting the photo-induced electron transfer of photosensitive membrane protein. Biosensors and Bioelectronics. 2007. V. 22. P. 1173–1185.
3. Lu Y., Yuan M., Liu Y., Tu B., Xu C., Liu B., Zhao, D., Kong, J. // Photoelectric performance of bacteria photosynthetic proteins entrapped on tailored mesoporous WO_3–TiO_2 films. Langmuir. 2005. V. 21. P. 4071–4076.
4. Nabiev I., Rakovich A., Sukhanova A., Lukashev E., Zagidullin V., Paschenko V., Rakovich Y.P., Donegan J.F., Rubin A.B., Govorov, A.O. // Fluorescent quantum dots as artificial antennas for enhanced light harvesting and energy transfer to photosynthetic reaction renters. Angewandte Chemie International Edition. WILEY-VCH Verlag. 2010. V. 49. P. 7217–7221.
5. Лукашев Е.П., Надточенко В.А., Перменова Е.П., Саркисов О.М., Рубин А.Б. // Фотоперенос электронов между фотосинтетическими реакционными центрами бактерий *Rhodobacter Sphaeroides* и полупроводниковыми мезопористыми пленками TiO_2. Доклады РАН. 2007. Т. 415. № 5. С. 696–702.
6. Максимов Е.Г., Гостев Т.С., Кузьминов Ф.И., Случанко Н.Н., Стадничук И.Н., Пащенко В.З., Рубин А.Б. // Гибридные системы из квантовых точек и фоточувствительного белка фикоэритрина. Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7–8. С. 531–537.
7. Lebedev N., Trammell S.A., Spano A., Lukashev E., Griva I., Schnur J. // Conductive wiring of immobilized photosynthetic reaction center to electrode by cytochrome c. JACS. 2006. V. 128. P. 12044–12045.
8. Das R., Kiley P.J., Segal M., Norville J., Yu A.A., Wang L., Trammell S., Reddick L.E., Kumar R., Zhang S., Stellacci F., Lebedev N., Schnur J., Bruce B.D., Baldo M.A. // Solid state integration of photosynthetic protein molecular complexes. Nano Letters. 2004. V. 4. P. 1079–1083.
9. Takshi A., Madden J.D., Mahmoudzadeh A., Saer R., Beatty J.T. // A photovoltaic device using an electrolyte containing photosynthetic reaction centers. Energies. 2010. V. 3. P. 1721–1727.
10. Lu Y., Liu Y., Xu J., Xu C., Liu B., Kong J. // Bio-nanocomposite photoelectrode composed of the bacterial photosynthetic reaction center entrapped on a nanocrystalline TiO_2 matrix. Sensors. 2005. V. 5. P. 258–265.
11. den Hollander M.-J., Magis J.G., Fuchsenberger P., Aartsma T.J., Jones M.R., Frese R.N. // Enhanced photocurrent generation by photosynthetic bacterial reaction centers through molecular relays, light-harvesting complexes, and direct protein-gold interactions. Langmuir. 2011. V. 27. P. 10282–10294.
12. Desenhofer J., Michel H. // The photosynthetic reaction center from the purple bacterium rhodopseudomonas viridis. Science. 1989. V. 245. P. 1463–1473.
13. Stowell M.H.B., McPhillips T.M., Rees D.C., Soltis S.M., Abresch E., Feher G. // Light-induced structural changes in photosynthetic reaction center: implications for mechanism of electron-proton transfer. Science. 1997. V. 276. P. 812–816.
14. Tiede D.M., Muller P., Dutton P.L. // Spectrophotometric and voltage clamp characterization of monolayers of bacterial photosynthetic reaction centers. BBA. 1982. V. 681. P. 191–201.
15. Maksimov E.G., Kurashov V.N., Mamedov M.D., Paschenko V.Z. // Hybrid system based on quantum dots and photosystem 2 core complex. Biochemistry Moscow. 2012. V. 77. № 6. P. 767–774.
16. Schmitt J.F., Maksimov E.G., Suedmeyer H., Jeyasangar V., Theiss C., Paschenko V.Z., Eichler H.J., Renger G. // Time resolved temperature switchable excitation energy transfer processes between CdSe/ZnS nanocrystals and phycobiliprotein antenna from acaryochloris marina. Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications. 2011. V. 8. № 2. P. 190–195.
17. Schmitt J.F., Maksimov E.G., Hätti P., Weisenborn J., Jeyasangar V., Razjivin A.P., Paschenko V.Z., Friedrich T., Renger G. // Coupling of different isolated photosynthetic light harvesting complexes and CdSe/ZnS nanocrystals via Förster resonance energy transfer. Biochim. Biophys. Acta – Bioenergetics. 2012. V. 1817. № 8. P. 1461–1470.
18. Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. // Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине. Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 160–173.
19. Medintz I.L., Mattoussi H. // Quantum dot-based resonance energy transfer and its growing application in biology. Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 17–45.
20. Borissevitch Y.E., Parra G.G., Zagidullin V.E., Lukashev E.P., Knox P.P., Paschenko V.Z., Rubin A.B. // Cooperative effects in CdSe/ZnS PEG-OH quantum dot luminescence quenching by a water soluble porphyrin. J. Lum. 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.09.008.
21. Захарова Н.И., Чурбанова И.Ю. // Методы получения реакционных центров фотосинтезирующих пурпурных бактерий. Биохимия. 2000. Т. 65. № 2. С. 181–193.
22. Пащенко В.З., Коновалова Н.В., Багдашкин А.Л., Горохов В.В., Тусов В.Б., Южаков В.И. // Перенос энергии возбуждения в ковалентно связанных гетеродимерах порфиринов. Оптика и Спектроскопия. 2012. Т. 112. № 4. С. 568–577.
23. Borissevitch Y.E. // More about the inner flter effect: Correction of Stern-Volmer fluorescence quenching constants at very low optical absorption of the quencher. J. Lum. 1999. V. 81. P. 219–224.
24. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 2nd ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999.
25. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: молекулярная люминесценция. М.: Изд-во МГУ. 1989. 272 с.
26. Yum J.-H., Choi S.-H., Kim S.-S., Kim D.-Yu, Sung Yu.-E. // CdSe quantum dots sensitized on TiO_2 electrodes for photovoltaic cells. Journal of the Korean Electrochemical Society. 2007. V. 10. № 4. P. 257–261.

УДК 544.526.5

Фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, полученных методом лазерной абляции

М.А. Пугачевский[1,2]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения Российской академии наук, 680042, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153
[2]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение Дальневосточный университет путей сообщения, 680042, Хабаровск, ул. Серышева, 47
E-mail: pmaximal@mail.ru

Поступила в редакцию: 25.07.2012

Принята в печать: 11.04.2013

В работе исследуются фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, аблированных импульсным лазерным излучением. Изучается влияние на свойства частиц последующего отжига в печи при различной температуре. Показано, что фотокаталитическая активность частиц уменьшается с ростом температуры отжига. Ухудшение свойств связывается с увеличением размеров наночастиц TiO_2 и со снижением поверхностных дефектов в процессе термического отжига.

PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF TITANIA NANOPARTICLES OBTAINED BY LASER ABLATION

Photocatalytic properties of the titania nanoparticles ablated by pulse laser radiation are studied. The influence of subsequent annealing at different temperatures on the particle properties is investigated. It is shown that photocatalytic activity of the particles decreases with increasing annealing temperature. Deterioration of properties is associated with the increasing size of the TiO_2 nanoparticles and impoverishment of surface defects when annealing.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остается актуальной задача получения наночастиц (НЧ) с хорошими каталитическими свойствами. Среди оксидов переходных металлов в этом отношении своими уникальными свойствами выделяется диоксид титана. TiO_2 помимо высокой фотокаталитической активности обладает хорошей химической стабильностью, отсутствием токсичности, а сочетание с низкой стоимостью позволяет занимать ему доминирующее положение в области фотокатализа [1, 2]. TiO_2 является полиморфным материалом, может находиться в трех основных структурных модификациях: анатаз, рутил и брукит. Известно, что анатаз и брукит не являются стабильными при высоких температурах, испытывая трансформацию в рутил при 700 и 900 °C соответственно. Фотокаталитическая активность анатаза оценивается выше, чем у рутила, поэтому актуальным остается вопрос повышения термостойкости анатаза, например, за счет внедрения примесей либо формирования дефектных структур [3, 4].

В большинстве случаев наночастицы TiO_2 получают гидротермальными и сольвотермальными методами, химическим или ионно-плазменным напылением и др [5]. Одним из перспективных способов получения НЧ может служить метод лазерной абляции, суть которого сводится к диспергированию (абляции) материла мишени импульсным лазерным излучением [6–8]. Преимуществом данного метода может являться возможность получения наночастиц с измененной поверхностной структурой, формируемой в результате быстрого охлаждения малых частиц из расплавленного состояния в процессе лазерной абляции. В таких условиях в поверхностных слоях НЧ формируется большая концентрация дефектов, повышающих термодинамическую стабильность данных частиц [9].

Известно, что фотокаталитические свойства наночастиц TiO_2 обуславливаются генерацией электронно-дырочных пар при облучении электромагнитным излучением. TiO_2 является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны (E_g) 3.0 эВ и 3.2 эВ для рутила и анатаза соответственно. В случае наночастиц TiO_2 E_g может увеличиваться до 3.5 эВ [5]. В связи с этим каталитические свойства НЧ TiO_2 проявляются только при облучении ультрафиолетовым источником с длиной волны менее 380 нм.

Эффективность фотокатализатора определяется двумя факторами: (а) квантовым выходом, т.е. соотношением числа поглощенных фотонов, генерирующих электрон-дырочные пары к числу носителей заряда, вступивших в полезные реакции, и (б) спектром действия катализатора [10]. Известно, что отрицательное влияние на эффективность катализатора могут оказывать как области захвата носителей зарядов (ловушки), препятствующие их выходу на поверхность наночастиц, так и снижение E_g, увеличивающее вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар [11]. Ловушками для носителей зарядов служат структурные дефекты (кислородные вакансии, междоузельные атомы титана и др.). Уменьшение E_g может иметь место либо при увеличении размеров частиц или трансформации структуры из анатаза в рутил, либо при формировании примесных уровней вблизи валентной зоны (VB) и зоны проводимости (CB) [5]. С другой стороны, появление дополнительных уровней в запрещенной зоне, а также снижение E_g влияют на спектр действия катализатора, увеличивая долю поглощенной полезной энергии при облучении солнечным светом [12]. Кроме того, наличие дефектов повышает термодинамическую стабильность наночастиц, препятствует фазовым трансформациям и увеличению их размеров.

Таким образом, получение наночастиц TiO_2, обладающих высокой фотокаталитической активностью и хорошими эксплуатационными свойствами, является весьма актуальной экспериментальной задачей. Целью данной работы является изучение фотокаталитических свойств наночастиц TiO_2, аблированных импульсным лазерным излучением с различной интенсивностью и отожженных впоследствии в печи при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах по получению наночастиц TiO_2 методом лазерной абляции специальным образом подготавливалась мишень для лазерного воздействия путем переплавления

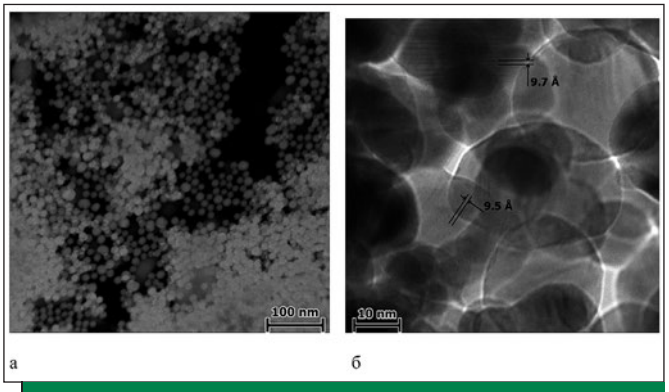


РИСУНОК 1 | ПЭМ-изображение наночастиц TiO_2, аблированных при интенсивности ЛИ $6 \cdot 10^9$ Вт/м^2: а) просвечивающий сканирующий режим (STEM); б) режим высокого разрешения (HR-TEM)

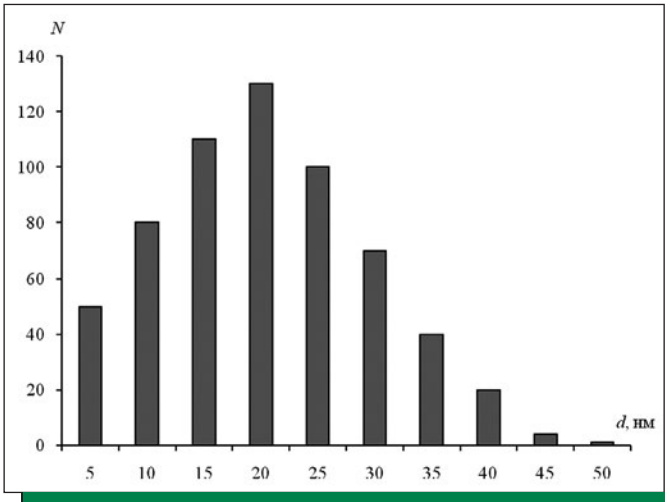


РИСУНОК 2 | Гранулометрический состав наночастиц TiO_2, аблированных при интенсивности ЛИ $6 \cdot 10^9$ Вт/м^2

химически чистого порошка TiO_2 оптоволоконным иттербиевым лазером ЛС-06. Рентгенографические исследования показали, что диоксид титана после переплавления обладает структурой рутила. Наночастицы диоксида титана диспергировались импульсным излучением с помощью твердотельного YAG:Nd^{3+} лазера с длиной волны 1.06 мкм, входящего в состав лазерного комплекса КВАНТ-15. Интенсивность излучения варьировалась 10^9–10^{10} Вт/м^2, длительность импульсов составляла 4 мс, частота следования – 1–25 Гц. В процессе лазерной абляции наночастицы диоксида титана осаждались на предметные стекла, расположенные на расстоянии 10 мм от мишени. Время распыления варьировали 1–10 мин.

Температурную обработку аблированных частиц TiO_2 производили на воздухе в печи СНОЛ–0.2/1250 в диапазоне температур 400–1200 °С. Время отжига составляло 3 часа, что, как показано в работе [9], достаточно для протекания фазовых превращений.

Полученные наночастицы TiO_2 изучали в просвечивающем электронном микроскопе Libra-120 (ускоряющее напряжение 120 кВ), оснащенном HAADF детектором и Ω-фильтром. Морфология и размеры частиц TiO_2 изучались на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima. Фазовый состав определялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Оптические свойства наночастиц TiO_2 исследовали с помощью спектрометрического комплекта оборудования «ОКБ СПЕКТР» на основе монохроматора МДР-41 со спектральным диапазоном 200–25000 нм. В качестве источника излучения применялись дейтериевая и галогеновая лампы.

Фотокаталитические свойства исследовали в реакции разложения красителя метиленового синего марки ч.д.а. ТУ 6-09-29-76 в водном растворе с исходной концентрацией 20 мг·л$^{-1}$. С помощью спектрометрического комплекса «ОКБ СПЕКТР» определяли спектр (в диапазоне 500–700 нм) поглощения исходного раствора красителя и красителя с катализатором после УФ-облучения от 0 до 180 мин. Эффект светорассеяния учитывался экстраполяцией спектра поглощения из области 400–500 нм и последующим вычитанием фонового уровня. Остаточную концентрацию красителя определяли по калибровочным графикам оптическая плотность/концентрация красителя на длине волны с максимумом поглощения. УФ-облучение раствора красителя с НЧ TiO_2 производили ртутной лампой марки ДРТ-125.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, в процессе лазерной абляции формируются наночастицы TiO_2 сферической формы размером 10–100 нм. На *рис. 1* представлено изображение наночастиц, полученных при интенсивности ЛИ $6 \cdot 10^9$ Вт/м^2. На *рис. 1б* показано также изображение высокого разрешения, из которого видно, что расстояние между атомными плоскостями в структуре НЧ TiO_2 составляет 9.7±0.3 Å. Данная величина соответствует структуре анатаза. Гранулометрический анализ частиц показан на *рис. 2*. Результаты экспериментов показали, что интенсивность лазерного воздействия влияет на размеры аблированных наночастиц. Так, при увеличении интенсивности ЛИ от 10^9 до 10^{10} Вт/м^2 средний количественный размер уменьшается от 50 до 10 нм. Кроме того, на размер аблированных частиц TiO_2 влияет также последующий отжиг в печи. Как показано в работе [9], размеры частиц TiO_2 увеличиваются как с течением времени, так и с ростом температуры отжига.

Исследования спектров люминесценции наночастиц TiO_2 показали (*рис. 3*), что в диапазоне длин волн 400–2000 нм выявляется ряд линий свечения 445 нм, 511 нм, 698 нм, 1100 нм. При этом возбуждение люминесценции происходит только при длине волны менее 370 нм, что объясняется наличием красной границы поглощения в области E_g. По данным УФ-спектра поглощения, E_g наночастиц TiO_2, аблированных при интенсивности ЛИ 10^{10} Вт/м^2, составляет 3,5±0,05 эВ. Последующий отжиг НЧ TiO_2 в печи ведет к изменению их люминесцентных свойств. Так, если после отжига при 400 °С уменьшается пик свечения только на 511 нм, то при температуре свыше 600 °С наблюдается уменьшение интенсивности всех пиков, а E_g наночастиц при этом уменьшается до 3±0,05 эВ. Наличие пиков на спектрах люминесценции свидетельствуют о существовании поверхностных дефектов в структуре наночастиц TiO_2. Динамика изменений данных спектров при отжиге, а также анализ литературных данных позволяют предположить, что отжиг при 400 °С ведет к уменьшению дефектов кислородных вакансий, а отжиг свыше 600 °С ведет также к снижению концентрации дефектов вакансий и междоузлий титана.

Согласно результатам фазового анализа наночастицы TiO_2, аблированные как при интенсивности ЛИ 10^9 Вт/м^2, так и при 10^{10} Вт/м^2, обладают структурой анатаза (*рис. 4*). Температурный отжиг в печи приводит к трансформации фазы наночастиц из анатаза в рутил. При этом, как отмечено в работе [9], метод лазерной абляции позволяет получать наночастицы TiO_2 с фазой анатаза, более устойчивой к температурным воздействиям. Так, при температурной обработке

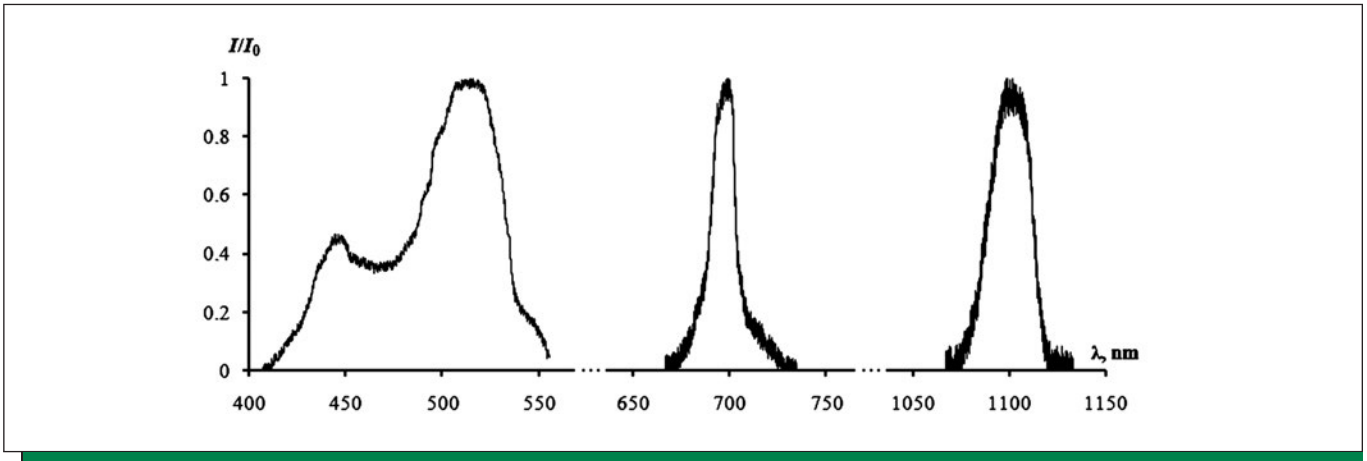


РИСУНОК 3 | Спектры фотолюминесценции наночастиц TiO_2, аблированных при интенсивности ЛИ $2 \cdot 10^9$ Вт/м^2

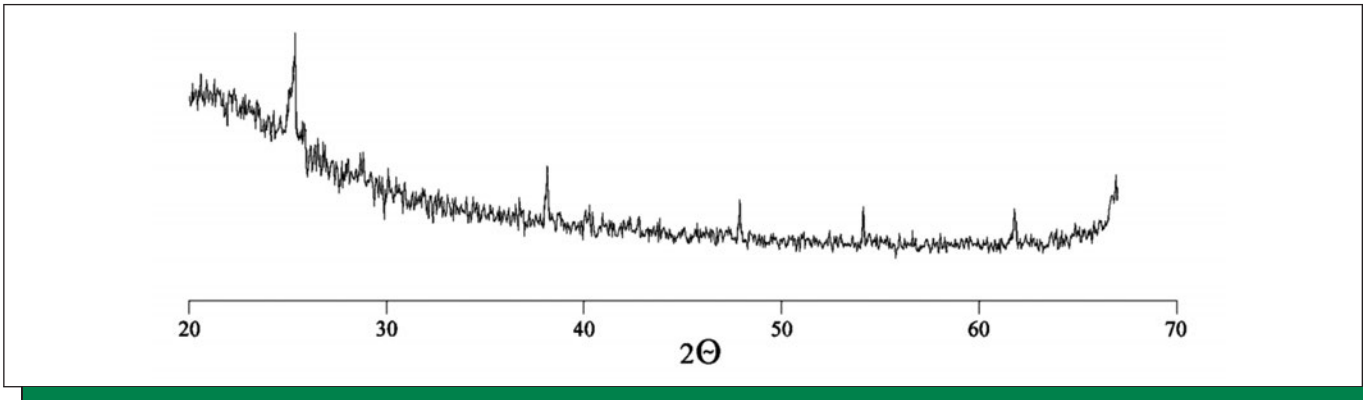


РИСУНОК 4 | Рентгеновская дифрактограмма наночастиц TiO_2, аблированных при интенсивности ЛИ $2 \cdot 10^9$ Вт/м^2

TiO_2 в течение 3 часов при 600 °С сохраняется до 90 % анатаза, а при 800 °С – до 40 %.

Исследования фотокаталитических свойств НЧ TiO_2 в реакции разложения красителя метиленового синего под действием УФ-облучения показали, что аблированные наночастицы обладают хорошими каталитическими свойствами. На *рис. 5а* представлен спектр поглощения раствора красителя с наночастицами TiO_2, аблированными при 10^{10} Вт/м^2 в исходном состоянии и после УФ-облучения. На *рис. 5б* показана временная зависимость степени разложения раствора красителя: (1) с НЧ TiO_2, аблированными при интенсивности ЛИ 10^{10} Вт/м^2; (2) с НЧ TiO_2, аблированными при 10^9 Вт/м^2; (3) с НЧ TiO_2, аблированными при интенсивности ЛИ 10^{10} Вт/м^2 и отожженными при 400 °С; (4) с НЧ TiO_2, аблированными при интенсивности ЛИ 10^9 Вт/м^2 и отожженными при 400 °С; (5) с НЧ TiO_2, аблированными при интенсивности ЛИ 10^{10} Вт/м^2 и отожженными при 800 °С; (6) без катализатора. Как видно из рисунков, под действием УФ-облучения в присутствии наночастиц TiO_2 происходит разложение красителя. При этом наибольшую фотокаталитическую активность показывают наночастицы TiO_2, аблированные при 10^{10} Вт/м^2 и не подвергнутые дополнительной обработке. Немного ниже эффективность частиц TiO_2, аблированных при 10^9 Вт/м^2. Также к ухудшению фотокаталитической активности ведет отжиг частиц. Так, после отжига при 800 °С эффективность НЧ TiO_2, аблированных при 10^{10} Вт/м^2, снижается в несколько раз.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Во-первых, согласно данным гранулометрии, средний размер частиц с увеличением интенсивности лазерного воздействия при абляции уменьшается [8]. Значит, площадь активной поверхности у НЧ, аблированных при 10^{10} Вт/м^2, больше, чем у других. Во-вторых, с уменьшением размеров наночастиц увеличивается E_g, благодаря чему уменьшается вероятность рекомбинации электронно-дырочных пар. В-третьих, аблированные наночастицы TiO_2 обладают большой концентрацией поверхностных дефектов, о чем свидетельствуют данные спектров люминесценции (*рис. 3*). Данные дефекты могут оказывать двойное влияние на каталитическую эффективность наночастиц. С одной стороны, дефекты являются ловушками для носителей зарядов, препятствуя их миграции на поверхность НЧ [13,14]. С другой стороны, дефекты порождают донорные и акцепторные уровни, расположенные соответственно вблизи зоны проводимости и валентной зоны, поэтому могут увеличивать концентрацию носителей зарядов [15,16]. Помимо этого, на поверхности НЧ дефекты могут служить активными центрами для формирования на них адсорбированных радикалов [17].

Отжиг НЧ при 400 °С приводит к снижению числа кислородных дефектов, а свыше 600 °С и к снижению дефектов титана. Возникающий при этом фазовый переход из анатаза в рутил приводит к значительному снижению фотокаталитической активности наночастиц TiO_2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что наночастицы диоксида титана, полученные методом лазерной абляции, обладают хорошей фотокатали-

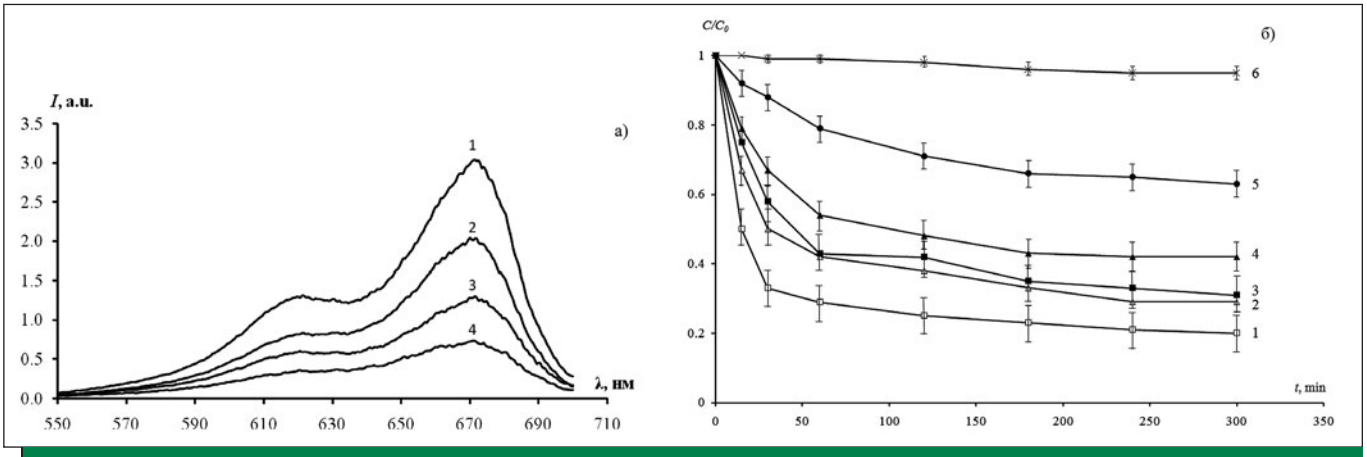


РИСУНОК 5 | (а) Спектр поглощения раствора красителя с наночастицами TiO_2, аблированными при 10^{10} Вт/м^2 после УФ-облучения: 1–0 мин, 2–5 мин, 3–15 мин, 4–60 мин; (б) кинетика процесса разложения красителя метиленового синего: 1 – с НЧ TiO_2, аблированными при интенсивности ЛИ 10^{10} Вт/м^2; 2 – с НЧ TiO_2, аблированными при 10^9 Вт/м^2; 3 – с НЧ TiO_2, аблированными при интенсивности ЛИ 10^{10} Вт/м^2 и отожженными при 400 °С; 4 – с НЧ TiO_2, аблированными при интенсивности ЛИ 10^9 Вт/м^2 и отожженными при 400 °С; 5 – с НЧ TiO_2, аблированными при интенсивности ЛИ 10^{10} Вт/м^2 и отожженными при 800 °С; 6 – без катализатора

тической активностью. Наилучшие результаты показывают наночастицы TiO_2, аблированные при 10^{10} Вт/м^2 и не подвергнутые температурной обработке в печи. Методом люминесцентного анализа выявлено, что данные частицы обладают большой концентрацией поверхностных дефектов О и Ti. Температурный отжиг в печи ведет к увеличению размеров наночастиц и снижению поверхностных дефектов и, как следствие, к снижению фотокаталитической активности наночастиц TiO_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakataa K., Fujishima A. // TiO_2 photocatalysis: Design and applications. J. of Photochem and Photobiol. C: Photochem. Rev. 2012. V. 13. P. 169–189.
2. Gupta S., Tripathi M. // A review of TiO_2 nanoparticles. Chinese Science Bulletin. 2011. V. 56. № 16. P. 1639–1657.
3. Lv Y., Yu L., Huang H., Liu H., Feng Y. // Preparation of F-doped Titania nanoparticles with a highly thermally stable anatase phase by alcoholysis of $TiCl_4$. Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 9548–9552.
4. Elghnijia K., Sorob J., Rossignolb S., Ksibia M. // A simple route for the preparation of P-modified TiO_2: Effect of phosphorus on thermal stability and photocatalytic activity. J. of the Taiwan Institute of Chem. Engineers. 2012. V. 43. P. 132–139.
5. Chen X., Mao S.S. // Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2891–2959.
6. Golightly J.S. // Formation and characterization of nanoparticles via laser ablation in solution. A dissertation for the degree of PhD. The Pennsylvania State University. USA. 2007.
7. Liu P., Cai W., Fang M., Li Z., Zeng H., Hu J., Luo X., Jing W. // Room temperature synthesized rutile TiO_2 nanoparticles induced by laser ablation in liquid and their photocatalytic activity. Nanotechnology. 2009. V. 20. P. 285707–285712.
8. Пугачевский М.А., Заводинский В.Г., Кузьменко А.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 2. С. 98–102.
9. Пугачевский М.А. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 7. С. 56–63.
10. Serpone N., Salinaro A. // Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested Protocol. Pure & Applied Chemistry 1999. V. 71. P. 303–320.
11. Eufinger K. // Effect of deposition conditions and doping on the structure, optical properties and photocatalytic activity of d.c. magnetron sputtered TiO_2 thin films. A Thesis in Chemistry. The Ghent University. Germany. 2007.
12. Breault T.M., Bartlett B.M. // Lowering the Band Gap of Anatase-Structured TiO_2 by Coalloying with Nb and N: Electronic Structure and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye. J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 5986–5994.
13. Diebold U. // The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports. 2003. V. 48. P. 53–229.
14. Козлов В.А., Козловский В.В. // Легирование полупроводников радиационными дефектами при облучении протонами и α-частицами. Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. В. 7. С. 769–795.
15. Na-Phattalung S., Smith M.F., Kim K. et al. // Phys. Rew. B. 2006. V. 73. P. 125205–125217.
16. He J. // First principles calculations of intrinsic defects and extrinsic impurities in titanium dioxide // A dissertation for the degree of PhD. University of Florida. USA. 2006.
17. Namai Y., Matsuoka O. // Chain structures of surface hydroxyl groups formed via line oxygen vacancies on TiO_2(110) surfaces studied using noncontact atomic force microscopy. J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 23948–23954.

УДК 536:621.375.826.004.14

О влиянии водорода на электрофизические свойства тонкопленочной структуры Ag/WO$_x$/W с эффектом резистивных переключений

Р.И. Романов[1], В.В. Зуев[1], В.Ю. Фоминский[1], А.Г. Гнедовец[2], М.И. Алымов[2]

[1] Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, Москва, Каширское шоссе, 31
[2] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 49
E-mail: alymov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию: 17.12.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Созданы тонкопленочные структуры на основе газочувствительного оксида вольфрама Ag/WO$_x$/W, в которых наблюдался эффект биполярных резистивных переключений. Вольтамперные характеристики структур исследовались на воздухе лабораторной влажности, а затем анализировалось их изменение при подаче водорода в камеру до концентрации 2 % в воздухе. Проведен анализ химического состояния поверхностных слоев полученных структур методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Морфология и структурное состояние исследовались методами сканирующей атомно-силовой и электронной микроскопии, а также микрорамановской спектроскопии. Выраженная реакция на водород обнаружена в структуре Ag/WO$_x$/W, подвергнутой дополнительной термической обработке на воздухе при 200 °С. Отжиг этой структуры вызывал формирование наночастиц серебра с оксидной оболочкой на поверхности оксида вольфрама. Образование наночастиц обуславливало изменение контактных свойств и обеспечивало эффективный доступ водорода к контактным областям, что проявилось в увеличении токопрохождения в низко- и высокорезистивных состояниях этой структуры. Сравнение реакции на водород структур WO$_x$/W и Ag/WO$_x$/W позволило предположить, что водород оказывал существенное влияние на механизм формирования проводящих серебряных нитей в оксидном слое и химическое состояние границы за счет изменения кинетики окислительно-восстановительных электрохимических процессов в контактных областях Ag/WO$_x$. Представленные результаты иллюстрируют возможность получения датчиков водорода, функционирующих на новых физических принципах.

ON THE INFLUENCE OF HYDROGEN ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF Ag/WO$_X$/W THIN FILM STRUCTURE WITH THE EFFECT OF RESISTIVE SWITCHING

Thin film structures on the basis of gas sensitive tungsten oxide Ag/WO$_x$/W were created, in which the effect of bipolar resistive switching was observed. Current-voltage characteristics of the structures were studied in the laboratory air and then their changes in the hydrogen supply to the cell to a concentration of 2 % in the air were analyzed. The analysis of the chemical state of the surface layers of the structures was performed by X-ray photoelectron spectroscopy. Morphology and structural states were examined by atomic-force, scanning and transmission electron microscopy and micro-Raman spectroscopy. Severe reaction to the hydrogen was found in the Ag/WO$_x$/W structure subjected to additional heat treatment in air at 200 °C. Annealing of this structure causes the formation of silver nanoparticles with an oxide shell on the surface of tungsten oxide. Formation of nanoparticles causes changing the contact properties and provides efficient access of hydrogen to the contact areas, which revealed an increase in current flow in the low-and high-resistance states of the structure. Comparison of response to hydrogen of WO$_x$/W and Ag/WO$_x$ /W structures has been suggested that hydrogen had a significant effect on the mechanism of formation of conductive silver threads in the oxide layer and the chemical state of the boundary by changing the kinetics of the electrochemical oxidation-reduction processes in the areas of Ag/WO$_x$ contacts. The presented results demonstrate the possibility of hydrogen sensors that operate on new physical principles.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые тонкопленочные структуры являются одним из наиболее перспективных базовых элементов для газовых сенсоров и датчиков [1], в том числе ориентированных на работу в осложненных условиях высоких температур и агрессивных сред, содержащих экологически вредные и взрывоопасные газы [2, 3]. В качестве газочувствительной структуры сенсора в основном используются диоды Шоттки, структуры металл – оксид металла – полупроводник (МОП), диоды на p-n переходе, полевые МОП-транзисторы. Процессы поверхностной хемосорбции детектируемых газов, окислительно-восстановительные реакции с его участием, проникновение реагентов к контактным слоям и в объем функциональных слоев могут вызывать изменение концентрации и типа носителей тока в полупроводнике (изменение проводимости), а также оказывать влияние на высоту потенциальных барьеров в контактных слоях. Характер изменений электрофизических свойств под воздействием детектируемых газов может существенно зависеть от химической природы и структурного состояния выбранных тонкопленочных функциональных материалов, что используется для управления чувствительностью и реализации селективности датчиков при анализе газовых смесей.

При создании датчиков водорода с МОП структурой в качестве оксидного слоя в настоящее время используются различные материалы (WO_3, TiO_2, In_2O_3, CoO_x, ZnO, CeO_2 и др.) [3]. Особый интерес вызывает оксид вольфрама, который обладает целым комплексом уникальных свойств, перспективных к применению в самых различных областях науки и техники. Исследования сенсорных свойств этого тонкопленочного материала в водородосодержащей газовой среде в структуре Pt/WO$_x$/SiC показали [3–5], что поверхность оксидной пленки обладает достаточно высокой каталитической активностью, а электрофизические свойства зависят от структурно-фазового состояния, температуры и концентрации водорода в смеси с воздухом. Наибольшая чувствительность к водороду достигается при температурах более 300 °С, при этом достигается наибольший эффект в изменении энергетического барьера и в сопротивлении пленки. При более низких температурах эффективность регистрации водорода заметно падает.

Представляется важным с практической и научной точек зрения решить задачу о повышении чувствительности тонкопленочных структур на основе оксида вольфрама при регистрации водорода при относительно низких (близких к комнатной) температурах. Для этой цели в представленной работе проведены исследования по изучению вли-

яния водорода на электрофизические свойства структуры металл-WO_x-металл, обладающей свойством биполярных переключений. Исследования механизмов биполярных переключений в WO_x-содержащих структурах показали [6–8], что проводимость этих структур в высокорезистивном (HRS) и низкорезистивном (LRS) состояниях, а также переключение между этими состояниями зависят от ряда факторов, на которые, в принципе, может оказывать влияние химический состав окружающей газовой среды.

В качестве объекта исследования выбрана структура $Ag/WO_x/W$, электрофизические свойства которой во многом определяются электрохимическими процессами окисление/восстановление, а также параметрами энергетического барьера и процессами его регулирования под действием электрического поля в контактной области Ag/WO_x. Предполагалось, что водород способен оказать влияние на механизмы физико-химических процессов, определяющих эффективность резистивных переключений по причине отмеченных выше каталитических и газочувствительных свойств оксида вольфрама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многослойные тонкопленочные структуры $Ag/WO_x/W$ создавались импульсными методами лазерного и ионно-плазменного осаждения на кремниевые пластины, покрытые слоем естественного оксида. Перед осаждением пленок кремниевые подложки промывались в спирте, а затем на эти подложки в вакуумных условиях осаждался тонкий подслой из платины. Затем методом импульсного лазерного осаждения наносилась пленка вольфрама. Эта пленка использовалась как тыловой контакт исследуемой структуры металл-оксид металла-металл. Для получения оксида вольфрама использовался режим реактивного ионно-плазменного осаждения в кислороде при давлении 10 Па. Пленка вольфрама и серебра осаждалась в вакуумных условиях при давлении остаточных газов ~10^{-4} Па. Температура подложки при осаждении поддерживалась близкой к комнатной. Более подробное описание использованных методов осаждения и основных характеристик осаждаемого потока атомов приведено в [5, 9, 10]. В ряде случаев после осаждения серебряной пленки структуры подвергались термической обработке при 200 °C на воздухе в течение 30 мин. Цель такой постобработки заключалась в повышении структурного совершенства осажденных пленок, а также выявлении влияния окружающей среды на электрофизические свойства структуры $Ag/WO_x/W$, как компонента широкодиапазонного (по температуре) датчика водорода.

Полученные структуры исследовались методами атомно-силовой микроскопии (АСМ), обратного резерфордовского рассеяния ионов гелия (ОРРИ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорамановской спектроскопии (МРС). При создании образцов для РФЭС-исследований на конечной стадии обработки на их поверхность осаждалась тонкая пленка золота. Пленка покрывала часть анализируемой поверхности, а фотоэлектронный сигнал от этой пленки использовался для точной калибровки энергетической шкалы РФЭС-спектров, исключая влияние эффектов зарядки исследуемого образца. Электрофизические свойства исследовались по методике [5] на образцах $Ag/WO_x/W$ и WO_x/W. Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) проводились как в режиме одиночных гармонических импульсов напряжения, так и в частотном режиме (1–10^5 Гц), что позволяло выявить структуры в металлоподобном состоянии и структуры с потенциальными барьерами и с медленной перестройкой внутренних электронных состояний. Измерительный стенд располагался в камере из нержавеющей стали, газовая среда которой подвергалась изменению путем напуска водорода в контролируемом количестве. Измерения ВАХ проводились при комнатной температуре образцов на воздухе лабораторной влажности и в смеси воздуха с водородом (2 %). Использовались игольчатые контакты с применением углеродной иглы диаметром 50 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Топография поверхности пленки оксида вольфрама до отжига показана на *рис. 1*. Видно, что пленки имели плотную структуру и достаточно гладкую поверхность. Дополнительная термообработка оксидной пленки не вызывала заметных изменений в ее морфологии. Согласно данным ОРРИ-исследований толщина отдельных слоев в тонкопленочной структуре составляла 10 нм (Ag), 50 нм (WO_x), 20 нм (W), 20 нм (Pt). Усредненный по объему химический состав пленок оксида вольфрама описывался формулой $WO_{3-\delta}$, т.е. при реактивном осаждении формировался триоксид вольфрама с небольшим дефицитом кислорода. РФЭС-исследования показали, что осаждение пленки серебра на слой оксида вольфрама несколько увеличило отклонение от стехиометричности в тонком приповерхностном слое. Результаты РФЭС-исследований поверхности пленки WO_x до и после осаждения пленки серебра, а также после термической постобработки представлены на *рис. 2*. Видно, что линия W4f после осаждения пленки серебра смещалась примерно на 0.7 эВ в сторону меньшей энергии связи, что указывало на увеличение вклада состояний с валентностью W^{+5} и могло быть обусловлено селективным распылением кислорода под бомбардировкой поверхности пленки WO_x высокоэнергетичными атомами и ионами серебра. Термообработка вызывала некоторое уменьшение вклада W^{+5}-состояний, однако субстехиометричность приповерхностного слоя WO_x пленки в целом сохранялась.

Линия $Ag3d_{5/2}$, измеренная сразу после вакуумного осаждения серебряной пленки, имела энергию связи, равную 368.1 эВ, что указывало на формирование достаточно чистой металлической Ag пленки [7, 11]. При этом линия O1s немного сместилась в область меньших энергий связи, а в ее структуре можно было выделить составляющие, характерные для хемосорбированного кислорода с энергией связи 530.4 эВ, и для кислорода в органических поверхностных загрязнениях, осаждающихся на поверхность образца из воздуха (энергия связи ~532 эВ). Последующий нагрев на воздухе вызвал заметные изменения химического состояния поверхностного слоя. Линия Ag3d сместилась на 0.4 эВ в область меньших

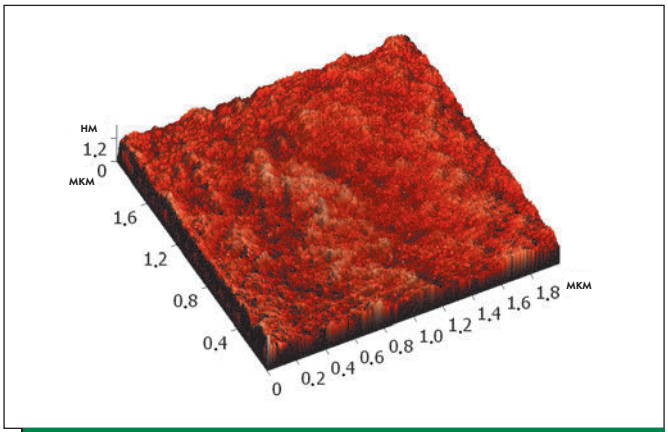


РИСУНОК 1 | АСМ-изображение поверхности пленки WO_x

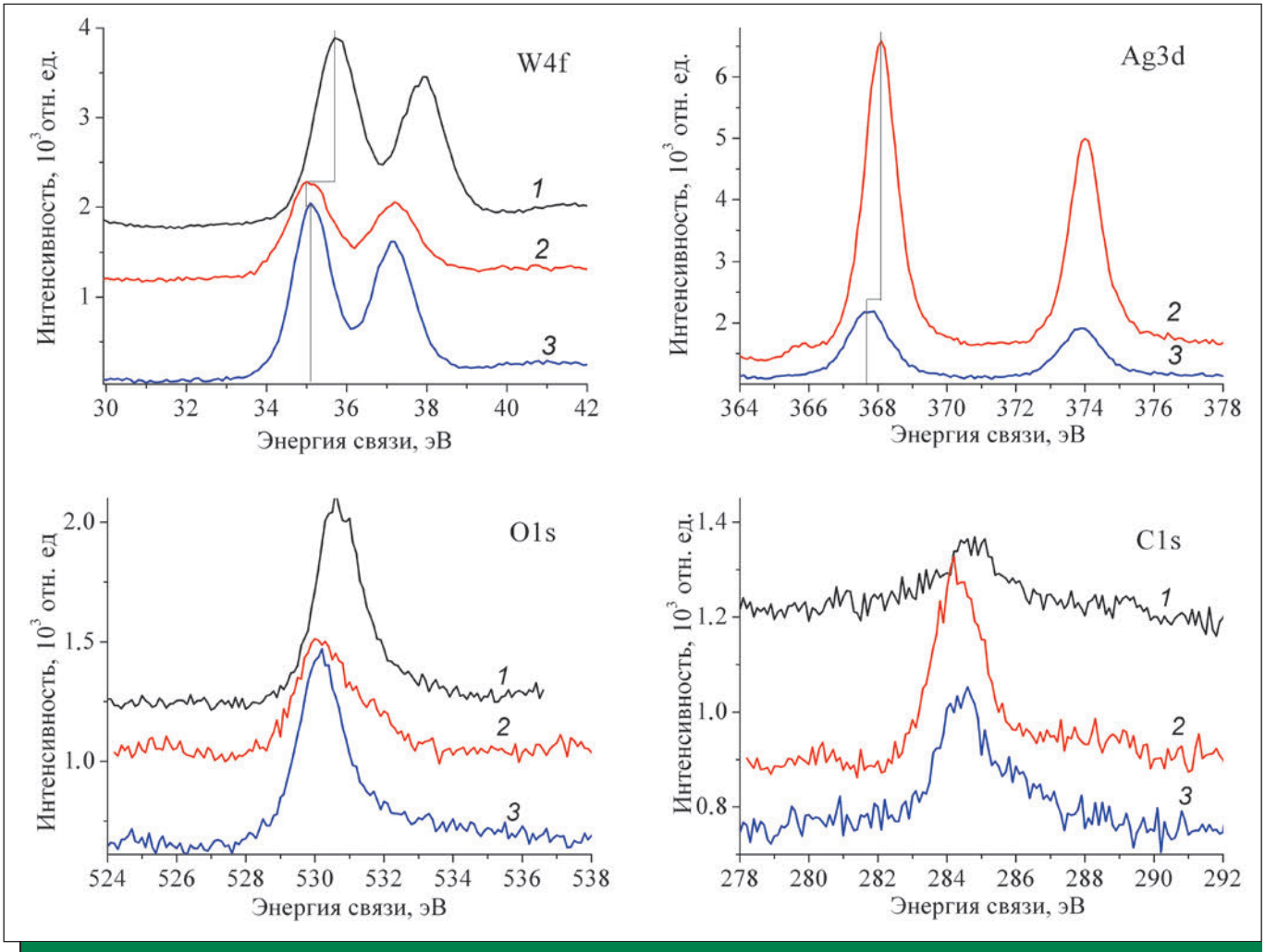


РИСУНОК 2 | РФЭС-спектры отдельных элементов, измеренные на поверхности пленки WO_x (*1*), а также на поверхности структуры Ag/WO_x сразу после осаждения серебряной пленки (*2*) и после нагрева до 200°С этой структуры на воздухе (*3*)

энергий связи и заметно уширилась. Согласно данным [7, 11] эти факты указывают на окисление металлического серебра и образование оксида AgO_x. Аномальный сдвиг РФЭС-линий при окислении серебра связывается с рядом факторов (особенности решеточного потенциала, работа выхода, атомная энергия релаксации), не связанных, как в традиционных случаях формирования оксидов, с характеристикой электроотрицательности. Нагрев вызвал также увеличение интенсивности линии O1s, в которой стали преобладать состояния, характерные для его связи с серебром. Однако качественного окисления с образованием стехиометричного соединения Ag_2O (энергия связи 528.9±0.2 эВ [11]) не протекало в реализованных условиях. Линия O1s обладала энергией связи, равной 530.1 эВ, что могло быть обусловлено вкладом сигналов от оксида вольфрама (530.6 эВ) и карбооксидов серебра Ag_2CO_3 (530.7 эВ). Анализ линии C1s указывал на частичную очистку поверхности серебряной пленки от углеводородных загрязнений, однако C–O-состояния сохранялись на поверхности после термообработки.

Исследования тонкопленочных структур методом МРС показали, что осаждение при комнатной температуре обуславливало формирование аморфной структуры в пленке WO_x. Последующий нагрев до 200 °С не вызывал, по данным КРС-исследований, заметных изменений структуры (*рис. 3*). Согласно данным ряда исследований [12–14], аморфной пленке оксида вольфрама соответствует спектр, в котором выделяются две широкие полосы в диапазоне 100–400 $см^{-1}$ и 600–1000 $см^{-1}$. На второй полосе часто выделяются две составляющие: широкая полоса с максимумом интенсивности вблизи 770–780 $см^{-1}$ и более узкая полоса с максимумом вблизи 950 $см^{-1}$. Первая из них обусловлена колебаниями атомов кислорода ν(O–W–O) в достаточно длинной (характерной для совершенной кристаллической структуры) цепочке атомных, а вторая – колебаниям кислорода ν(W=O) в двойной обрывающейся связи. На *рис. 3* видно, что нанесение пленки серебра с последующим нагревом вызвало некоторые изменения в структуре пленки оксида вольфрама. В КРС-спектре структуры Ag/WO_x линия ν(W=O) оказалась более интенсивной, чем в спектре чистого оксида вольфрама. При этом линия ν(W=O) имела меньший рамановский сдвиг (~937 $см^{-1}$) и меньшую ширину, чем аналогичная линия в спектре WO_x (сдвиг ~958 $см^{-1}$).

Одна из возможных причин различия в параметрах ν(W=O) линии в спектрах Ag/WO_x и WO_x заключалась в том, что пленка серебра оказывала влияние на структурную перестройку пленки оксида вольфрама в тонком поверхностном слое при отжиге. Если учесть, что колебания W=O часто связывают с нанокристаллическим характером структуры оксида вольфрама, то повышенная концентрация оборванных связей W=O указывала на увеличение отношения «поверхность/объем» в нанокристаллической структуре оксида. Повышенная дефектность структуры оксида вольфрама

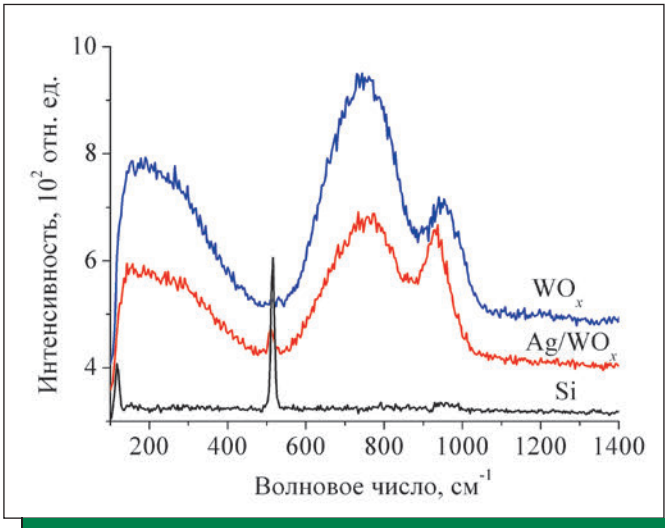


РИСУНОК 3 | Микрорамановские спектры, измеренные на кремниевой подложке до и после осаждения пленок WO_x и Ag/ WO_x с последующим нагревом до 200 °C на воздухе

на границе с серебром Ag/WO_x могла оказывать важное влияние на формирование поверхностных состояний в контактной области и, как следствие, изменять электрофизические свойства структуры.

Другая причина может быть связана с влиянием серебра на химические процессы, протекающие на поверхности оксида вольфрама с участием молекул воды в случае нагрева образца на воздухе. Так, в [15] установлено, что пленки оксида вольфрама, полученные вакуумным осаждением, могут вступать в реакцию с воздухом даже при нагреве в диапазоне 100–200 °C. При этом обнаружено формирование гидрата $WO_3 \cdot 1/3H_2O$, который имел орторомбическую структуру. Для удаления воды из объема пленки требовался нагрев образца выше 200 °C. Следует отметить, что исходная пленка оксида вольфрама в [15] осаждалась при температуре 300 °C и имела «аморфную» структуру, которая реально образовывалась из упаковки очень маленьких кристаллов WO_3 с моноклинной структурой. Исследования [12, 13] показали, что гидрирование и обратный ему процесс оказывают заметное влияние на форму линии вблизи 950 $см^{-1}$, обусловленную ν(W=O) колебаниями. Дегидратация при пониженных температурах, не вызывающих кристаллизацию оксидной пленки, может вызывать смещение линии от ν(W=O) колебаний в область больших частот и ее уширение. Дело в том, что удаление воды вызывает разрушение сети химических связей с участием атомов водорода. Из-за слабой подвижности атомов пленки эти связи практически не восстанавливаются, и в структуре накапливается статический беспорядок. Осаждение серебра могло тормозить процесс выведения воды из контактной области Ag/WO_x на стадии отжига и, как следствие, увеличивало концентрацию гидрата в ней. Этот процесс также мог оказывать влияние на формирование и концентрацию поверхностных состояний в контактной области.

Следует отметить, что при КРС-исследованиях явно не обнаружены сигналы от оксидов серебра. Согласно [16] рамановский спектр Ag_2O описывается сильно уширенной линией вблизи 490 $см^{-1}$. *Рис. 3* показывает, что в этой же области возникал сигнал от кремниевой подложки, что затрудняло выделение сигнала от Ag_2O. Рамановские спектры другого оксида серебра AgO имеют набор достаточно узких линий в диапазоне 350–490 $см^{-1}$. На *рис. 3* такие линии отсутствовали. С учетом данных фактов, а также с учетом небольшой (относительно WO_x) толщины пленки серебра отсутствие КРС-сигналов от Ag-содержащей пленки на *рис. 3* представлялось вполне обоснованным.

РФЭС-исследования структуры Ag/WO_x указывали на возможность коалесценции серебра на поверхности оксида вольфрама после термообработки этой структуры. Действительно, сигнал от серебра заметно уменьшился, а сигнал от вольфрама наоборот вырос, что могло быть обусловлено уменьшением относительной площади серебряной пленки на поверхности оксида вольфрама (утонение пленки Ag при 200 °C представляется маловероятным). Данные предположения подтвердились при СЭМ-исследовании структуры Ag/WO_x до и после отжига. На *рис. 4а* видно, что после осаждения на оксид вольфрама серебряная пленка однородно покрывала поверхность оксида и имела гладкую поверхность. Отдельные шарообразные частицы субмикронных размеров состояли из вольфрама и осаждались при получении вольфрамовой пленки методом импульсного лазерного осаждения. Нагрев вызвал образование наночастиц сферической формы, размеры которых составляли 30–100 нм (*рис. 4б*). При этом площадь поверхности образца, покрытая наночастицами, оказалась существенно меньше, чем чистая поверхность оксида вольфрама.

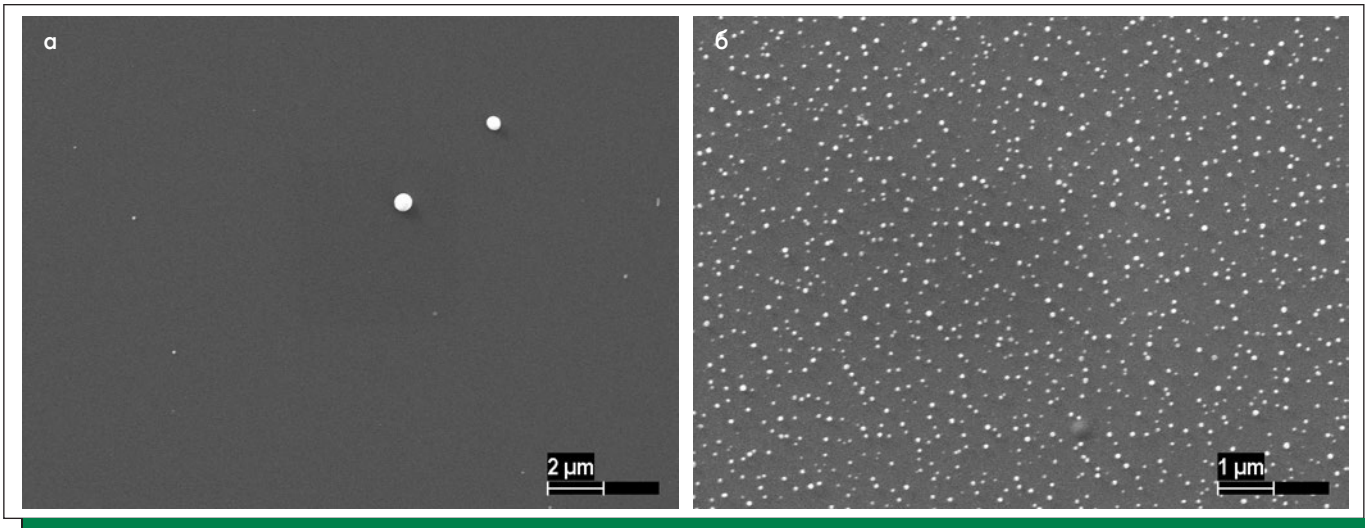


РИСУНОК 4 | Электронная микрофотография поверхности структуры Ag/WO_x до (а) и после (б) отжига при 200 °C на воздухе

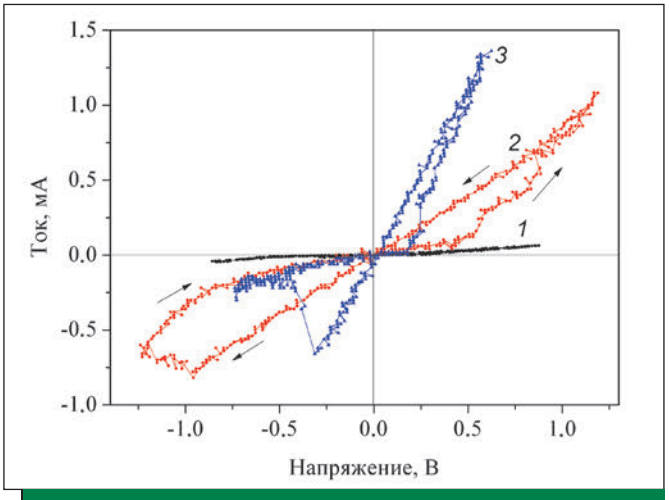


РИСУНОК 5 | ВАХ структур WO_x/W до отжига (*кривая 1*) и Ag/WO_x/W до (*кривая 2*) и после отжига (*кривая 3*), измеренные после формирования состояния с резистивными переключениями. Стрелки указывают направление изменения напряжения при регистрации соответствующих ветвей ВАХ

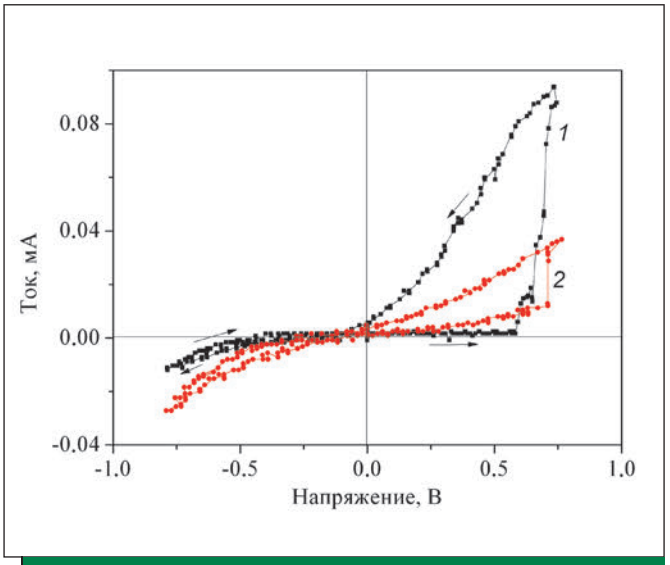


РИСУНОК 6 | Характерные ВАХ отожженной структуры WO_x/W на воздухе (*1*) и в 2 % смеси воздуха с водородом (*2*)

Следует отметить, что размер большей части наночастиц, сформировавшихся после отжига, существенно превосходил глубину выхода фотоэлектронов при РФЭС-анализе структуры Ag/WO_x, которая не превышает ~10 nm. Поэтому нельзя исключить того факта, что окисление серебра захватывало лишь оболочку наночастицы, а центральная часть этой частицы сохранялась в металлическом состоянии.

Несмотря на невысокую плотность наночастиц на поверхности оксида вольфрама, они оказывали существенное влияние на токопрохождение. На *рис. 5* представлены ВАХ для структур на основе оксида вольфрама, измеренные на воздухе. Видно, что исходный оксид вольфрама обладал высоким сопротивлением, которое не изменялось при варьировании напряжения. Осаждение пленки серебра обеспечило формирование структуры, проявляющей биполярный эффект резистивных переключений. Переключение (SET) из состояния с высоким сопротивлением (HRS) в состояние с низким сопротивлением (LRS) происходило при напряжении ~0.5В, а обратно (переключение RESET) из состояния LRS в HRS при -0.9 В. При этом сопротивление образца изменялось примерно в 6 раз. Отжиг структуры Ag/WO_x/W вызвал заметные изменения ВАХ, которые проявились в снижении напряжений переходов до 0.2 В и -0.64 В и усилении эффекта изменения сопротивления при переключении до 10 раз. При этом в состоянии LRS зависимости ВАХ для Ag-содержащих структур были практически линейными и симметричными, т.е. металлоподобными. Согласно анализу [17] один из возможных механизмов формирования LRS состояния в структурах с серебряным электродом заключается в быстром дрейфе ионов серебра в объем слоя, обладающего ионной проводимостью, и формировании серебряных нитей. Через такие нити обеспечивается токопрохождение от склонного к окислению анода (Ag) к химически более инертному катоду (W). Ионы серебра могут образовываться в результате электрохимической реакции на границе Ag/WO_x при подаче положительного напряжения к аноду. При изменении полярности происходит электрохимическое растворение серебряных нитей и переход в HRS-состояние.

Исследования ВАХ в водородосодержащей атмосфере показали, что структура Ag/WO_x/W, подвергнутая отжигу, наиболее выраженно и стабильно изменяла свои электрофизические свойства под воздействием водорода. С учетом того, что отжиг мог изменять газосенсорные свойства самого оксида вольфрама, проведены исследования реакции на водород структуры WO_x/W после отжига при 200 °С. Отжиг позволил получить структуру с выраженными резистивными переключениями, однако ее реакция на водород существенно отличалась от реакции отожженной структуры Ag/WO_x/W.

Результаты измерения ВАХ на воздухе и его смеси с водородом для отожженной структуры WO_x/W представлены на *рис. 6*. Видно, что выраженный переход в LRS-состояние протекал на положительной ветви при напряжении 0.6 В. При переключении сопротивления из HRS в LRS-состояние ток возрастал примерно в 6 раз, но оставался существенно ниже, чем в Ag-содержащих структурах. Диодный характер ВАХ указывал на доминирующее влияние барьерных эффектов на механизм переключения сопротивления под влиянием электрического поля. При этом барьер на контакте с иглой оказывал более существенное влияние на эффект переключений, чем барьер на интерфейсе с металлическим вольфрамом. Напуск водорода вызвал некоторое увеличение токопрохождения в HRS-состоянии и уменьшил токи в LRS-состоянии на прямой ветви. Характер изменения ВАХ указывал на то, что барьерные эффекты на внешней (в контакте с иглой) и внутренней поверхностях пленки WO_x примерно выравнивались, так как ВАХ становилась более симметричной.

Согласно результатам исследований [8], состояние поверхности WO_x пленки существенно влияет на характеристики энергетического барьера независимо от природы материала электрода. Высокая дефектность структуры приповерхностного слоя оксида вольфрама способствует образованию поверхностных состояний с высокой плотностью, которые могут захватывать электроны и ионы, создавая высокий энергетический барьер. В случае очень высокой плотности состояний роль барьера нивелируется из-за больших токов утечки. Учитывая относительно высокую каталитическую активность поверхности WO_x, можно предположить, что состояние этой поверхности способно претерпевать определенные изменения под воздействием водорода. Согласно [3] можно выделить несколько механизмов влияния водорода. Это восстановление WO_x в результате взаимодействия с адсорбированным водородом по реакции $2yH_{adsorb} + WO_x \rightarrow WO_{x-y}yH_2O$.

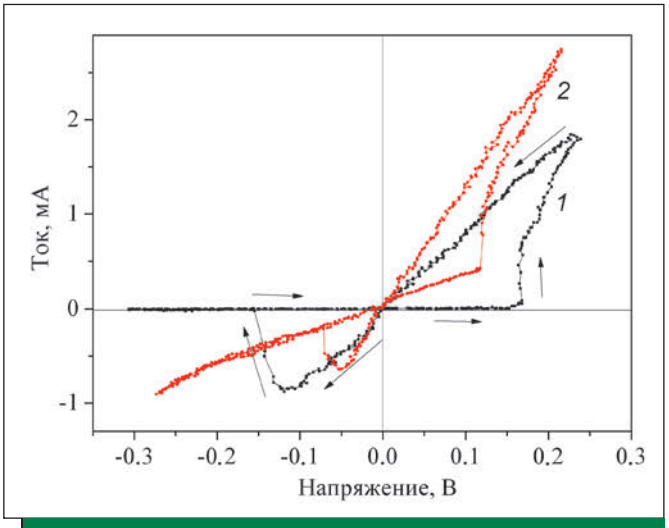


РИСУНОК 7 | Характерные ВАХ отожженной структуры Ag/WO_x/W на воздухе (*1*) и в 2 % смеси воздуха с водородом (*2*)

Возможно также взаимодействие водорода с ионами кислорода, адсорбированными на поверхности оксида. В результате образуется молекула воды и освобождается электрон, который оказывает влияние на проводимость поверхностного слоя.

Такие многофакторные изменения могут иметь разнонаправленное влияние на токопрохождение в структуре WO_x/W с графитовым электродом. Так, эффективное восстановление вольфрама и образование виртуального вольфрамового электрода может оказывать негативное влияние на эффект резистивных переключений. В [18] структура W-зонд/WO_x/Pt деградировала после нескольких переключений, а причина осталась невыясненной. Взаимодействие водорода и кислорода может тормозить миграцию ионов кислорода в приповерхностном слое, а этот процесс во многом определяет зарождение каналов эффективного токопрохождения по вакансиям в оксиде вольфрама в LRS-состоянии [19]. С другой стороны, проникновение водорода в оксид вольфрама может вызывать образование соединения H_zWO_3, которое при $z \geqslant 3$ обладает металлоподобной проводимостью [20]. В этом соединении образуются состояния W^{+5}. Электрон возвращается к иону W^{+6}, а соответствующий атом кислорода получает электрон от водорода и удерживает при себе протон. Такая конфигурация образуется в пределах элементарной ячейки, которая искажается в результате удаления друг от друга ионов W^{+5} и W^{+6}. Электрон с d-оболочки W^{+5} может перейти в зону проводимости, увеличив концентрацию квазисвободных электронов. По такому механизму может сформироваться иной канал эффективного токопрохождения через оксид вольфрама между электродами.

Результаты измерения ВАХ на воздухе и его смеси с водородом для отожженной структуры Ag/WO_x/W представлены на *рис. 7*. Основные отличия в реакции на водород этой структуры от структуры WO_x/W заключались в увеличении токопрохождения в состоянии LRS и уменьшении величины напряжений переходов SET и RESET. С учетом результатов структурных исследований следовало предположить, что ток в отожженной структуре Ag/WO_x/W проходил через контакты нанометровых размеров, образующихся при надавливании игольчатого контакта на окисленные наночастицы серебра. Если на контакте с иглой тонкий слой AgO_x мог проламываться шероховатостями поверхности иглы, то ток должен был проходить через многослойную структуру Ag/AgO_x/WO_x/W. Между поверхностью игольчатого контакта и поверхностью WO_x мог формироваться тонкий зазор, обеспечивающий возможность подхода газа к контактной поверхности AgO_x/WO_x. Следует отметить, что атомы водорода, образующиеся на каталитически активной поверхности, могут эффективно мигрировать на большие расстояния от места диссоциации молекулы водорода.

Измерения ВАХ для структуры Ag/WO_x/W до отжига показали, что серебряный контакт обуславливал эффективное токопрохождение, вероятно, по серебряным нитям в оксиде вольфрама в LRS-состоянии. Однако сплошной слой серебра предотвращал проникновение водорода к контактной области Ag/WO_x, поэтому электрофизические свойства этой структуры до отжига не зависели от состава газовой среды.

В случае формирования наноконтактов в образцах Ag/WO_x/W водород мог оказывать влияние на электронную структуру и химический состав контактной области, а следовательно, величину тока в LRS- и HRS-состояниях. Металлизация поверхности пленки WO_x в результате окислительно-восстановительной реакции с водородом могла изменить химический состав слоев многослойной пленки и обусловить формирование в локальных областях структуры Ag/AgO_x/W/WO_x/W. В структуре типа Ag/AgO_x/W, согласно данным [7], токопрохождение определяется свойствами оксида серебра и формированием в нем серебряных токопроводящих нитей. В LRS-состоянии количество этих нитей может существенно увеличиваться по сравнению с HRS-состоянием. Взаимодействие с водородом, вероятно, способствовало повышению эффективности окислительно-восстановительной реакции в тонком слое оксида серебра и стимулировало процесс формирования проводящих металлических нитей в нем. Соединение токопроводящих нитей в оксиде серебра с такими же нитями в оксиде вольфрама обеспечивало более эффективное токопрохождение через многослойную структуру Ag/AgO_x/W/WO_x/W в водородосодержащей газовой среде по сравнению с токопрохождением на воздухе в исходной структуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование комплекса импульсных методов лазерного и ионно-плазменного осаждения позволило получить тонкопленочные структуры Ag/WO_x/W, проявляющие эффект резистивных переключений. Для формирования структуры, изменяющей электрофизические свойства под влиянием водорода, требовалось проведение дополнительной термической постобработки, которая изменяла морфологию и химическое состояние серебряной пленки. Отжиг на воздухе обеспечивал формирование наноконтактов, состоящих из серебра и оксидов серебра. В результате образования наноразмерных контактов обеспечивался подход водорода к контактной области Ag/AgO_x/WO_x и изменение электронного и химического состояния этой контактной области. Изменение кинетики окислительно-восстановительных процессов на границе пленок, а также металлизация поверхности WO_x обеспечивали существенное повышение токов в LRS- и HRS-состояниях структуры Ag/WO_x/W при напуске водорода. Металлоподобный характер ВАХ указывал на токопрохождение по металлическим нитям, количество которых изменялось при переключениях. Наиболее выраженно увеличивались токи в HRS-состоянии на прямой и обратной ветвях ВАХ. При этом заметно уменьшалась величина напряжения переключения из HRS- в LRS-состояние.

Сформированные тонкопленочные структуры с эффектом резистивных переключений на основе оксида вольфрама проявляли реакцию на водород при комнатной температу-

ре подложки после выдержки при повышенной температуре на воздухе. Таким образом, может быть существенно понижена нижняя граница регистрации водорода тонкопленочными датчиками на основе WO_x, так как традиционные резистивные структуры или структуры на полевом эффекте с газочувствительным элементом WO_x применимы в основном для регистрации водорода при более высоких температурах.

Работа поддержана РФФИ (грант № 11-08-12019-офи-м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U. // Hydrogen sensors – A review. Sensors and Actuators B. 2011. V. 157. P. 329–352.
2. Soo M.T., Cheong K.Y., Noor A.F.M. // Advances of SiC-based MOS capacitor hydrogen sensors for harsh environment applications. Sensors and Actuators B. 2010. V. 151. P. 39–55.
3. Trinchi A., Kandasamy S., Wlodarski W. // High temperature field effect hydrogen and hydrocarbon gas sensors based on SiC MOS devices. Sensors and Actuators B. 2008. V. 133. P. 705–716.
4. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Зуев В.В., Гнедовец А.Г., Алымов М.И. // Функциональные микро- и наноструктурированные слои на основе оксида вольфрама для высокотемпературных детекторов водорода на платформе Pt-оксид-SiC59. Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 5–6. С. 32–37.
5. Фоминский В.Ю., Григорьев С.Н., Романов Р.И., Зуев В.В., Григорьев В.В. // Свойства тонких пленок оксида вольфрама, формируемых методами ионно-плазменного и лазерного осаждения для детектора водорода на основе структуры MOSiC. Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. Вып. 3. С. 416–424.
6. Jang B.U., Inamdar A.I., Kim J., Jung W., Im H., Kim H., Hong J.P. // Effects of oxygen stoichiometry on resistive switching properties in amorphous tungsten oxide films. Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 5451–5454.
7. Dong C.Y., Shang D.S., Shi L., Sun J.R., Shen B.G., Zhuge F., Li R.W., Chen W. // Roles of silver oxide in the bipolar resistance switching devices with silver electrode. Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 072107.
8. Shang D.S., Shi L., Sun J.R., Shen B.G., Zhuge F., Li R.W., Zhao Y.G. // Improvement of reproducible resistance switching in polycrystalline tungsten oxide films by *in situ* oxygen annealing. Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 072103.
9. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Гнедовец А.Г., Зуев В.В., Демин М.В. // Влияние энергетических параметров осаждаемого лазерно-инициированного потока атомов платины на характеристики тонкопленочной структуры Pt/*n*-6H-SiC. Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 4. С. 556–563.
10. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Неволин В.Н., Гнедовец А.Г. // Особенности формирования тонкопленочных слоев металлооксида в газо-сенсорной структуре Pt/WO_x/SiC методом импульсного лазерного осаждения. Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 5–12.
11. Tjeng L.H., Meinders M.B.J., van Elp J., Ghijsen J., Sawatzky G.A., Johnson R.L. // Electronic structure of Ag_2O. Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 3190–3199.
12. Cazzanelli E., Papalino L., Pennisi A., Simone F. // Spatial variation of structural order in sputtered WO_3 films. Electrochimica Acta. 2001. V. 46. P. 1937–1944.
13. Cremonesi A., Djaoued Y., Bersani D., Lottici P.P. // Micro-Raman spectroscopy on polyethylene-glycol assisted sol–gel meso and macroporous WO_3 thin films for electrochromic applications. Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 4128–4132.
14. Фоминский В.Ю., Романов Р.И., Кошманов В.Е. // Получение наноструктурированных пленок триоксида вольфрама для детектора водорода на платформе MOSiC. Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2. № 2. С. 166–170.
15. Al Mohammad A., Gillet M. // Phase transformations in WO_3 thin films during annealing. Thin Solid Films. 2002. V. 408. P. 302–309.
16. Waterhouse G.I.N., Bowmaker G.A., Metson J.B. // Oxidation of a polycrystalline foil by reaction with ozone. Applied Surface Science. 2001. V. 183. P. 191–204.
17. Li Ying-Tao, Long Shi-Bing, Liu Qi, Lü Hang-Bing, Liu Su, Liu Ming // An overview of resistive random access memory devices. Chinese Sci. Bull. 2011. V. 56. № 28–29. P. 3072–3078.
18. Li Ying-Tao, Long Shi-Bing, Lü Hang-Bing, Liu Qi, Wang Qin, Wang Yan, Zhang Sen, Lian Wen-Tai, Liu Su, Liu Ming // Investigation of resistive switching behaviours in WO_3-based RRAM devices. Chin. Phys. B. 2011. V. 20. № 1. P. 017305.
19. Kuyyadi P. Biju, Xinjun Liu, Seonghyun Kim, Manzar Siddik, Jungho Shin, Joonmyoung Lee, Hyunsang Hwang // Bipolar resistance switching in the Pt/WO_x/W nonvolatile memory devices. Current Applied Physics. 2011. V. 11. P. e62–e65.
20. Crandall R.S., Faughnan B.W. // Electronic transport in amorphous H_zWO_3. Phys. Rev. Lett. 1979. V. 39. № 4. P. 232–235.

УДК 535.71

Электронное строение и адсорбционная способность легированных металлических кластеров

Н.Н. Колченко[1], Н.А. Чернышев[2]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4
[2] Московский физико-технический институт (Государственный университет), факультет молекулярной и биологической физики, 141700, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9
E-mail: nkolchenko@mail.ru

Поступила в редакцию: 18.12.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Методами компьютерного моделирования в приближении функционала электронной плотности (ФЭП) исследовано электронное строение биметаллических нанокластеров X12Y (X = Pt, Cu; Y = Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ni, Pt, Ti). Установленные корреляции энергии адсорбции CO с химической природой примесных атомов, структурой кластеров и локальным строением центров адсорбции демонстрируют возможность направленного изменения физико-химических свойств биметаллических наночастиц.

ELECTRONIC STRUCTURE AND ADSORPTION PROPERTY OF DOPED METAL CLUSTERS

Density functional theory calculations have been conducted to explore the electronic structure of bimetallic nanoclusters X12Y (X = Pt, Cu; Y = Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ni, Pt, Ti). The calculated results demonstrate that the properties of metal clusters can be tuned by dopant atoms.

ВВЕДЕНИЕ

Управление физико-химическими свойствами материалов – приоритетная цель всех исследований в современной нанотехнологии. В полной мере это относится и к области гетерогенного катализа. Металлические наночастицы (кластеры) с размерами порядка 1–10 нм проявляют необычайно высокую эффективность как катализаторы широкого круга реакций, причем их активность обусловлена не только (и не столько) высоким отношением поверхность/объем, сколько качественно новыми особенностями электронного строения, характерными для наномасштабных частиц [1–3]. Именно эти особенности определяют взаимодействие реагентов с катализатором, состояние и подвижность адсорбированных частиц и в конечном счете эффективность металлических наносистем в гетерогенном катализе. Один из самых эффективных способов изменения свойств металлов – варьирование компонентного состава, т.е. создание сплавов, легирование и т.п. При переходе к наномасштабам введение «примеси» также способно обеспечить радикальные изменения характеристик биметаллических частиц, более того, специфические свойства кластеров позволяют рассчитывать на создание гетерогенных структур, реализация которых в макроскопических образцах затруднительна.

Элементарные процессы каталитических реакций происходят на пространственных масштабах, сопоставимых с размерами молекул реагентов, и их кинетика определяется локальными характеристиками поверхности. При этом эффективность катализатора часто зависит от наличия достаточно близко расположенных (на расстояниях порядка длины миграционного скачка адсорбата) «активных центров» с существенно различным электронным строением (примером может быть реакция окисления CO на нанесенных на поверхность оксидов наночастицах золота).

Таким образом, при исследовании новых катализаторов на основе биметаллических нанокластеров востребована информация о корреляциях пространственно-энергетического распределения электронов с химическим составом и атомной структурой и, в частности:

– как химическая природа примесного атома и его положение влияют на электронное строение наночастицы.
– в какой степени это влияние пространственно локализовано.

В настоящей работе рассмотрено электронное строение и адсорбционные свойства металлических кластеров M13, в которых один из атомов замещен атомом другого металла.

Структура исходного гомогенного кластера – икосаэдр, что соответствует глобальному минимуму энергии для ряда изомеров M13 (M – переходный металл). В зависимости от положения примесного атома такая система может моделировать свойства биметаллических нанокластеров как со структурой ядро-оболочка, так и «Янус-типа».

МЕТОД РАСЧЕТА

Численные расчеты проводились в приближении функционала электронной плотности с использованием пакета OpenMX, версия 3.5. Тип базиса – численные атомноцентрированные орбитали [4,5], размер базиса – удвоенный минимальный набор с включением поляризационных орбиталей. Псевдопотенциалы, сгенерированные по схеме [6], соответствовали валентным состояниям Pt – $(5p)^6(5d)^9(6s)^1$, Cu – $(3d)^{10}(4s)^1$, Al – $(3s)^2(3p)^1$, Ti – $(3s)^2(3p)^6(3d)^2(4s)^2$, Ni – $(3p)^6(3d)^8(4s)^2$, Ag – $(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1$, Au – $(5p)^6(5d)^{10}(6s)^1$, Bi – $(5d)^{10}(6s)^2(6p)^3$.

Обменно-корреляционный функционал PBE-типа [7] использовался в приближении GGA без учета спин-поляризации. Начальное приближение геометрии системы определялось методами классической молекулярной динамики с заключительной квантово-химической оптимизацией равновесной структуры. При моделировании взаимодействия CO с нанокластером положение адсорбированных частиц ограничивалось одинаковой для всех расчетов вершинной (top) позицией. Проблема определения «оптимального» положения и абсолютного значения энергии адсорбции молекулы CO на переходных металлах в приближении ФЭП хорошо известна (CO/Pt adsorption puzzle) [8]. В настоящей работе эта трудность не проявляется, поскольку тенденция изменения

энергии комплексов CO-кластер не меняется при сохранении типа позиции адсорбата.

При сравнительном анализе кластеров с близкой симметрией атомную структуру удобно характеризовать функцией локального (относительно выбранного j-го атома кластера) распределения длины связей (LBLD):

$$g^i(r) = \sum_i \frac{\exp(-(r-\Delta R_{ij})^2/\sigma^2)}{4\pi r^2 \sigma}, \quad (1)$$

здесь ΔR_{ij} – расстояние между атомами i и j кластера, σ – параметр сглаживания.

Локальное электронное строение в данном случае естественно анализировать с помощью:

$$\rho^j(E) = \sum_i \left\langle c \middle| \phi_i^j \right\rangle \left\langle \phi_i^j \middle| c \right\rangle \delta(E - E_c), \sum_{i,j} \left| \phi_i^j \right\rangle \left\langle \phi_i^j \right| = I, \quad (2)$$

спроектированной на набор атомных (базисных) орбиталей j-го атома ϕ_j^i плотности состояний $|c\rangle$ кластера (PDOS).

Корреляция энергии адсорбции ряда простых газов (O_2, N_2, CO) на поверхности переходных металлов с их электронным строением может быть определена в рамках упрощенной теории хемосорбции Ньюнса–Андерсона, известной как модель центра d-зоны (или резонансная модель хемосорбции) [9]. В этом подходе энергетическое распределение d-электронов металла $\rho_d(E)$ характеризуется единственным параметром – первым моментом распределения локальной плотности состояний E_d:

$$E_d = \frac{\int E\rho_d(E)dE}{\int \rho_d(E)dE}, \quad (3)$$

что позволяет легко оценить корреляцию изменения энергии взаимодействия E_a – орбитали адсорбата с металлом с вариацией положения «уровня» E_d:

$$\delta E_{hyb} = -((1-n_a)n_d + (1-n_d)n_a)\frac{V_{ad}^2}{(E_a - E_d)^2}\delta E_d \ . \quad (4)$$

Здесь $n_{d(a)}$ – заполнение d-зоны (орбитали адсорбата $|E_a\rangle$), для $2\pi^*$ орбитали молекулы CO и переходных металлов конца периода $n_a \approx 0$, $n_d \approx 1$, V_{ad} – матричный элемент взаимодействия $|E_a\rangle$ и $|E_d\rangle$-состояний. (Применимость такой модели к хемосорбции молекул требует, чтобы внутримолекулярная энергия связи была много больше теплоты адсорбции. Заметим также, что энергия $|E_a\rangle$-состояния, вообще говоря, перенормирована за счет взаимодействия с широкой зоной sp-электронов металла.)

Такая модель легко обобщается на случай нескольких $|E_a^j\rangle$- или $|E_d^i\rangle$-состояний, различающихся, например, по симметрии [10] или отражающих особенности sp-зоны:

$$\delta E_{hyb} = -\sum_{ij}((1-n_a^j)n_d^i + (1-n_d^i)n_a^j)\frac{V_{a^i d^i}^2}{(E_a^j - E_d^i)^2}\delta E_d^i \ . \quad (5)$$

Численные расчеты энергии адсорбции CO на нанокластерах M13 (M-металл) проводились по хорошо известной процедуре:

$$E_{ads} = U_{tot}(M13@CO) - (U_{tot}(M13) + U_{tot}(CO)), \quad (6)$$

где $U_{tot}(M13@CO)$, $U_{tot}(M13)$, $U_{tot}(CO)$ – полная энергия оптимизированных по геометрии систем (кластер+адсорбат), кластер, адсорбат.

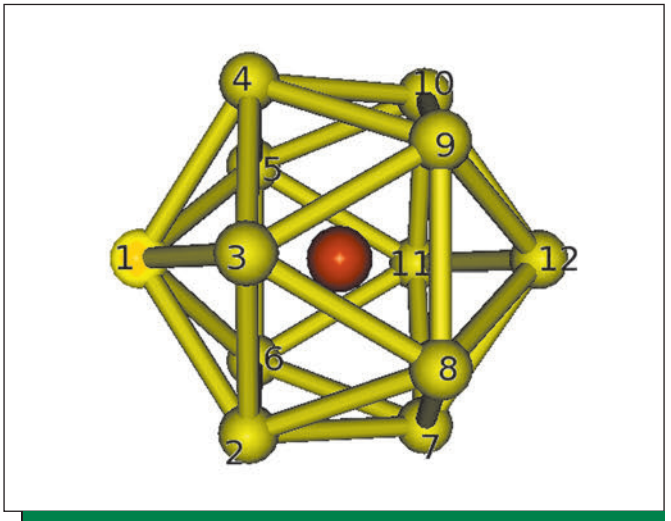


РИСУНОК 1 | Икосаэдрический кластер M13. Показана маркировка атомных мест кластера: 1 соответствует атому примеси; 2–6 – ближайшим к примеси атомам; 7–11 – следующим соседям; 12 – максимально удаленному от примеси атому

Мы не проводили коррекции ошибки, вносимой суперпозицией базисных наборов, что, конечно, отражается на абсолютных значениях рассчитанных энергий адсорбции (BSSE – basis set superposition error – приводит, как правило, к переоценке энергии связи). Однако вносимая погрешность примерно одинакова для всех рассмотренных нами систем и не меняет основных тенденций в изменениях электронного строения, связанных с влиянием примесного атома.

Маркировка атомных мест в кластере, используемая в тексте, приведена на *рис. 1.*

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ КЛАСТЕРОВ PT12X-C (X = Al, Ag, Au, Bi, Cu, Ni, Pt, Ti)

Структуры типа «ядро-оболочка» рассматриваются как одно из наиболее обещающих направлений в поиске новых катализаторов на основе биметаллических нанокластеров. Тринадцатиатомный икосаэдрический кластер с замещенным центральным атомом позволяет в определенной мере моделировать некоторые свойства таких структур, в частности, определить влияние типа атома примеси («ядра») на ЭС кластера и адсорбционную способность «оболочки».

Результаты расчетов приведены на *рис. 2* и в *табл. 1.*

Симметрия икосаэдра не меняется при замещении центрального атома, и изменение геометрии сводится в данном случае к масштабированию исходной структуры (*рис. 2в*).

Перераспределение электронной плотности изменяет локальную плотность состояний d-электронов «периферийных» атомов платины (*рис. 2а*), энергия адсорбции CO при этом отчетливо коррелирует с положением центра d-зоны (*рис. 2б*). Отметим, что геометрические параметры (длины связей) комплекса атом Pt@CO остаются практически неизменными и составляют 1.87–1.88 А для связи Pt-C, 1.205–1.206 А для связи C-O адсорбированной молекулы (1.17(1.13) А – для CO в газовой фазе, в скобках – экспериментальное значение), в то время как масштаб релаксации атомной структуры оболочки кластера при адсорбции CO заметен и существенно зависит от типа атома примеси. Рассмотрение процесса последовательной адсорбции (в т.ч. эффектов, связанных с взаимным влиянием молекул адсорбата) выходит за рамки настоящей работы.

ТАБЛИЦА 1 | Некоторые параметры системы Pt12X-c@CO (X = Ag, Al, Au, Bi, Cu, Ni, Pt, Ti). E_{ads} – энергия адсорбции CO; E_d – положение центра d-зоны относительно уровня Ферми; n_d – заселенность d-зоны; Δq – изменение заряда в окрестности центрального атома; R_{ct} – длина связи между атомами Pt(c)-Pt(t) для системы Pt12X-c; R_{ct}^{CO} – то же для кластера с адсорбированной молекулой CO

	Pt	Au	Bi	Ag	Ni	Cu	Ti	Al
E_{ads}(эВ)	2.46	2.46	2.44	2.37	2.36	2.31	2.30	2.26
E_d(эВ)	1.64	1.60	1.55	1.63	1.79	1.82	1.75	1.87
n_d	0.93	0.93	0.91	0.93	0.93	0.93	0.91	0.92
Δq	0.10	–0.14	1.33	0.05	0.02	0.73	0.51	1.73
R_{ct}	2.71	2.70	2.77	2.77	2.62	2.62	2.67	2.77
R_{ct}^{CO}	2.67	2.71	2.79	2.73	2.71	2.71	3.05	2.85

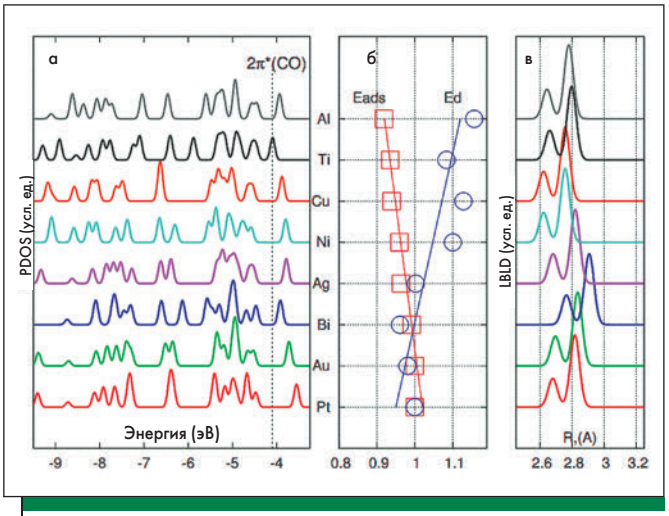


РИСУНОК 2 | Влияние химической природы примесного атома X на свойства нанокластера Pt12X-c: (а) – локальная плотность состояний. Вертикальная линия показывает положение незаполненного 2π* состояния молекулы CO; (б) – корреляция энергии адсорбции и положения центра d-зоны. Значения нормированы на соответсвующие величины для кластера Pt12Pt-c; (в) – локальное распределение длин связей. На (а) и (в) кривые смещены по оси ординат

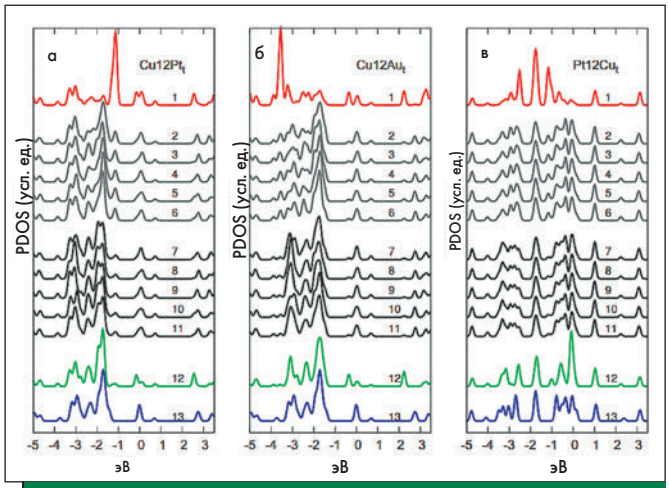


РИСУНОК 3 | Спроектированная плотность состояний (PDOS) кластеров Cu12Pt-t, Cu12Au-t, Pt12Cu-t. *Кривая 1* соответствует атому примеси; *2–6* – ближайшим к примеси атомам; *7–11* – следующим соседям; *12* – максимально удаленному от примеси атому; *13* – атому на поверхности гомогенного кластера (для сравнения). Энергия Ферми соответствует нулю

РЕЗУЛЬТАТЫ ДЛЯ КЛАСТЕРОВ X12Y-t (X = Pt, Cu; Y = Pt, Cu, Au)}

Распределение локальной плотности состояний в зависимости от удаления от атома примеси показано на *рис. 3*. Симметрия в данном случае изменена, что иллюстрируют серии PDOS 1-(2-6)-(7-11)-12. Локальное электронное строение даже в области ближайших к примеси атомов оказывается почти идентичным гомогенному кластеру. В то же время электронное строение в окрестности примеси радикально отличается от исходного, энергия связи адсорбат-кластер уменьшена. Заметное изменение в кластере Pt12Cu-t плотности состояний для атома Pt(12), максимально удаленного от атома Cu(1), вполне соответствует характеру изменения симметрии системы. Однако энергия адсорбции CO на этом атоме аномально велика и превосходит энергию связи CO с гомогенным кластером Pt13. Это объясняется тем, что «дефект замещения» деформирует структуру кластера так, что взаимодействие атома Pt(12) с ближайшим окружением уменьшается, сужая локальное распределение d-уровней и повышая положение «центра d-зоны» – *рис. 4а, в* и *табл.2*. Аналогия с хорошо известным эффектом изменения энергии адсорбции на поверхностных сплавах [11] очевидна. Проведенный расчет для наночастицы Pt12Au-t показал, что и в этом случае энергия адсорбции на атоме Pt(12) выходит за границы интервала, определенного значениями для гомогенных платинового и золотого кластеров, хотя характер деформации геометрической структуры здесь другой *рис. 4б, г*, и изменение распределения локальной плотности состояний и теплоты адсорбции CO обусловлено в большей степени особенностями взаимодействия с делокализованными 6s состояниями золота. Для Pt12Au результаты наших расчетов электронного строения, атомной структуры и энергии адсорбции CO близки к полученным в работе [12], где была подробно изучена система X12Y (X, Y = Pt, Au). Однако авторы [12] не исследовали случай адсорбции на атомах, удаленных от примеси, и значительного изменения электронного строения кластеров в окрестности таких атомов отмечено не было.

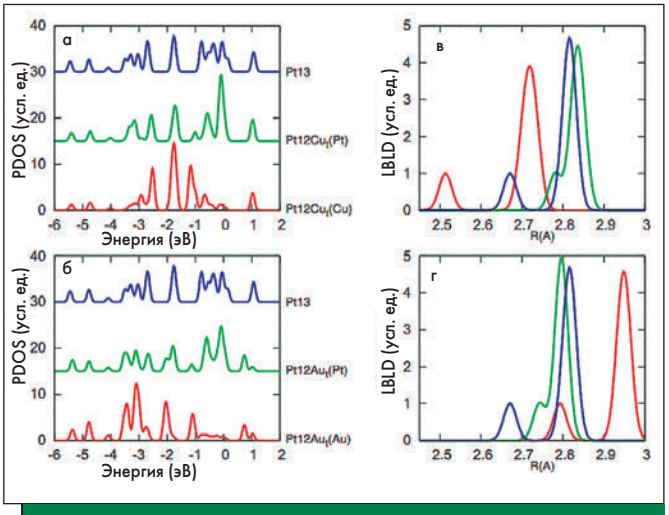


РИСУНОК 4 | PDOS и распределение длин связей в кластерах Pt12Cu-t, Pt12Au-t, Pt12Pt-t. Энергия Ферми соответствует нулю

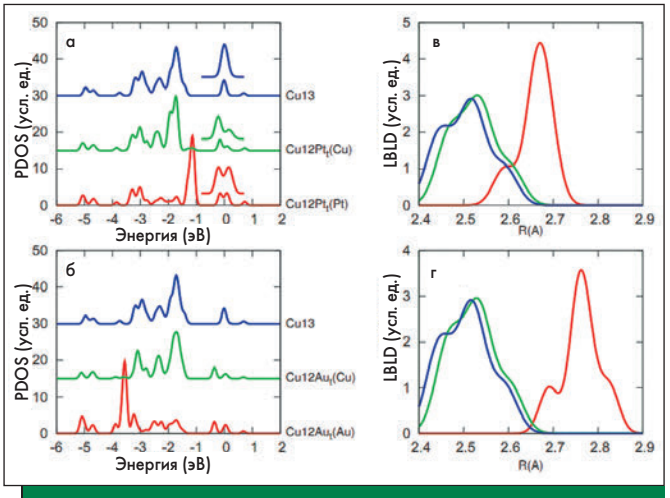


РИСУНОК 5 | PDOS и распределение длин связей в кластерах Cu12Pt-t, Cu12Au-t, Cu12Cu-t. Вставки над кривыми показывают детали плотности состояний в окрестности энергии Ферми

ТАБЛИЦА 2 | Энергия адсорбции CO (E_{ads}) и положение центра d-зоны для кластеров Pt12X-t (X = Cu, Au)

	Pt12Cu(1)	Pt12Cu(12)	Pt12Au(1)	Pt12Au(12)	Pt13
E_{ads}, (эВ)	1.56	2.69	1.26	2.71	2.46
E_d, (эВ)	1.82	1.40	2.70	1.58	1.64

ТАБЛИЦА 3 | Энергия адсорбции CO (E_{ads}), положение центра d-зоны (E_d) и положение особенности sp-состояний (E_s) около уровня Ферми для кластеров Cu12X-t (X = Pt, Au)

	Cu12Pt(1)	Cu12Pt(12)	Cu12Au(1)	Cu12Au(12)	Cu13
E_{ads}, (эВ)	2.23	1.39	0.92	1.30	1.92
E_d, (эВ)	1.84	2.34	3.15	2.25	2.28
E_s, (эВ)	0.20	0.26	0.38	0.37	0.18

Эффект изменения энергии адсорбции, но с «другим знаком», наблюдается и в системе Cu12Pt. Здесь энергия связи на атоме Cu, максимально удаленном от Pt, оказывается меньше, чем на гомогенном Cu13. Однако, в отличие от только что рассмотренного случая Pt12Cu (или Pt12Au), как локальная геометрическая структура, так и значение первого момента распределения локальной плотности d-состояний оказывается почти идентичным (см. *рис. 5а, в* и *табл. 3*) кластеру Cu13. Определяющим оказывается взаимодействие $2\pi^*$ орбитали CO с локализованными (по энергии) в окрестности уровня Ферми sp-состояниями Cu12Pt-t (которые можно назвать «поверхностными состояниями» по аналогии с известной особенностью распределения s-электронов на поверхности «макроскопических» образцов Cu [13]). Расчеты для кластера Cu12Au (*рис. 5б, г*) показали, что такой механизм характерен для снижения теплоты адсорбции CO на биметаллических кластерах с заполненной d-зоной, и качественно соответствует расширенной резонансной модели (5). В заключение раздела можно отметить, что для кластера Cu12Pt-c (с положением Pt в центре) синергетический эффект также имеет место, но полностью объясняется в рамках стандартной модели центра d-зоны (4). Похожее явление было обнаружено авторами [14] для PdMo нанокластеров со структурой «ядро-оболочка», где добавление «активного» компонента (Mo) в центр кластера привело к снижению адсорбционной способности периферийных атомов Pd.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами численного моделирования продемонстрирована возможность глубокого направленного изменения локального электронного строения легированных металлических нанокластеров путем варьирования химической природы и локализации атомов примесного компонента. При адсорбции CO на гетерогенных кластерах показано определяющее влияние локального окружения молекулы адсорбата на энергетические параметры адсорбционного комплекса. В системах Pt12Cu@CO и Cu12Pt@CO установлено существование различных по знаку и механизму синергетических эффектов. Полученные результаты могут быть интерпретированы в рамках стандартной (а в случае существенного взаимодействия адсорбата с поверхностными sp-состояниями – модифицированной) модели центра d-зоны.

Моделирование электронного строения и адсорбционной способности двухкомпонентных кластеров показало, что для кластеров на основе Pt проявляется «короткодействующий» характер взаимодействия d-состояний, в то время как для металлов с заполненной d-зоной (Cu, Au) заметную роль начинают играть делокализованные s-электроны. ■

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-03-000814.
Расчеты проведены с использованием ресурсов МСЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cuenya B.R. //Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition and oxidation state effects. Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 3127–3150.
2. Бухтияров В.И., Слинько М.Г. // Металлические наносистемы в катализе. Успехи химии. 2001. Т. 70. № 2. С. 167.
3. Ferrando R., Jellinek K., and Johnston Roy L. // Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. Chemical Reviews. 2008. V. 108. № 3. P. 846.
4. Ozaki T. // Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures. Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 155108.
5. Ozaki T., Kino H. // Numerical atomic basis orbitals from H to Kr. Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 195113.
6. Morrison I., Bylander D.M., Kleinman L. // Nonlocal Hermitian norm-conserving Vanderbild pseudopotential. Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 6728.
7. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
8. Olsen R.A., Philipsen P.H.T., Baerends E.J. // CO on Pt(111): A puzzle revisited. J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 8. P. 4522.
9. Hammer B., Nielsen O.H., Norskov J.K. // Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. Catalysis Letters. 1997. V. 46. P. 31–35.
10. Wang L.-L., Johnson D.D. // Electrocatalytic Properties of PtBi and PtPb Intermetallic Line Compounds via DFT: CO and H Adsorption. J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 8266.
11. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J.K. // Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. № 13. P. 2819.
12. Morrow B.H., Resasco D.E., Striolo A., Nardelli M.B. //CO Adsorption on Noble Metal Clusters: Local Environment Effects. J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 5637.
13. Knoesel E., Hotzel A., Wolf M. // Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects. Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 12812.
14. Tang W., Henkelman G. // Charge redistribution in core-shell nanoparticles to promote oxygen reduction. J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 194504.

УДК 541.64:542(943+952)

Металлополимерные нанокомпозиты на основе полидифениламина и наночастиц кобальта

С.Ж. Озкан[1], Э.Л. Дзидзигури[2], П.А. Чернавский[3], Г.П. Карпачева[1], М.Н. Ефимов[1], Г.Н. Бондаренко[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп., 29
[2]Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Государственный технологический университет «Московский институт стали и сплавов», 119049, Москва, Ленинский просп., 4
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3
E-mail: ozkan@ips.ac.ru

Поступила в редакцию: 20.11.2012
Принята в печать: 11.04.2013

Впервые показано, что при ИК-нагреве полидифениламина в присутствии кобальта (II) уксуснокислого $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ в инертной атмосфере при температуре образца $T = 250–600$ °C формируется металлополимерный нанокомпозит, в котором наночастицы Co диспергированы в полимерной матрице за счет конденсации кристаллических олигомеров дифениламина с выделением водорода, способствующего восстановлению Co^{2+} до Co^0. Образование наночастиц Co подтверждено методом рентгенофазового анализа. По данным просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы Co имеют размеры $2 < d < 8$ нм. Исследование магнитных и термических свойств нанокомпозита Co/полидифениламин показало, что полученный нанокомпозит является суперпарамагнитным и термостабильным.

METAL-POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON POLYDIPHENYLAMINE AND COBALT NANOPARTICLES

It has been shown for the first time that the metal-polymer nanocomposite is formed while IR heating of polydiphenylamine in presence of $Co(CH_3CO_2)2 \cdot 4H_2O$ in inert atmosphere at temperature T = 250–600 °C. Co nanoparticles are dispersed in the polymer matrix due to condensation of crystalline oligomers of diphenylamine with hydrogen evolution which enables the reduction of Co^{2+} to Co^0. The formation of Co nanoparticles was confirmed via X-ray phase analysis. According to transmission electron microscopy, Co nanoparticles have size $2 < d < 8$ nm. Investigation of magnetic and thermal properties of the nanocomposite of Co/polydiphenylamine has shown that the obtained nanocomposite is superparamagnetic and is thermally stable.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к гибридным наноматериалам обусловлен тем, что они обладают новыми или улучшенными физико-химическими свойствами [1, 2]. Это обусловливает высокий потенциал их практического использования. Металлополимерные наноматериалы на основе полимеров с системой сопряжения являются перспективными для применения в органической электронике и электрореологии, создания микроэлектромеханических систем, суперконденсаторов, сенсоров, солнечных батарей, дисплеев и др. Включение в состав нанокомпозитов магнитных наночастиц делает их перспективными для использования в системах магнитной записи информации, для создания электромагнитных экранов, контрастирующих материалов для магниторезонансной томографии и др.

К настоящему времени разработано множество методов синтеза магнитных, в частности Co, наночастиц [3–6]. Наночастицы размером 1–20 нм обладают высокой поверхностной энергией, что обусловливает их высокую склонность к агрегированию [7]. Одним из путей эффективного предотвращения агрегирования магнитных наночастиц является их стабилизация в полимерных матрицах [8–11]. Учитывая сказанное, поиск путей синтеза металлополимерных магнитных наноматериалов на основе полимеров с системой сопряжения с высокой дисперсностью магнитных наночастиц и систематическое исследование структуры, морфологии и физико-химических свойств полученных наноматериалов в зависимости от условий синтеза представляется актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

В настоящей работе впервые разработан метод синтеза композитного материала на основе полидифениламина и наночастиц Co. Представлены результаты исследования процесса формирования нанокомпозитов путем химических превращений полидифениламина в присутствии кобальта (II) уксуснокислого $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ в условиях ИК-нагрева в атмосфере Ar при 250–600 °C. Исследованы магнитные и термические свойства полученных наноматериалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер и реагенты готовили согласно методикам, описанным в работе [12]. Полидифениламин получили межфазной окислительной полимеризацией ($[M] = 0.2$ моль/л, $[(NH_4)_2S_2O_8] : [M] = 1.25$, $[HCl] : [M] = 5$) [12]. Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ (ч.д.а.) очищали перекристаллизацией. Соляную (х.ч.) кислоту, аммиак водный (х.ч.), изопропиловый (о.с.ч.) спирт, толуол (ч.д.а.), а также ДМФА (Acros Organics, 99 %) и $Co(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.) применяли без дополнительной очистки. Водные растворы реагентов готовили с использованием дистиллированной воды.

Для синтеза нанокомпозита Co/полидифениламин готовили совместный раствор полидифениламина и $Co(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ в ДМФА. Концентрация полидифениламина в растворе ДМФА составляла 2 масс. %, содержание кобальта [Co] = 5–30 масс. % относительно массы полимера без учета кислотного остатка. После удаления растворителя при $T = 85$ °C остаток подвергали ИК-излучению с использованием автоматизированной установки ИК-нагрева [13] в атмосфере Ar при $T = 250–600$ °C в течение 5–90 мин. Интенсивность ИК-излучения оценивали по температуре нагрева образца.

Регистрацию ИК-спектров образцов полидифениламина и нанокомпозита Co/полидифениламин выполняли на ИК-Фурье спектрометре IFS 66v в области 4000–400 $см^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

Рентгеновские исследования полидифениламина и нанокомпозита Co/полидифениламин проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре «Дифрей» с фокусировкой по Брегу–Брентано на CrK_α-излучении.

Микрофотографии нанокомпозита Co/полидифениламин получали на просвечивающем электронном микроскопе EM-301 фирмы Philips (Голландия) с ускоряющим напряжением 60–80 кВ.

Содержание металла в нанокомпозите Co/полидифениламин количественно определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрофотометре AAS 30 фирмы Carl Zeiss JENA. Погрешность определения содержания Co составляла ±1.0 %.

Магнитные характеристики нанокомпозита Co/полидифениламин исследовали на вибрационном магнитометре [14] в диапазоне температур от комнатной до 600 °C и контролируемом составе газовой фазы. Абсолютную величину магнитного момента определяли по кобальтовому эталону массой 2 мг.

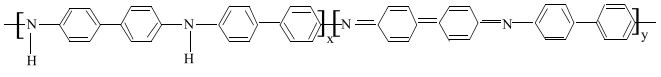
Устойчивость наночастиц Co в матрице полимера по отношению к окислению исследовали при помощи вибрационного магнитометра в режиме *in situ*. Исследуемый образец массой 20 мг помещали в проточный микрореактор, который одновременно служил измерительной ячейкой вибрационного магнитометра. Нагрев в токе воздуха производили со скоростью 0.42 град/с. На выходе из реактора были последовательно установлены два ИК-детектора «Мегакон», непрерывно регистрирующие скорость образования CO_2 и метана. Таким образом, наряду с изменением намагниченности в процессе окисления можно было наблюдать динамику образования CO_2 и CH_4.

Термический анализ полидифениламина и нанокомпозита Co/полидифениламин осуществляли на приборе TGA/DSC1 фирмы Mettler Toledo в динамическом режиме в интервале 30–900 °C на воздухе и в токе азота. Предварительно проводили термостатирование образца при 30 °C в течение 15 мин, а затем после нагревания полимера до 900 °C – в течение 30 мин. Навеска полимеров – 100 мг, скорость нагревания 10 град/мин, ток азота – 10 мл/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Анализ образцов проводили в тигле AI_2O_3.

ДСК-анализ проводился на калориметре DSC823^e фирмы Mettler Toledo. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 10 град/мин, в атмосфере аргона при его подаче 70 мл/мин. Обработка результатов измерения проводилась с помощью сервисной программы STARe, поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения составляла для определения температуры ±0.3 K, а для определения энтальпии ±1 Дж/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полидифениламин представляет собой ароматический полиамин с системой полисопряжения, в котором дифениленовые звенья разделены аминогруппами. Молекулярная масса полидифениламина $M_w = (9–11) \cdot 10^3$ [12, 15, 16].



Выбор полимера обусловлен его высокой термостабильностью (до 450 °C на воздухе и до 600–650 °C в инертной атмосфере [17]).

Методом ИК-спектроскопии (*рис. 1*) показано, что под действием ИК-излучения в присутствии кобальта (II) уксуснокислого $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ происходит рост полимерной

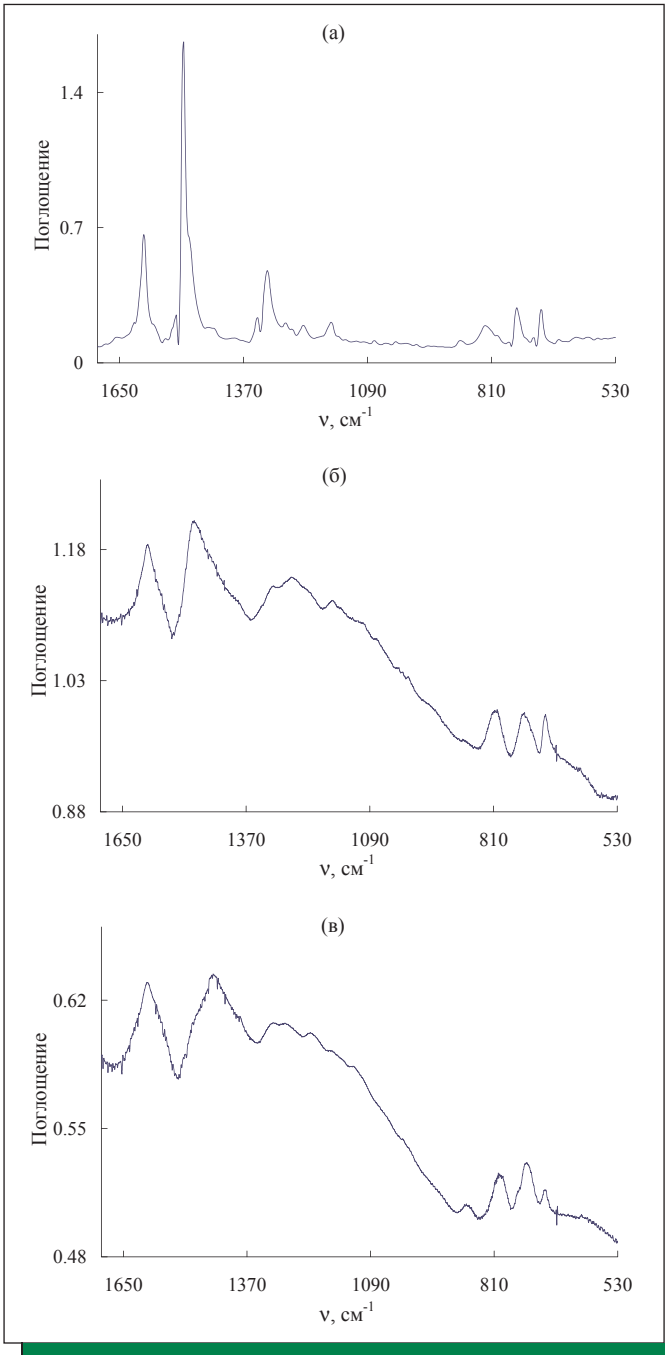


РИСУНОК 1 | ИК-спектры полидифениламина (а) и нанокомпозита Co/полидифениламин, полученного при температуре образца 250 (б) и 500 °C в течение 10 мин (в)

цепи полидифениламина. Об этом свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения при 810 см$^{-1}$, характеризующей неплоские деформационные колебания δ_{C-H} 4,4′-замещенных ароматических колец [12]. Также из *рис. 1* видно, что по мере увеличения температуры образца уменьшается интенсивность полосы поглощения при 695 см$^{-1}$ монозамещенного фенильного кольца, т.е. заметно уменьшается количество концевых групп полимера.

Установлено, что в условиях ИК-нагрева в присутствии кобальта (II) уксуснокислого рост полимерной цепи происходит за счет конденсации кристаллических олигомеров дифениламина (*рис. 2а*) с выделением водорода, способствующего восстановлению Co^{2+} до Co^0. В результате формируется наноструктурированный композитный материал, в котором

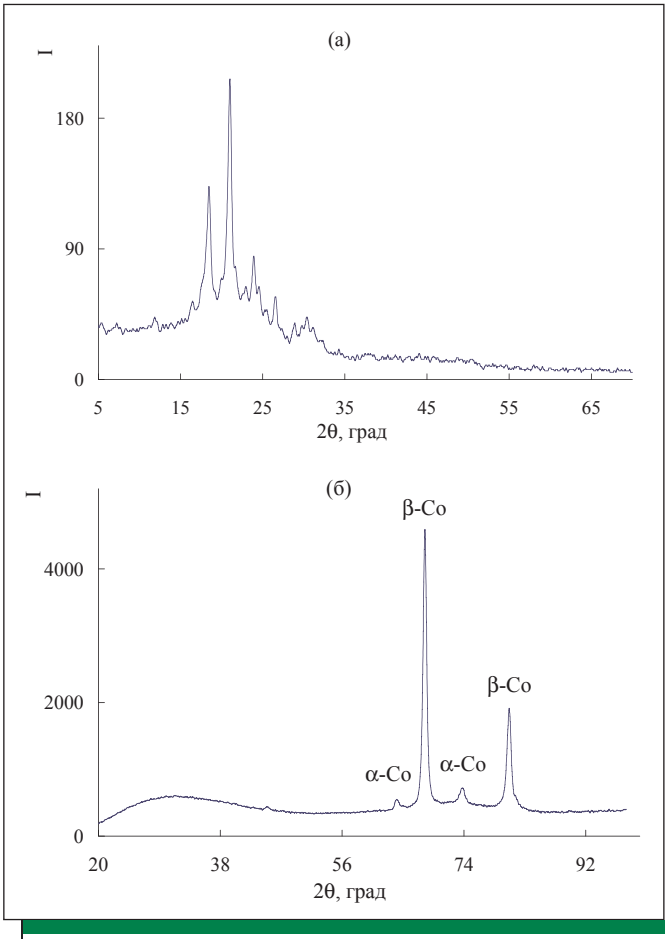


РИСУНОК 2 | Дифрактограммы полидифениламина (а) и нанокомпозита Co/полидифениламин, полученного при температуре образца 500 °C в течение 10 мин (б)

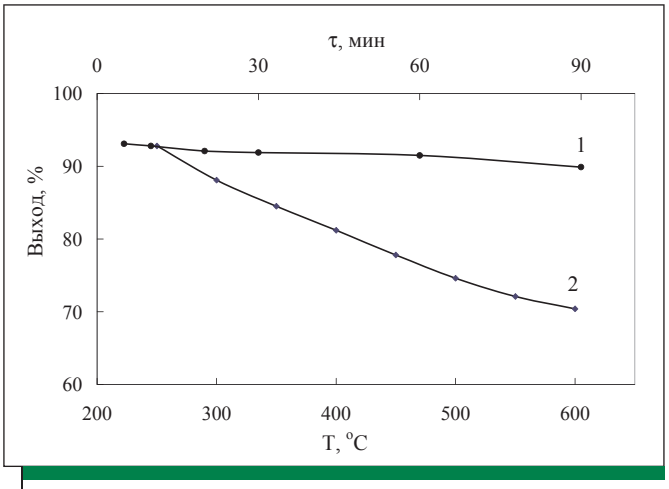


РИСУНОК 3 | Зависимость выхода нанокомпозита Co/полидифениламин от времени прогрева (а) и температуры образца (б). Нанокомпозит получен при температуре образца 250 °C (а) в течение 10 мин (б)

наночастицы Co диспергированы в полимерной матрице. Металлополимерный нанокомпозит Co/полидифениламин представляет собой черный порошок, нерастворимый в органических растворителях.

Исследовано влияние условий ИК-нагрева (температуры образца и времени прогрева, а также концентрации Co) на выход нанокомпозита. Как видно из *рис. 3*, выход нанокомпозита падает с ростом времени прогрева и температуры

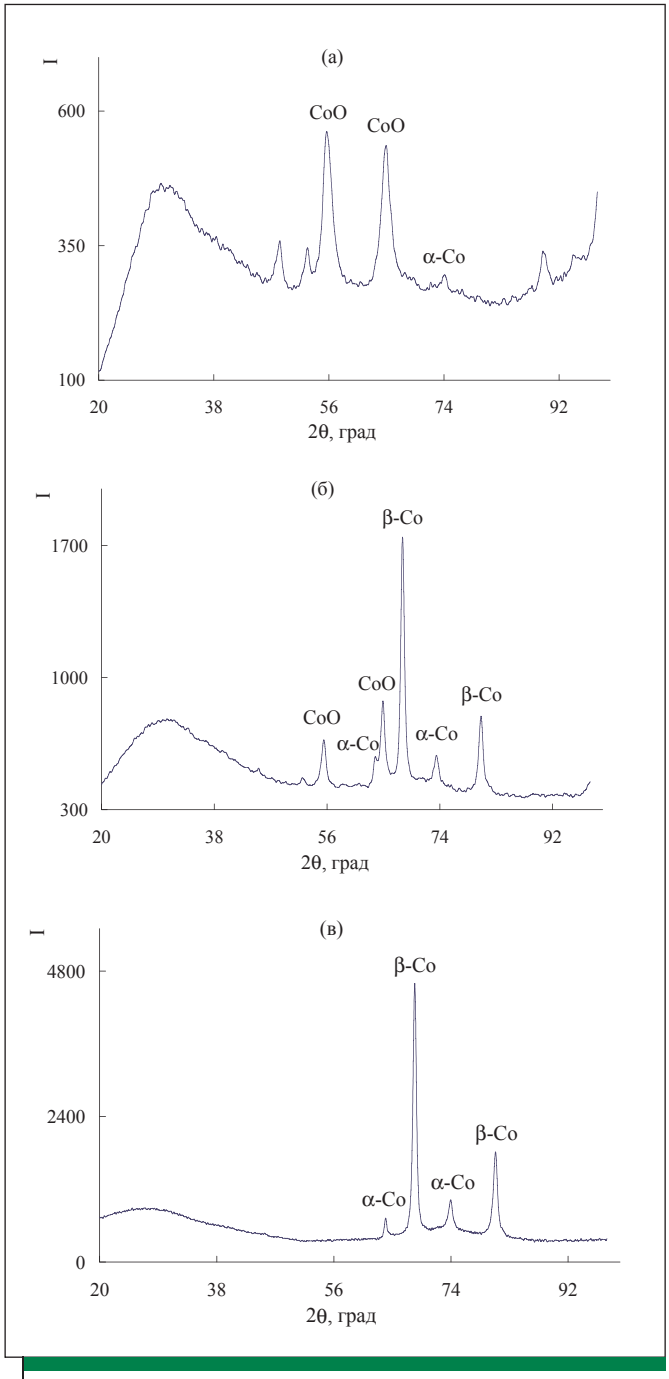


РИСУНОК 4 | Дифрактограммы нанокомпозита Co/полидифениламин, полученного при температуре образца 250 (а), 400 (б) и 450 °C в течение 10 мин (в)

образца. Это связано с тем, что при повышении температуры образца кристаллические олигомеры, участвующие в росте полимерной цепи, после плавления частично уносятся током аргона, в котором проводится синтез нанокомпозита.

На *рис. 4* представлены дифрактограммы нанокомпозита Co/полидифениламин, полученного при 250 (а), 400 (б) и 450 °C (в). Увеличение температуры образца приводит к уменьшению содержания кристаллической фракции в полимере. Об этом свидетельствует отсутствие пиков отражения в области углов рассеяния $2\theta = 5–35^{\circ}$, характеризующих кристаллические олигомеры дифениламина, содержащиеся в полимере (*рис. 2*). При более высоких температурах в этой области наблюдается только аморфная фаза. На дифракто-

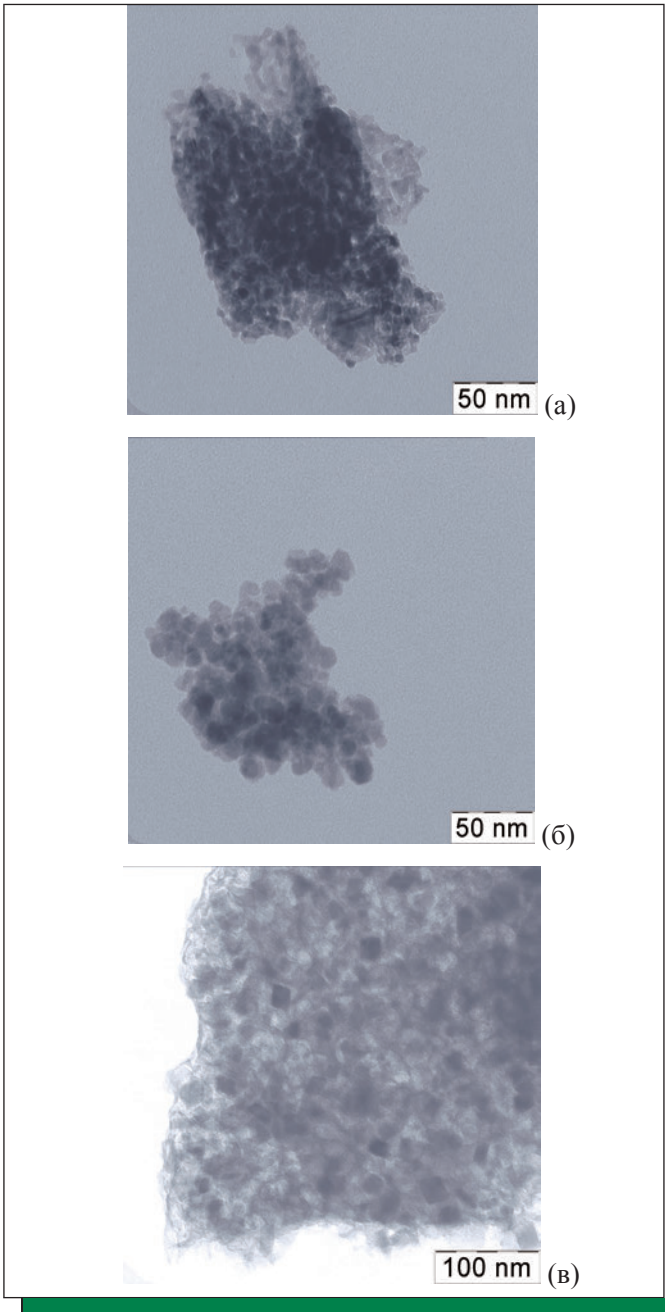


РИСУНОК 5 | Микрофотографии нанокомпозита Co/полидифениламин, полученного при температуре образца 300 (а, б) и 550 °C (в) при [Co] = 10 (а, в) и 15 масс. % по загрузке (б)

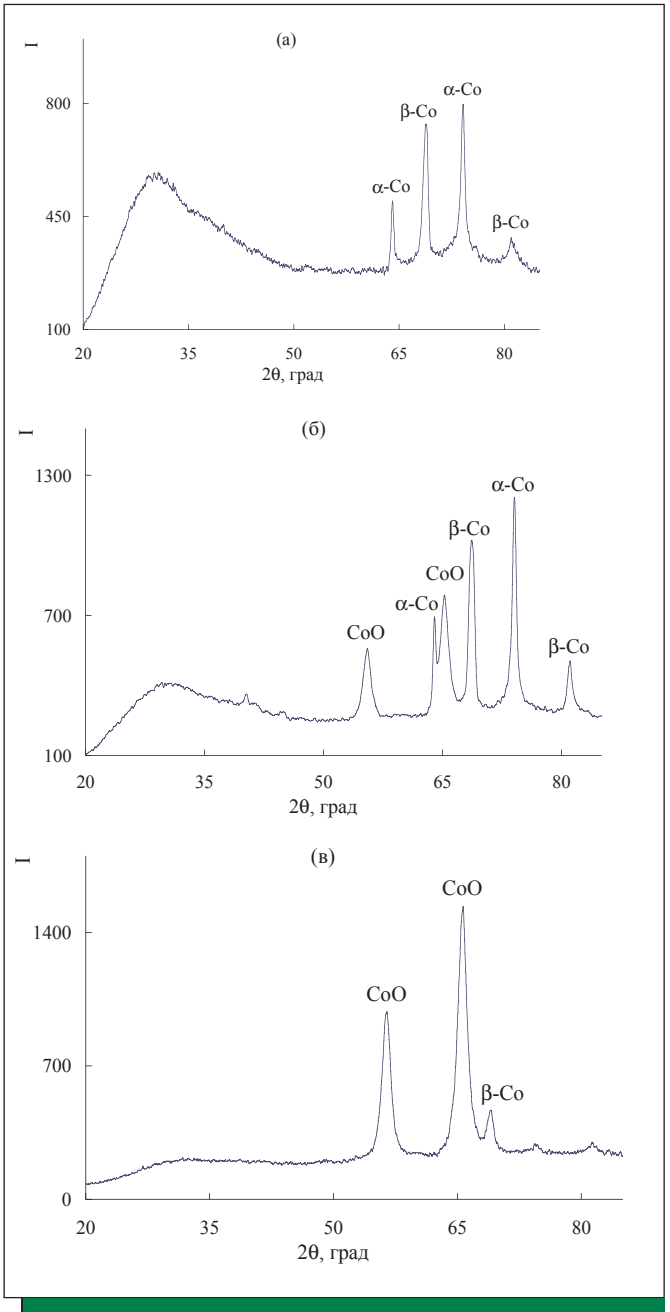


РИСУНОК 6 | Дифрактограммы нанокомпозита Co/полидифениламин, полученного при температуре образца 300 °C в течение 10 мин при содержании кобальта по загрузке 5 (а), 15 (б) и 30 масс. % (в)

грамме нанокомпозита идентифицируются пики отражения наночастиц α-Co с гексагональной плотноупакованной решеткой и β-Co с кубической гранецентрированной решеткой. Их соотношение зависит от температуры образца и времени прогрева. Установлено, что при температурах образца ниже 450 °C в нанокомпозите наряду с наночастицами Co присутствуют наночастицы CoO. Показано, что при температуре образца 250 °C увеличение времени прогрева в интервале 5–90 мин не приводит к полному восстановлению Co. В инертной среде при температуре образца в интервале 450–600 °C и длительности ИК-нагрева 10 мин регистрируются только наночастицы металлического Co. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в полученных композитах наночастицы Co имеют размеры $2 < d < 8$ нм (*рис. 5а*). По данным ААС, содержание кобальта в нанокомпозите Co/полидифениламин, полученном при 500 °C, составляет 11.6 масс. %. Увеличение концентрации кобальта по загрузке приводит к образованию крупных наночастиц, их размеры $8 < d < 14$ нм (*рис. 5б*). При этом, если при низких концентрациях кобальта по загрузке регистрируются только наночастицы металлического Co (*рис. 6а*), то при [Co] = 30 масс. % преобладают наночастицы CoO (*рис. 6в*).

Установлено, что увеличение температуры образца выше 500 °C приводит к изменению морфологии наночастиц Co. На *рис. 5в* представлена микрофотография нанокомпозита Co/полидифениламин, полученного при температуре образца 550 °C. Из *рис. 5в* видно, что помимо наночастиц Co сферической формы образуются более крупные наночастицы Co прямоугольной формы, которые имеют размеры от 18×12 нм до 24×21 нм.

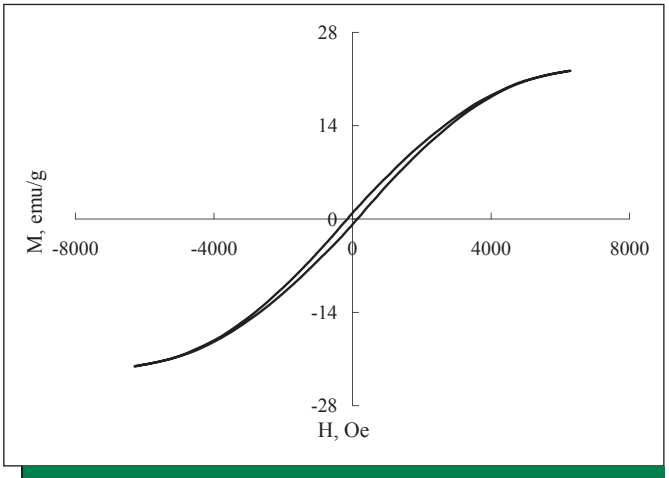


РИСУНОК 7 | Намагниченность насыщения нанокомпозита Co/полидифениламин, полученного при температуре образца 450 °C в течение 10 мин, как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре

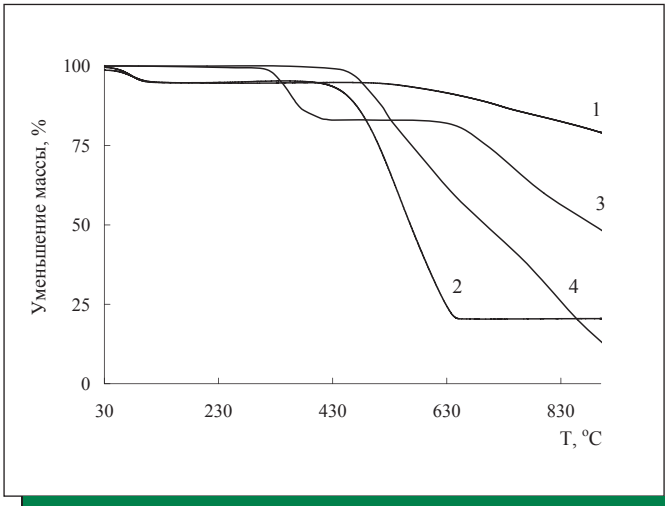


РИСУНОК 8 | Уменьшение массы нанокомпозита Co/полидифениламин (1, 2) и полидифениламина (3, 4) при нагревании до 900 °C со скоростью 10 град/мин в токе азота (1, 3) и на воздухе (2, 4)

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что все полученные нанокомпозиты Co/полидифениламин проявляют гистерезисный характер перемагничивания (*рис. 7*). В *табл. 1* приведены их магнитные характеристики. Как видно из *табл. 1*, для всех образцов константа прямоугольности петли гистерезиса κ_n, представляющая собой отношение остаточной намагниченности M_R к намагниченности насыщения M_S, меньше 0.1. Полученная величина M_R/M_S характерна для одноосных, однодоменных частиц. При комнатной температуре переход в суперпарамагнитное состояние происходит при размерах частиц Co менее 7–8 нм [18]. После непродолжительного окисления нанокомпозита в токе воздуха при температуре 412 °C наблюдается значительное падение намагниченности, сопровождающееся уменьшением коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Можно предположить, что часть наночастиц Co окисляется полностью, а часть наиболее крупных частиц сохраняет неокисленный Co под оксидной оболочкой, причем размеры ядра близки к размерам, характерным для суперпарамагнитного состояния.

Термическая стабильность нанокомпозита Co/полидифениламин исследована методами ТГА и ДСК. На *рис. 8* показана температурная зависимость уменьшения массы нанокомпозита Co/полидифениламин по сравнению с полидифениламином при нагревании до 900 °C в токе азота и на воздухе. Термическая стабильность нанокомпозита выше, чем полидифениламина. 5 %-ная потеря массы наблюдается при 410 и 340 °C для нанокомпозита и полидифениламина соответственно. Потеря массы при низких температурах (~108 °C) в нанокомпозите связана с удалением влаги [19–22], что также подтверждается данными ДСК (*рис. 9*). На термограмме ДСК нанокомпозита Co/полидифениламин в этой области температур присутствует эндотермический пик. При повторном нагревании этот пик отсутствует. Таким образом, 5%-ная потеря массы происходит из-за присутствия влаги в нанокомпозите. После удаления влаги масса нанокомпозита не изменяется вплоть до 410 °C.

Как видно из *рис. 8*, в инертной среде кривая потери массы полидифениламина имеет ступенчатый характер, обусловленный удалением кристаллических олигомеров, содержащихся в образце. В температурном интервале 300–400 °C происходит разложение олигомеров дифениламина (~15 %), после чего наблюдается некоторая стабилизация, сопровождающаяся частичной сшивкой полимера [17]. Отсутствие потери массы в данной области температур в нанокомпозите Co/полидифениламин связано с тем, что в ходе синтеза нанокомпозита происходит конденсация кристаллических олигомеров дифениламина, приводящая к росту полимерной цепи [23–25]. Процессы сшивки протекают и в нанокомпозите, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. При увеличении температуры образца в ИК-спектрах (*рис. 1*) наблюдается уширение полос поглощения в области 1350–1150 $см^{-1}$, характеризующих скелетные колебания связей C–N фениленаминовых структур [12]. В нанокомпозите Co/полидифениламин наблюдается постепенная потеря массы, и при 900 °C в инертной среде остаток составляет 79 %. Тогда как для полидифениламина основные процессы термической деструкции начинаются при 650 °C.

На воздухе характер кривых потери массы нанокомпозита Co/полидифениламин не отличается от полидифениламина. Однако нанокомпозит менее термостабилен, чем полидифениламин. 5 %-ная потеря массы наблюдается при 410 и 480 °C для нанокомпозита и полидифениламина соответственно. При проведении термодеструкции на воздухе масса полиди-

ТАБЛИЦА 1 | Магнитные характеристики нанокомпозита Co/полидифениламин

Температура получения образца, °C	H_C, Oe	M_S, emu/g	M_R, emu/g	M_R/M_S
300	142	0.984	0.076	0.08
450	145	22.23	0.69	0.03
450 (после окисления)	18	3.54	0.06	0.016

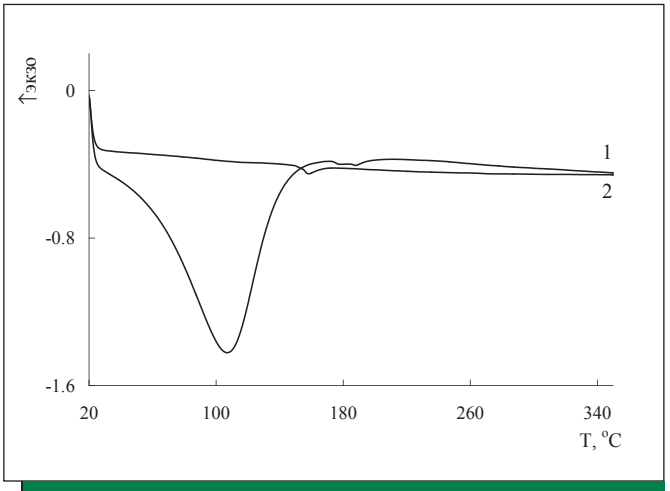


РИСУНОК 9 | ДСК-термограммы нанокомпозита Co/полидифениламин при нагревании в токе азота до 350 °С со скоростью 10 град/мин (1 – первое нагревание, 2 – второе)

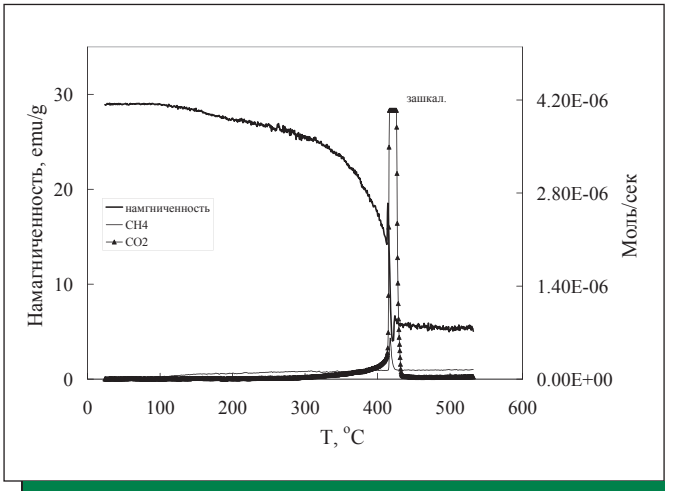


РИСУНОК 10 | Зависимость намагниченности насыщения и скорости выделения CO_2 и CH_4 от температуры в процессе термопрограммируемого нагрева нанокомпозита Co/полидифениламин в токе воздуха

фениламина не изменяется вплоть до 400 °С (*рис. 8, кривая 4*). Это обусловлено тем, что при повышении температуры до 400 °С в полидифениламине идет процесс полимеризации олигомеров, индуцируемый кислородом воздуха [17], подобно тому, как это происходит при полимеризации олигомеров анилина под действием кислорода при повышенных температурах [26, 27]. При этом наблюдается рост ММ полидифениламина и резкое уменьшение содержания кристаллической фракции. Основные процессы термоокислительной деструкции полидифениламина начинаются при 470 °С, а нанокомпозита Co/полидифениламин при 450 °С. Полидифениламин теряет половину первоначальной массы при 700 °С, а нанокомпозит – при 566 °С.

Поведение наночастиц Co в структуре нанокомпозита исследовано в процессе термопрограммируемого нагрева образцов нанокомпозита. На *рис. 10* приведена зависимость намагниченности насыщения и скорости выделения CO_2 и CH_4 от температуры в процессе термопрограммируемого нагрева нанокомпозита Co/полидифениламин в токе воздуха. На *рис. 10* видно, что при 300 °С начинается заметное падение намагниченности, соответствующее окислению наночастиц Co. При T = 412 °С наблюдается катастрофическое окисление Co, сопровождающееся резким выделением CO_2 и незначительным пиком CH_4. Наблюдаемая динамика окисления Co дает основания предполагать, что металл капсулирован в полимерной матрице и окисляется только после выгорания полимерной оболочки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования термических превращений полидифениламина в присутствии кобальта (II) уксуснокислого в условиях ИК-нагрева установлено, что формируется наноструктурированный композитный материал на основе полидифениламина и наночастиц Co. Магнитные наночастицы имеют размеры 2 < d < 8 нм, обеспечивающие выполнение критерия однодоменности. Константа прямоугольности петли гистерезиса κ_n = 0.08–0.016, что свидетельствует о значительной доле суперпарамагнитных частиц кобальта. Показано, что нанокомпозит Co/полидифениламин характеризуется исключительно высокой термостабильностью. В инертной среде при 900 °С остаток составляет 79 %. ■

Работа поддержана РФФИ гранты № 11-03-00560-а, № 11-03-00501-а и № 11-02-90493 Укр_ф_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sellinger A., Weiss P.M., Nguyen A., Lu Y., Assink R.A., Gong W., Brinker C.J. // Continuous self-assembly of organic-inorganic nanocomposite coatings that mimic nacre. Nature. 1998. V. 394. № 6690. P. 256–260.
2. Yamamoto K., Sakata Y., Nohara Y., Takahashi Y., Tatsumi T. // Organic-inorganic hybrid zeolites containing organic frameworks. Science. 2003. V. 300. № 5618. P. 470–472.
3. Gubin S.P. Magnetic nanoparticles. WILEY-VCH, Weiheim. 2009. 466 p.
4. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. // Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
5. Баранов Д.А., Губин С.П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза. Материалы IX Международной научной конференции «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии». Кисловодск – Ставрополь. Изд-во СевКавГТУ. 2009. С. 12–41.
6. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. // Получение, строение и свойства магнитных метериалов на основе кобальтсодержащих наночастиц. Неорг. материалы. 2002. Т. 38. № 11. С. 1287–1304.
7. Губин С.П. // Что такое наночастица? Тенденция развития нанохимии и нанотехнологии. Росс. хим. журнал. 2000. Т. XLIV. № 6. С. 23–31.
8. Губин С.П., Кособудский И.Д. // Металлические кластеры в полимерных матрицах. Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1350–1364.
9. Губин С.П., Кособудский И.Д. // Однофазные металлополимеры. Докл. АН СССР. Сер. хим. 1983. Т. 272. № 5. С. 1155–1158.
10. Кособудский И.Д., Кашкина Л.В., Губин С.П., Петраковский Г.А., Пионерский В.П., Свирепая Н.М. // Новый тип металлополимеров – металлические кластеры в полимерных матрицах. Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 689–695.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.Т., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 672 с.
12. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. // Окислительная полимеризация дифениламина. Методы синтеза, структура полимеров. Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126–133.
13. Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Багдасарова К.А. // Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила. Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 1. С. 977–982.
14. Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Pankina G.V., Girardon J.-S., Quinet E. // In Situ characterization of the genesis of cobalt metal particles in silica-supported Fischer-Tropsch catalysts using foner magnetic method. Appl. Catal. 2006. V. 306. P. 108–119.
15. Карпачева Г.П., Орлов А.В., Киселева С.Г., Озкан С.Ж., Юрченко О.Ю., Бондаренко Г.Н. // Новые подходы к синтезу электроактивных полимеров. Электрохимия. 2004. Т. 40. № 3. С. 346–351.
16. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. // Окислительная полимеризация дифениламина. Механизм реакции. Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С.134–141.
17. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Орлов А.В., Дзюбина М.А. // Термическая стабильность полидифениламина, синтезированного окислительной

полимеризацией дифениламина. Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 365–370.
18. Bagrets N., Perov N., Bagrets A., Lermontov A., Pankina G., Chernavskii P. // Investigation of the Co particle size distribution in ensembles produced by reduction from Co oxide. J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272-276. Part 2. P. 1565–1567.
19. Yue J., Epstein A.J., Zhong Z., Gallagher P.K., MacDiarmid A.G. // Thermal stabilites of polyanilines. Synth. Met. 1991. V. 41. № 1–2. P. 765–768.
20. Kulkarni V.G., Campbell L.D., Mathew W.R. // Thermal stability of polyaniline. Synth. Met. 1989. V. 30. № 3. P. 321–325.
21. Boyle A., Penneau J.F., Genies E., Riekel C. // The effect of heating on polyaniline powders studied by real-time synchrotron radiation diffraction, mass spectrometry and thermal analysis J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 3. P. 265–274.
22. Amano K., Ishikawa H., Kobayashi A., Satoh M., Hasegawa E. // Thermal stability of chemically synthesized polyaniline. Synth. Met. 1994. V. 62. № 3. P. 229–232.
23. Ozkan S.Zh., Kozlov V.V., Karpacheva G.P. // Novel Nanocomposite based on Polydiphenylamine and Nanoparticles Cu and Cu_2O. J. Balkan Tribologcal Association. 2010. Book 3. V. 16. № 3. P. 393–398.
24. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Козлов В.В. // Новый подход к синтезу нанокомпозита на основе полидифениламина и Cu. Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 187–191.
25. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Металлополимерные нанокомпозиты на основе полидифениламина и наночастиц меди: синтез, структура и свойства. Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11–12. С. 78–83.
26. Willstatter R., Dorogi S. // Uber Anilinschwarz. II.Chem. Ber. 1909. V. 42. № 9–11. P. 2147–2168.
27. Парини В.П., Казакова З.С., Берлин А.А. // Полимеры с сопряженными связями и гетероатомами в цепи сопряжения XIX. О некоторых свойствах анилинового черного. Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 12. С. 1870–1873.

УДК 544.6.018.47-036.5+544.725.2+546.655

Транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК и наноразмерного оксида церия

Е.В. Кузнецова[1], Е.Ю. Сафронова[1], В.К. Иванов[1], Г.Ю. Юрков[2], А.Г. Михеев[1], Д.В. Голубенко[1], А.Б. Ярославцев[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 31

[2] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп., 49

E-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию: 20.11.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Получены гибридные материалы на основе перфторированных катионообменных мембран МФ-4СК, содержащие различное количество диоксида церия. Показано, что модификация мембран приводит к увеличению их проводимости до 2.5 порядка, причем максимальное увеличение наблюдается при влажности 32 %. После модификации мембраны отмечен рост селективности переноса катионов по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК.

TRANSPORT PROPERTIES OF HYBRID MATERIALS BASED ON PERFLUORINATED MEMBRANES MF-4SK AND NANOSIZED CERIUM OXIDE

Hybrid materials based on perfluorinated MF-4SC membranes and ceria nanoparticles were obtained. Membrane modification results in conductivity increase upto 2.5 orders of magnitude. The maximum increase was observed at 32 % relative humidity. Increase in the membrane selectivity for the cation transport was also observed in the comparison with the initial MF-4SC membrane.

В последние годы ионообменные мембраны широко используют в инновационных технологиях [1, 2]. Для создания альтернативных источников энергии (топливных элементов) используют перфторированные сульфосодержащие катионообменные мембраны Nafion (DuPont, США), Dow (Dow, США) или их российский аналог – мембраны МФ-4СК [1, 3]. Создание гибридных материалов на основе таких мембран и различных допантов неорганической природы позволяет получать пленки с повышенной проводимостью, которые могут работать в более широком интервале рабочих температур [4, 5]. Одними из наиболее перспективных допантов для мембран типа Нафион являются гидратированные оксиды поливалентных элементов M_xO_y (M = Si, Ti, Zr, Hf, Ta, W и др) [6, 7].

Оксид церия характеризуется высокой нестехиометрией за счет перехода части ионов церия на поверхности в трехвалентное состояние [8]. Его введение в полимерные матрицы позволяет получать новые типы композиционных материалов с функциональными свойствами [9, 10], в частности введение оксида церия в матрицу мембран МФ-4СК методом *in situ* (путем осаждения CeO_2 в матрице уже готовой мембраны) позволило добиться увеличения ее влагосодержания, ионной проводимости и селективности переноса катионов [11]. Однако транспортные процессы в мембранах (диффузионная проницаемость, ионная проводимость) существенно зависят от содержания неорганической фазы [2], в то время как модификация методом *in situ* не позволяет получать образцы с высокой концентрацией допанта. Альтернативным методом, позволяющим получать материалы с заданным соотношением фаз, является метод отливки, который заключается в формировании пленки из раствора полимера, содержащего прекурсор для дальнейшего получения допанта.

Данная публикация посвящена синтезу и исследованию зависимости транспортных свойств гибридных мембран МФ-4СК от содержания гидратированного оксида церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения гибридных мембран навеску нитрата церия III ($Ce(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Alfa Aesar)) смешивали с раствором полимера МФ-4СК в диметилформамиде (ОАО «Пластполимер», 10 масс. %). Полученную смесь гомогенизировали с помощью магнитной мешалки, помещали на чашку Петри и выдерживали при температуре 120 °С для удаления растворителя и формирования пленки. Полученные пленки снимали с поверхности чашки Петри и подвергали горячему прессованию при 130 °С под давлением 60 бар в течение 3 минут с целью улучшения механических свойств. После этого все мембраны за исключением немодифицированной помещали в 10 % раствор аммиака для образования оксида церия из нитрата. Были получены мембраны, содержащие 0, 1.3 (0.37), 2.5 (0.72), 4.2 (1.22), 5.5 (1.61) масс. % (об. %) CeO_2. Мембраны с большим содержанием допанта характеризовались низкой прочностью, что приводило к образованию в них сквозных пор при отделении их от поверхности чашки Петри или в процессе эксплуатации.

Для стандартизации условий и перевода всех мембран в протонную форму их кондиционировали путем последовательного выдерживания в течение 3 часов в 5%-ном водном растворе азотной кислоты и в деионизованной воде при постоянном перемешивании.

Для приготовления образцов с различным влагосодержанием мембраны выдерживали в эксикаторе до постоянной массы при относительной влажности (RH), задаваемой насыщенными растворами следующих солей (в скобках указаны значения RH): $CaCl_2$ (32 %), NaBr (58 %), NaCl (75 %), Na_2HPO_4 (95 %).

Анализ микроструктуры и размеры допантов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установке JEOL JEM-1011 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Сорбционную обменную емкость (СОЕ) мембран определяли по методике, описанной в [12]. Навеску

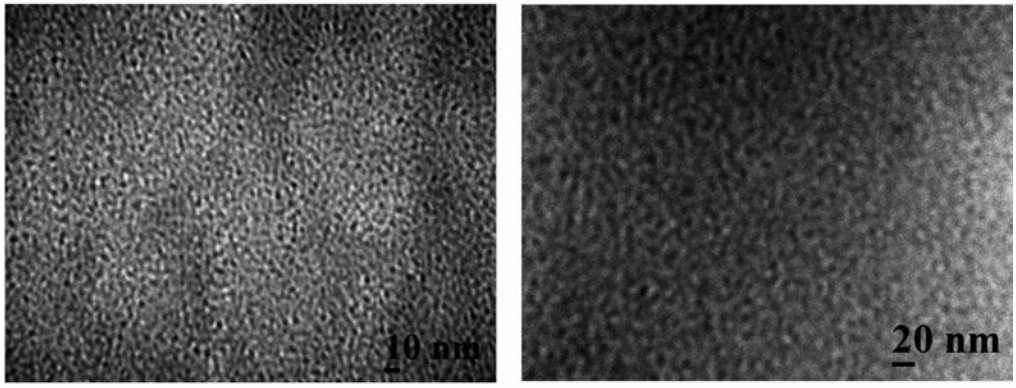


РИСУНОК 1 | ПЭМ микрофотографии мембран МФ-4СК, содержащих 1.3 (а) и 4.2 масс. % (б) оксида церия

ТАБЛИЦА 1 | Влагосодержание (W H_2O, %) исследуемых мембран

Образец	МФ-4СК	МФ-4СК + 1.3 % CeO_2	МФ-4СК + 4.3 % CeO_2	МФ-4СК + 5.5 % CeO_2
W, %	16.2	18	18.2	19.2

мембраны выдерживали в 0.5 М растворе NaCl в течение суток при постоянном перемешивании. Затем полученный раствор оттитровывали 0.10 М раствором NaOH. Величину pH контролировали с помощью pH-метра «Эконикс-эксперт» с комбинированными pH-электродами фирмы Mettler-Toledo. Величину СОЕ определяли по формуле:

$$COE = \frac{(c_1 - c_2) \cdot V_{NaCl}}{m} \cdot 10^{-3}, \quad (1)$$

где c_1 – исходная концентрация раствора NaOH (моль/л), c_2 – концентрация раствора NaOH после выдерживания мембраны в нем (моль/л), m – масса навески мембраны (г), V_{NaCl} – объем раствора хлорида натрия, л.

Для определения влагосодержания проводили термогравиметрические исследования образцов мембран, предварительно выдержанных при относительной влажности 95 %, с помощью термовесов TG 209 F1 (Netzch, Германия) в интервале температур 20–150 °С в алюминиевых тиглях. Скорость нагрева составляла 5–10 град/мин, навески 5–30 мг, чувствительность метода 0.0001 мг.

Проводимость мембран определяли с помощью моста переменного тока 2В-1 в диапазоне частот от 10 Гц до 6 МГц. Величину протонной проводимости ($Ом^{-1}см^{-1}$) рассчитывали из сопротивления, полученного экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений. В качестве электродов использовали графитовую бумагу. Измерения проводили в контакте с водой в интервале температур от 25 до 99 °С и при различной относительной влажности при 25 °С.

Для определения диффузионной проницаемости в сосуды, разделенные мембраной, помещали растворы хлорида натрия или соляной кислоты (0.1 моль/л) с одной стороны и деионизованную воду – с другой. Для определения взаимной диффузии катионов H^+/Na^+ исследовали перенос ионов через мембрану, разделяющую 0.1 М растворы NaCl и HCl с эквивалентной концентрацией аниона. В ходе эксперимента контролировали изменение удельной электрической проводимости или величины pH в сосуде, где находилась деионизованная вода (в случае диффузионной проницаемости) или раствор NaCl (в случае взаимной диффузии), с помощью кондуктометра Эксперт-002 фирмы Эконикс-эксперт или pH-метра Эксперт-001 фирмы «Эконикс-эксперт». Время окончания эксперимента определяли по стабилизации значений проводимости или pH во времени. Величину коэффициентов диффузионной проницаемости и взаимной диффузии (D, $см^2/с$) рассчитывали по формуле:

$$D = (dc/dt)Vl/S\Delta c, \quad (2)$$

где V – объем ячейки, мл; l – толщина мембраны, см; S – площадь мембраны, $см^2$; Δc – градиент концентрации, моль/л; t – время, с.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На *рис. 1* представлены микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии, гибридных мембран, содержащих 1.3 и 4.2 масс. % оксида церия. При концентрации допанта 3 масс. % размер полученных частиц находится в диапазоне от 2 до 4 нм, с увеличением количества оксида церия растет и их размер, при концентрации CeO_2 4.2 масс. % в мембране МФ-4СК размер наночастиц увеличивается в 1.5 раза.

Введение оксида церия в матрицу мембраны МФ-4СК приводит к увеличению значений СОЕ от 0.98 мг-экв/г для исходной до 1.03 мг-экв/г для МФ-4СК+5.5 масс. % CeO_2. Увеличение СОЕ связано с тем, что поверхность оксида церия обладает ионообменными свойствами и участвует в процессе ионного обмена. Модификация мембран сопровождается также увеличением их влагосодержания, причем чем выше содержание CeO_2 в матрице мембраны, тем выше ее влагосодержание (*табл. 1*).

Гибридные мембраны МФ-4СК, содержащие CeO_2, характеризуются более высокими значениями протонной проводи-

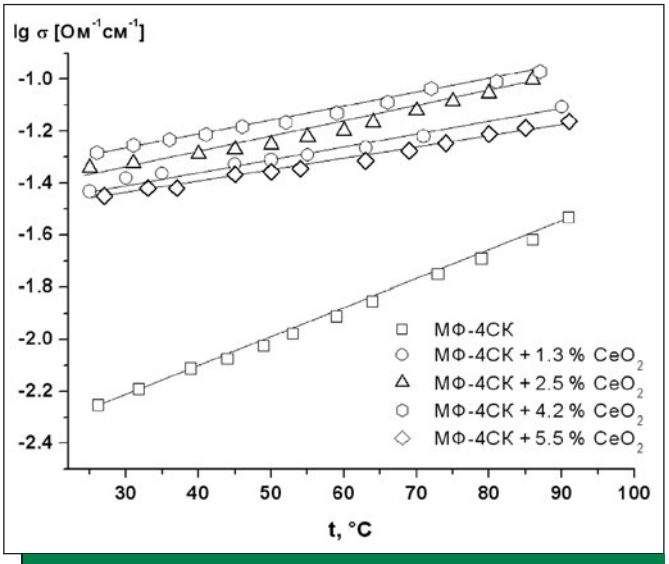


РИСУНОК 2 | Зависимости протонной проводимости от температуры, измеренной в контакте с водой, для мембран МФ-4СК, содержащих различное количество оксида церия

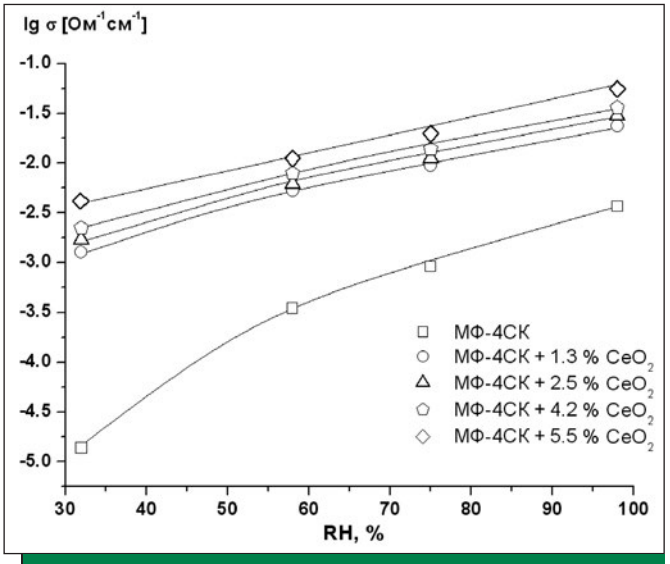


РИСУНОК 3 | Зависимости протонной проводимости от относительной влажности для мембран МФ-4СК, содержащих различное количество оксида церия

ТАБЛИЦА 2 | Коэффициенты диффузионной проницаемости и взаимной диффузии H^+/Na^+ ($см^2/с$)

D, $см^2$/сек	МФ-4СК	МФ-4СК + 1.3 % CeO_2	МФ-4СК + 2.5 % CeO_2	МФ-4СК + 4.2 % CeO_2	МФ-4СК + 5.2 % CeO_2
0.1M HCl/H_2O	$1.4\cdot10^{-6}$	$1.2\cdot10^{-6}$	$1.2\cdot10^{-6}$	$1.2\cdot10^{-6}$	$1.0\cdot10^{-6}$
0.1M $NaCl/H_2O$	$2.6\cdot10^{-7}$	$2.5\cdot10^{-7}$	$2.5\cdot10^{-7}$	$2.3\cdot10^{-7}$	$1.9\cdot10^{-7}$
0.1M HCl / 0.1M NaCl	$3.12\cdot10^{-5}$	$2.88\cdot10^{-5}$	$2.87\cdot10^{-5}$	$2.66\cdot10^{-5}$	$1.97\cdot10^{-5}$

мости, чем исходная мембрана МФ-4СК, полученная в аналогичных условиях, причем как при высокой, так и при низкой относительной влажности (*рис. 2, 3*). Зависимость проводимости, измеренной в контакте с водой, от содержания оксида церия проходит через максимум при 4.2 масс. % CeO_2 (*рис. 2*). Минимальной проводимостью при 100 % влажности среди всех модифицированных образцов обладает мембрана МФ-4СК+5.5 масс. % CeO_2. Модификация мембран оксидом церия приводит к уменьшению значений энергии активации проводимости с 25 кДж/моль для исходной до 15.6–20.9 кДж/моль для модифицированной.

С понижением относительной влажности понижается проводимость для всех мембран (*рис. 3*). При этом уже наивысшая точка, соответствующая RH = 95 %, оказывается заметно ниже проводимости, измеренной в контакте с водой из-за существенного понижения влагосодержания мембран. В условиях пониженной влажности наблюдается гораздо большее превышение проводимости гибридных мембран по отношению к исходной, чем в случае проводимости, измеренной в контакте с водой. Максимальной проводимостью в этих условиях характеризуется образец, содержащий 4.2 масс. % CeO_2. Так, например, при относительной влажности 32 % проводимость гибридных мембран на 2–2.5 порядка выше, чем исходной.

Введение оксида церия в матрицу мембраны приводит к уменьшению коэффициентов диффузионной проницаемости по отношению к 0.1 М растворам HCl и NaCl (*табл. 2*), причем с ростом содержания CeO_2 их величина понижается. Для раствора соляной кислоты величины коэффициента диффузионной проницаемости оказались примерно в 5 раз выше, чем для раствора хлорида натрия. Величины коэффициентов взаимной диффузии 0.1 М растворов NaCl и HCl примерно на 2 порядка превышают коэффициенты диффузионной проницаемости по отношению к растворам NaCl (*табл. 2*) и несколько уменьшаются с ростом содержания CeO_2 в матрице мембраны.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мембраны МФ-4СК представляют собой продукт сополимеризации перфторированного винилового эфира с тетрафторэтиленом. Ввиду одновременного присутствия гидрофильных и гидрофобных фрагментов в них протекают процессы самоорганизации, что приводит к образованию гидрофильных кластеров, формирующих в матрице мембраны систему пор и каналов [13]. По принципу «подобное растворяется в подобном» нитрат церия размещается внутри гидрофильных пор, где и происходит формирование частиц допанта. При этом стенки пор изолируют наночастицы друг от друга и могут снижать силы поверхностного натяжения, обеспечивая термодинамическую стабильность [2]. Поскольку формирование новых зародышей требует значительных затрат энергии, то при увеличении количества введенного допанта в первую очередь происходит рост размера наночастиц, а не увеличение их числа, что подтверждается данными ПЭМ (*рис. 1*). Расчеты показывают, что рост размера частиц примерно в 1.5 раза при увеличении концентрации оксида церия

от 1.3 до 4.2 масс. % соответствует увеличению их объема примерно в 3 раза при сохранении количества наночастиц.

Согласно модели ограниченной эластичности стенок пор мембраны [14], увеличение влагосодержания и проводимости при 100 % относительной влажности гибридных мембран МФ-4СК+CeO_2 по сравнению с немодифицированной МФ-4СК связано с расширением пор и каналов мембраны, вызванным влиянием допанта. При 100 % влажности перенос протонов лимитируется скоростью переноса через узкие каналы [2, 15]. В результате модификации перенос через них становится легче, проводимость возрастет, а энергия ее активации, напротив, уменьшается. После достижения некоторого значения (4.2 масс. % CeO_2) размер пор перестает увеличиваться и образуются новые участки, лимитирующие ионную проводимость: между поверхностью частицы и стенкой поры мембраны [2], что сопровождается уменьшением проводимости.

В условиях низкой относительной влажности механизм переноса протона в мембранах МФ-4СК изменяется [2]. С понижением влагосодержания увеличивается расстояние между ближайшими атомами кислорода. В порах модифицированных мембран, содержащих оксид церия, присутствует дополнительное количество атомов кислорода, по поверхности которых также происходит перенос. В результате этого заметно уменьшается длина прыжка и энергия активации проводимости. Так, в работе [16] с помощью ЯМР-спектроскопии показано, что при низкой влажности в мембранах МФ-4СК, модифицированных оксидом кремния и гетерополикислотами, частицы допанта участвуют в процессе переноса ионов. Кроме того, можно предположить, что присутствие частиц оксида церия в матрице мембраны препятствует схлопыванию пор. Поэтому проводимость гибридных мембран при низкой относительной влажности существенно выше, чем проводимость исходной мембраны.

При диффузии солей или кислот через ионообменную мембрану в воду из-за необходимости сохранения электронейтральности происходит одновременная диффузия как катионов, так и анионов. Таким образом, весь процесс лимитируется скоростью переноса ионов, диффундирующих с наименьшей скоростью. В катионообменной мембране МФ-4СК коэффициент диффузии катионов на несколько порядков выше, чем анионов, поэтому диффузионная проницаемость определяется скоростью переноса анионов [17]. Таким образом, уменьшение коэффициента диффузионной проницаемости в модифицированных мембранах свидетельствует об уменьшении скорости переноса анионов. Поскольку протонная проводимость таких мембран выше, чем исходной МФ-4СК, то можно заключить, что введение частиц оксида церия приводит к улучшению селективности транспортных процессов в гибридных мембранах, выражаемому в понижении чисел переноса по анионам.

Напротив, в процессе взаимной диффузии происходит встречная диффузия катионов водорода и натрия, а величина коэффициента взаимной диффузии определяется скоростью диффузии менее подвижного иона натрия. Поскольку концентрация катионов в таких мембранах существенно выше, чем анионов, это определяет существенно более высокие значения коэффициентов взаимной диффузии в них по сравнению с коэффициентами диффузионной проницаемости. Наиболее интересен тот факт, что с ростом содержания CeO_2 от 1.3 до 4.2 масс. % величина ионной проводимости мембран, находящихся в водородной форме заметно возрастает, а коэффициент взаимной диффузии, напротив, понижается. Это свидетельствует о том, что максимальное увеличение подвижности наблюдается именно для ионов водорода, что наиболее ценно для использования таких мембран в топливных элементах [5].

Причиной увеличения селективности транспортных процессов в гибридных мембранах является неоднородность распределения катионов и анионов внутри пор. Вблизи отрицательно заряженных за счет наличия фиксированных $-SO_3^-$ -групп стенок пор локализуется большинство катионов, образуя тонкий дебаевский слой толщиной 1 нм. Анионы исключаются из этой области за счет высокого градиента электрического потенциала. В то же время в центре поры мембраны находится практически электронейтральный раствор, состав которого, как полагают, соответствует составу контактирующего с мембраной раствора [18]. Величина проводимости любого объекта определяется произведением концентрации носителей заряда на их подвижность. Поэтому в мембране МФ-4СК катионы перемещаются преимущественно в дебаевском слое вдоль стенок пор, в то время как перенос анионов осуществляется через «свободный» раствор в центре поры [2]. Формирование частиц оксида церия в центре пор гибридных мембран приводит к вытеснению значительной части этого «свободного» раствора и содержащихся в нем анионов. Это приводит к более медленному переносу анионов в гибридных мембранах. Напротив, дебаевский слой, в котором происходит перемещение основной части катионов, при этом практически не затрагивается. Таким образом, увеличение размера частиц оксида церия с увеличением его содержания приводит к закономерному понижению коэффициента диффузионной проницаемости мембран и повышению селективности транспортных процессов (*табл. 2*, *рис. 1*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследованы транспортные свойства гибридных мембран МФ-4СК, содержащих различное количество диоксида церия (1.3–5.5 масс. %). Показано, что размер частиц в матрице мембраны возрастет при сохранении их количества. Гибридные мембраны характеризуются более высокой протонной проводимостью, как при высокой, так и при низкой относительной влажности, по сравнению с исходной МФ-4СК. В условиях низкой влажности максимальной проводимостью обладает образец МФ-4СК+5.5 CeO_2 (0.004 $Ом^{-1}см^{-1}$ при RH = 32 %, что на 2.5 порядка выше, чем проводимость МФ-4СК в аналогичных условиях). Показано, что введение оксида церия приводит к улучшению селективности переноса катионов в мембране МФ-4СК. ■

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт № 02.740.11.0847).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bose S., Kuila T., Hien Nguyen T.X., Kim N.H., Lau K.-t., Lee J.H. // Progress Polymer Sci. 2011. V. 36. P. 813.
2. Ярославцев А.Б. // Росс. нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 9–10. С. 8.
3. Alberti G., Casciola M. // Composite membranes for Medium-Temperature Fuel Cells. In Annu.Rev.Mater.Res. ed. by Clarke D.R., Ruhle M. 2003. V. 33. Alto Palo. California, USA. P. 129.
4. Tripathi B.P., Shahi V.K. // Progress Polymer Sci. 2011. V. 36. P. 945.
5. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. С.191.
6. Noto V.D., Gliubizzi R., Negro E., Vittadello M., Pace G. // Electrochemica Acta. 2007. V. 53. P. 1618.
7. Noto V.D., Lavina S., Negro E., Vittadello M., Conti F., Piga M., Pace G. // J. Power sources. 2009. V. 187. P. 57.

8. Иванов В.К., Полежаева О.С. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1602.
9. Ushakov N.M., Yurkov G.Yu., Gorobinskii L.V., Popkov O.V., Kosobudskii I.D. // Acta materialia. 2008. V. 56. P. 2336.
10. Gorobinskii L.V., Yurkov G.Yu., Baranov D.A. // Microporous and mesoporous materials. 2007. V. 100. P. 134–138.
11. Кузнецова Е.В., Сафронова Е.Ю., Иванов В.К., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1 № 4. С. 276.
12. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В. // Физико-химические свойства ионообменных смол.// Краснодар: Изд-во Краснодар. гос. ун-та. 1999. 82 с.
13. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4535.
14. Novikova S.A., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. № 3. P. 156.
15. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 11. С. 1094.
16. Сафронова Е.Ю., Волков В.И., Павлов А.А., Черняк А.В., Волков Е.В., Ярославцев А.Б. Журн. неорган. 2011. Т. 56. № 2. С. 192.
17. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 438.
18. Pourcelly G., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Yaroslavtsev A.B. // Applications of charged membranes in separation, fuel cells and emerging processes. Chapter 20 in Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules, edited by A. Ciferri and A. Perico, John Wiley & Sons, Inc. 2012. P. 761.

УДК 123.456

Влияние допирования железом на свойства нанопорошков и покрытий на основе Al_2O_3, полученных импульсным электронным испарением

С.Ю. Соковнин[1,2], В.Г. Ильвес[1], А.И. Сюрдо[2,3], И.И. Мильман[2], М.И. Власов[3]

[1] Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
[2] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
[3]Институт промышленной экологии УрО РАН, 620219, ул.Софьи Ковалевской, 20
E-mail: sokovnin@iep.uran.ru

Поступила в редакцию: 04.10.2012

Принята в печать: 11.04.2013

С помощью испарения импульсным электронным пучком в вакууме керамических мишеней Al_2O_3-Fe_2O_3 (0, 1, 3, 5 масс. % Fe_2O_3) получены многофазные нанопорошки (НП) и аморфные/аморфно-нанокристаллические (А-НК) покрытия. Удельная поверхность НП Al_2O_3-Fe_2O_3 достигала 277 м^2/г. В составе НП Al_2O_3-Fe_2O_3 обнаружены α и γ-фазы Al_2O_3 и другие неидентифицированные фазы. Все покрытия содержали незначительную долю кристаллической γ-фазы. Вторичных фаз на основе железа не обнаружено. По данным просвечивающей электронной микроскопии, мелкая фракция НП Al_2O_3-Fe_2O_3 состоит из аморфных наночастиц неправильной и квазисферической формы размером не более 10 нм, которые образуют агломераты размером до 1.5 мкм. Крупная фракция НП состоит из кристаллических сферических наночастиц с преимущественным размером около 10–20 нм. Все НП Al_2O_3-Fe_2O_3 показали ферромагнитное поведение при комнатной температуре. Максимальный магнитный отклик установлен в НП с минимальным содержанием железа (1.1 масс. %). Спектры импульсной катодолюминесценции покрытий и НП Al_2O_3-Fe_2O_3 представлены широкой полосой в диапазоне длин волн 300–900 нм, независимо от их фазового состава. Фазовые превращения в НП Al_2O_3-Fe_2O_3(1.1 % Fe) и покрытии из недопированного Al_2O_3 при нагреве до 1400 °С идут по схеме: «аморфная фаза→γ→δ→θ→α», независимо от их исходного фазового состава. Порог термической устойчивости γ-фазы в НП и покрытии из недопированного Al_2O_3 не превышает 830 °С. В А-НК покрытиях из недопированного Al_2O_3 впервые достигнут повышенный термо- и оптически стимулированный люминесцентный отклик, сопоставимый с откликом лидирующего термолюминесцентного дозиметра марки ТЛД-500К.

INFLUENCE OF DOPING BY IRON ON PROPERTIES OF NANOPOWDERS AND COATINGS ON THE BASIS OF Al_2O_3 PRODUCED BY A METHOD OF PULSED ELECTRON BEAM EVAPORATION

By means of evaporation by a pulsed electron beam in vacuum of ceramic targets of Al_2O_3-Fe_2O_3 (0.1, 3, 5 Fe_2O_3 mass. %) are received multiphase nanopowders (NP) and amorphous / amorphous -nanocrystalline coatings (A-NC). The specific surface area of NP Al_2O_3-Fe_2O_3 reached 277 m^2/g. As a part of NP Al_2O_3-Fe_2O_3 are found α and γ-phases Al_2O_3 and other non identified phases. All coatings contained an insignificant share crystalline γ-phase. Secondary phases on the basis of iron are not revealed. According to transmission electron microscopy fine fraction NP Al_2O_3-Fe_2O_3 will consist of some agglomerates in the size up to 1.5 microns, formed amorphous nanoparticles wrong and quasispherical the form, the size no more than 10 nm. Large fraction NP will consist of crystal spherical nanoparticles with the primary size about 10–20 nm. In total NP Al_2O_3-Fe_2O_3 showed ferromagnetic behavior at room temperature. The maximum magnetic response is established in NP with the minimum content of iron (1.1 mass. %). Ranges of a pulsed cathode luminescence of coatings and NP Al_2O_3-Fe_2O_3 are presented by a wide strip in a range of lengths of waves of 300–900 nm irrespective of their phase composition. Phase transformations into NP AL_2O_3-1.1 % Fe and coatings from undoped Al_2O_3 heated to 1400 °C go according to the scheme: «an amorphous phase →γ →δ →θ →α», irrespective of their initial phase composition. The threshold of thermal stability γ-phase in NP and coating from undoped Al_2O_3 doesn't exceed 830 °C. In the A-NC coatings from undoped Al_2O_3 for the first time will be reached raised thermo and optically the inspired luminescent response comparable to a response of a leading dosimeter TLD-500K.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки из Al_2O_3 широко применяются как износостойкие и диффузионные барьерные покрытия. В высокотемпературных приложениях чаще используется твердая и стабильная α-фаза Al_2O_3. Наличие промежуточных метастабильных фаз (известно не менее 24 полиморфных фаз Al_2O_3[1]) усложняет рост α-фазы Al_2O_3, особенно при низких температурах. Исследования низкотемпературного роста, направленные на формирование α-фазы, интенсивно развиваются. Отметим работы, где пленки α-Al_2O_3 получены при 760 °С с помощью реактивного магнетронного распыления [2], при 580 °С с использованием плазмосвязанного химического парового осаждения [3], при 280–560 °С с помощью нереактивного радиочастотного магнетронного распыления мишени на нуклеационные слои из оксида Cr_2O_3 [4, 5] и при 500 °С, с использованием «темплата» из Cr_2O_3 с применением реактивного магнетронного распыления [6].

Известно большое число работ по получению аморфных и аморфно-нанокристаллических (А-НК) пленок [7, 8], покрытий [9, 10], субмикронных и нанопорошков (НП) [11, 12] на основе Al_2O_3 с использованием различных высокотемпературных методов: импульсного лазерного испарения [13, 14], непрерывного и импульсного электронного испарения [15, 16], различных модификаций магнетронного распыления [9, 10], плазмохимических технологий [17, 18], детонационного синтеза [19, 20] и др.

Результаты исследований показывают, что пути образования и фазовой трансформации различных материалов на основе Al_2O_3 при дальнейшем отжиге характеризуются исключительным многообразием и зависят от множества факторов: применяемого метода и условий синтеза (времени осаждения, скорости кристаллизации, давления и состава газовой фазы), температуры и кристаллографической ориентации материала подложки [21, 22] и т.п.

При осаждении тонких пленок на относительно холодные подложки (25–250 °С [23–25]) с помощью электронного испарения чаще всего образуется аморфная фаза, которая при дальнейшем отжиге обычно превращается в γ-фазу Al_2O_3. В свою очередь, γ-фаза, в зависимости от метода получения, может оставаться термически стабильной до очень высоких температур порядка 1000–1100 °С [7].

Введение различных допантов в Al_2O_3 позволяет, с одной стороны, управлять температурой кристаллизации аморфной фазы [25], с другой – допирование железом может приводить к неожиданным фазовым превращениям при дальнейшем отжиге, например, «аморфная фаза→α-фаза Al_2O_3» [17]. В работе [17] с использованием плазмохимического метода были получены аморфные НП Al_2O_3, допированные 0.1 молем Fe, которые после отжига на воздухе трансформировались в стабильную α-фазу Al_2O_3 при рекордно низкой температуре 143 °С. С увеличением концентрации железа до 0.6 моля наблюдали типичное превращение аморфной фазы в γ-фазу Al_2O_3.

Плазмохимический метод [17] и испарение с помощью импульсного электронного пучка (ИЭП) позволяют получать наночастицы (НЧ) близкого размера (2–8 нм), поэтому было интересно воспроизвести достижения работы [17] с помощью электронного испарения и одновременно исследовать влияние железа на различные характеристики образцов Al_2O_3-Fe_2O_3 при малом уровне допирования, которое изучено слабо.

В частности, α-фаза Al_2O_3 широко применяется в дозиметрии [26]. Однако выпуск промышленных термолюминесцентных дозиметров (ТЛД) [26] из анионодефектного корунда основан на использовании затратного и длительного высокотемпературного роста стержня из Al_2O_3 в восстановительной среде с последующей механической обработкой стержня со значительной отбраковкой.

Применение тонких пленок (покрытий) или НП из Al_2O_3 в качестве рабочего тела ТЛД может стать хорошей альтернативой вышеуказанному способу получения детекторов излучения. В этом случае такие параметры, как твердость, износостойкость и прочие, отходят на второй план, а прозрачность оксидных покрытий и пленок позволяет применять их в дозиметрии с использованием метода оптически стимулированной люминесценции.

Стремление разработчиков ТЛД дозиметров использовать в качестве детекторов излучения термостабильную α-фазу Al_2O_3 и ограниченное число исследований, где в качестве рабочего тела дозиметра применялись бы аморфная или метастабильные фазы Al_2O_3, которые зачастую обладают достаточно высокой термической стабильностью, вплоть до 1000–1100 °С [27], указывают на пробелы в исследованиях данного направления.

К тому же использование электронно-лучевой технологии для получения НП, тонких пленок и покрытий позволяет вывести технологию получения детекторов излучения на промышленный уровень.

Цель настоящей работы заключалась в получении А-НК покрытий и НП на основе чистого и допированного железом оксида Al_2O_3 с помощью импульсного электронного испарения в вакууме и исследовании их структурных, магнитных, люминесцентных, дозиметрических характеристик, термической стабильности и последовательностей фазовых превращений при отжиге на воздухе до температуры 1400 °С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия и НП получали испарением керамических мишеней в вакууме (остаточное давление 4 Па) с помощью импульсного электронного пучка на установке НАНОБИМ-2 [28]. Мишени – круглые диски диаметром 60 мм, высотой до 20 мм получены спеканием прессовок, изготовленных на ручном прессе, из НП α-Al_2O_3 фирмы IAM (США) с добавками микронного порошка (1, 3 и 5 масс. %) α-фазы Fe_2O_3 (ЧДА, ГОСТ 4173-77) на воздухе при температуре 1000 °С в течение 1 ч.

Энергия электронов составляла 40 кэВ, энергия импульса электронного пучка – 1.8 Дж, длительность импульса 100 мкс, частота импульсов 100–200 Гц. Покрытия и НП получали в одинаковых условиях с различным временем осаждения (5–10 мин для покрытий, 40–60 мин для НП) и расстоянием «мишень–подложка» (5 см – для покрытий, ≈10–15 см для НП). Покрытия осаждали на покровные стекла (5 х 2.4 см) толщиной 0.13–0.18 мм; осаждение НП проводили на подложки из оконного стекла толщиной 4 мм большой площади, размещенные вокруг мишени.

Для исследования свойств НП и покрытий использовали следующие диагностики. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометрах XRD 7000 Shimadzu (Япония) и X`PERT PRO (Голландия). Удельную поверхность порошков ($S_{уд}$) определяли методом БЭТ на установке Micromeritics TriStar 3000. Термограммы нагрева/охлаждения и масс-спектры записывали с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG) на синхронном термоанализаторе STA-409-PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром QMS-403C фирмы NETZSCH.

Микроскопический анализ НП проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100. Химический анализ выполняли методом индуктивно-связанной плазмы (ICP) на спектрометре iCAP 6300 Duo. Импульсную катодолюминесценцию (ИКЛ) изучали на установке КЛАВИ-1 [29]. Магнитные характеристики устанавливали на весах Фарадея, чувствительность весов ~10^{-5} emu, диапазон измерений по магнитному полю – до 12 кЭ.

Кривые затухания оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) в режиме постоянной стимуляции, кривые термолюминесценции (ТЛ) и спектральный состав ТЛ были исследованы на специально разработанной автоматизированной установке [30]. Образцы возбуждались β-излучением источника $^{90}Sr/^{90}Y$ (P = 0.5 мГр/с) и рентгеновским излучением (Rh-анод, U = 30 кВ, I = 1–40 мкА). ТЛ- и ОСЛ-сигналы регистрировались фотоумножителями ФЭУ-106 и ФЭУ-142, в том числе с использованием монохроматора МСД-2. При измерении кривых затухания ОСЛ использовался режим непрерывной стимуляции. Источниками стимуляции служили светодиоды синего (λ_{max} = 470 нм) свечения типа СДК-С469-5-10. Для отделения стимулирующего излучения от ОСЛ-сигнала использовался фильтр УФС-2. Для сравнительных исследований люминесцентных и дозиметрических свойств использовались также обладавшие средней чувствительностью детекторы ТЛД-500К на основе монокристаллов анионодефектного корунда (α-$Al_2O_{3-δ}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах получены НП и А-НК покрытия из Al_2O_3-Fe_2O_3, толщиной 20–40 мкм на подложках из разнородных материалов, со слабой адгезией к материалу подложки.

В табл. 1 приведены параметры удельной поверхности ($S_{уд}$) НП Al_2O_3-Fe_2O_3, содержание Fe в НП (x_{Fe}) и средний размер частиц d_{BET}.

Значительное отклонение химического состава НП от состава мишеней вызвано различием парциальных давлений оксидов железа и алюминия при испарении на высоких температурах. Из данных *табл. 1* видно, что $S_{уд}$ НП Al_2O_3-Fe_2O_3 изменяется немонотонно с ростом x_{Fe}. Резкое уменьшение $S_{уд}$ при малом уровне допирования (x_{Fe} = 1.1 масс. %) по сравнению с поверхностью многофазного НП чистого Al_2O_3 [16] косвенно указывает на образование твердых растворов $(Al_{1-x}Fe_x)_2O_3$ в полиморфных фазах (α, γ и др.), входя-

ТАБЛИЦА 1 | Удельная поверхность, концентрация Fe (ICP) и средний диаметр наночастиц в НП Al_2O_3-Fe_2O_3

№ образца	1	2	3	4
Состав мишени*	Al_2O_3 [16]	Al_2O_3 – 1 % Fe_2O_3	Al_2O_3 – 3 % Fe_2O_3	Al_2O_3 – 5 % Fe_2O_3
$S_{уд}$, м²/г	270	160	277	222
x_{Fe} (масс. %)	0.06	1.1	2.5	4.1
d_{BET}**	7.4	9.3	5.4	6.7

*Содержание Fe_2O_3 в мишенях указано в масс. %.
**При расчете d_{BET} использовали плотность аморфной фазы $\rho_{аморф}$ = 3.0 г/см³ [35] и плотность объемного Al_2O_3 = 4.0 г/см³.

щих в состав многофазного порошка x_{Fe} = 1.1 %. Тенденция к снижению удельной поверхности в системе Al_2O_3-Fe_2O_3 с ростом концентрации Fe_2O_3 от 0 до 100 % (золь-гель метод) прослежена в работе [31], что отчасти согласуется с нашими данными.

Плавное изменение цвета допированных порошков с белого до светло-желтого с ростом концентрации Fe наглядно демонстрирует увеличение растворимости атомов железа в решетке Al_2O_3. В предельном случае полученный нами ранее испарением мишени из оксида Fe_2O_3 многофазный НП (относительное содержание кристаллических фаз: FeO – 61 %, Fe_3O_4 – 27%, Fe_2O_3 – 12 %) с аморфной компонентой (≈30 % объема)) имел ярко выраженный коричневый цвет [32].

Различие в цвете покрытий Al_2O_3-Fe_2O_3 с ростом x_{Fe} из-за их малой толщины (десятки микрон) визуально менее заметно.

По данным РФА, в составе НП Al_2O_3-Fe_2O_3 (x_{Fe} = 1.1 %) не обнаружено вторичных фаз, содержащих Fe. Отсутствие вторичных фаз указывает на внедрение атомов Fe в решетку Al_2O_3 и возможное образование твердых растворов $(Al_{1-x}Fe_x)_2O_3$ на основе его полиморфных фаз.

Дифрактограммы НП и А-НК покрытий на основе Al_2O_3-Fe_2O_3 приведены на *рис. 1, 2*.

Дифрактограммы образцов практически идентичны, есть незначительное отличие в интенсивности отдельных рефлексов. Достоверно идентифицированы две фазы: α- и γ-фазы Al_2O_3 (карточки PDF-2: 01-070-5679 и 00-010-0425 соответственно). Пики заметно сдвинуты в область малых углов по сравнению с данными PDF-2. На дифрактограммах *рис. 1а* присутствуют рефлексы от ряда неидентифицированных фаз. Узкие и интенсивные пики, отмеченные *на рис. 1а* черными звездочками, скорее всего, принадлежат одной фазе. Из-за большого количества неидентифицированных фаз и значительного перекрытия рефлексов (*рис. 1б*) провести расчет параметров элементарной ячейки и полуширины рефлексов для γ- и α-Al_2O_3 фаз не удалось. Корректно оценена ширина рефлекса α-фазы Al_2O_3 в *образце № 3 из табл. 1* по пику (012), $x_c(2\theta)$ = 25.289 град, ω = 0.166±0.05; средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составил 151 нм.

На дифрактограмме образца Al_2O_3 – 1.1 % Fe (*рис. 1б, образец № 2*) в диапазоне углов 30–60 градусов найдены дополнительные рефлексы (отмечены стрелками).

В отличие от результатов [17], в нашем случае при осаждении НЧ на холодные стеклянные подложки были сразу получены многофазные нанокристаллические порошки, содержащие α- и γ-фазы Al_2O_3 и ряд других неидентифицированных фаз. Аморфная фаза в НП методом РФА не обнаружена.

Отметим, что в работе [33] исследовали образцы Fe_2O_3 – (1, 3, 9 масс. %) Al_2O_3 и на дифрактограмме образца 91 % Fe_2O_3 – 9 % Al_2O_3 была отмечена «сильная пертурбация» кристаллической фазы Fe_2O_3, в рентгеновских спектрах также обнаружили ряд неопознанных пиков, наличие которых связали с образованием $(Al_xFe_{1-x})_2O_3$ твердых растворов в оксидной системе. Любопытно, что в образце Fe_2O_3 – (9 масс. %) Al_2O_3 авторы [33] отметили преобладание аморфной фазы (Al_2O_3 имеет тенденцию к более легкой аморфизации по сравнению с Fe_2O_3).

В работе [31] в серии образцов Al_2O_3 – (0–100 %) Fe_2O_3 с помощью РФА показали наличие фаз – α-Al_2O_3 и гематита. Анализ мессбауэровских спектров показал также наличие двух железосодержащих фаз.

Отметим, что образование α- и θ-фаз в НП на основе чистого Al_2O_3, полученных с помощью различных высокотемпературных газофазных методов (PLD, ЭВП), испарением непрерывным электронным пучком, CVD, MOCVD, ранее не наблюдали. Незначительную долю α-фазы Al_2O_3 (30 %) получали лишь в многофазных детонационных покрытиях [34].

Таким образом, наши данные РФА и работ [31, 33] указывают на достаточно сложный механизм фазообразования различных материалов в системе Al_2O_3–Fe_2O_3, независимо от метода получения и концентрации допанта.

Микроскопический анализ НП Al_2O_3-Fe_2O_3 (x_{Fe} = 1.1 % Fe) показал (*рис. 2*), что НП состоит из мелкокристаллической и крупнокристаллической фракций. Мелкая фракция (*рис. 2а*) – агломераты размером до 1–1.5 мкм, которые состоят из аморфных НЧ неправильной и квазисферической формы размером ~3–10 нм. Отдельные крупные НЧ сферической формы диаметром ~20–30 нм в составе мелкой фракции имеют ядро-оболочечное строение – кристаллическое ядро и аморфную оболочку толщиной ~2–3 нм (*рис. 2б*). Крупная фракция содержит в основном кристаллические НЧ сферической формы различного диаметра, ~10–20 нм (*рис. 3в*). На электронограммах НЧ крупной фракции есть нормальные точечные и кольцевые рефлексы (*вставка на рис. 2в*).

В отличие от НП покрытия из Al_2O_3–Fe_2O_3 содержали в основном аморфную компоненту. На *рис. 3* представлены дифрактограммы покрытия Al_2O_3–Fe_2O_3 (1 масс. % Fe) осажденного за 5 мин, до и после отжига на воздухе при температуре 300 °С в течение 2 ч. На дифрактограмме неотожженного покрытия присутствуют пики, характерные для фазы γ-Al_2O_3 (PDF-карточка 00-010-0425). После отжига появился рефлекс вблизи 2θ≈34.4 градуса (отмечен на *рис. 2* символом **)*, который не характерен для γ-Al_2O_3. Вероятнее всего, рефлекс при 2θ≈34.4 отвечает фазе δ-Al_2O_3 (карточка 00-046-1215). Однако однозначно интерпретировать видимые изменения на дифрактограммах покрытия до и после отжига достаточно сложно, так как интенсивности рефлексов малы.

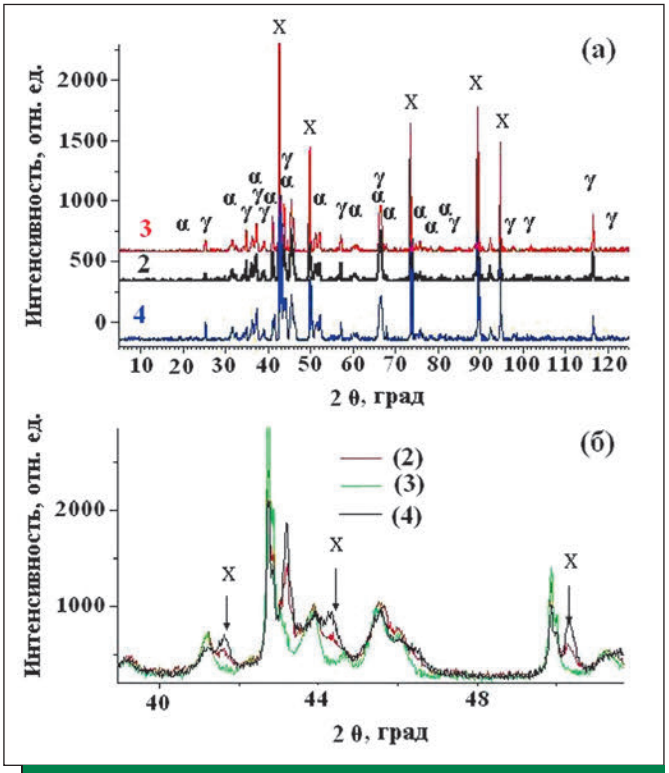


РИСУНОК 1 | а) Дифрактограммы образцов НП Al_2O_3-Fe_2O_3 (№№ 2–4, *табл. 1*), значком X – неидентифицированная фаза; б) увеличенный фрагмент дифрактограмм НП Al_2O_3-Fe_2O_3 в диапазоне углов 2θ = 40–50 градусов. Стрелками отмечены пики неидентифицированной X-фазы в образце № 2 (*табл. 1*)

Условия получения НП и покрытий различались временем осаждения и расстоянием «мишень-подложка».

Таким образом, установлено, что фазовый состав покрытий и НП зависел от времени осаждения НЧ. Вероятно, что длительное термическое воздействие (время осаждения НП составляло 40–60 мин) при последовательном слоевом осаждении НЧ на холодную подложку индуцировало кристаллизацию аморфной фазы в НП и привело к образованию нескольких кристаллических фаз.

Влияние плазменного факела с испаряемой мишени на изменение фазового состава НП маловероятно из-за большого расстояния между мишенью и подложками (10–15 см). И наоборот, при осаждении покрытий из-за малого расстояния «мишень–подложка» (5 см) не исключено влияние термического воздействия плазменного факела на покрытия.

Покрытия из чистого Al_2O_3, полученные нами ранее осаждением в вакууме, также были либо чисто аморфными, либо АН-К, с малой долей γ-фазы Al_2O_3 в аморфной матрице. Однако покрытия из Al_2O_3-Fe всегда содержали незначительную долю γ-фазы.

Отсутствие заметного роста новых нанокристаллов γ-фазы в покрытии Al_2O_3 – 1.1 % Fe (*рис. 3*) после отжига при температуре 300 °С согласуется с данными DSC термограммы НП Al_2O_3 –1.1 % Fe (*рис. 4а*), из которой видно, что кристаллизация аморфной фазы в НП (экзотермический пик) начинается с температуры около 470 °С. Если предположить, что кристаллизация аморфной фазы в покрытии и НП идут сходным образом, то отсутствие роста новых кристаллов γ-фазы в покрытии (рост новых нанокристаллов γ-фазы наблюдали при отжиге (300 °С) в покрытии из чистого Al_2O_3 (здесь не приводится)) указывает на ингибирующее действие добавок железа на температуру кристаллизации аморфной фазы.

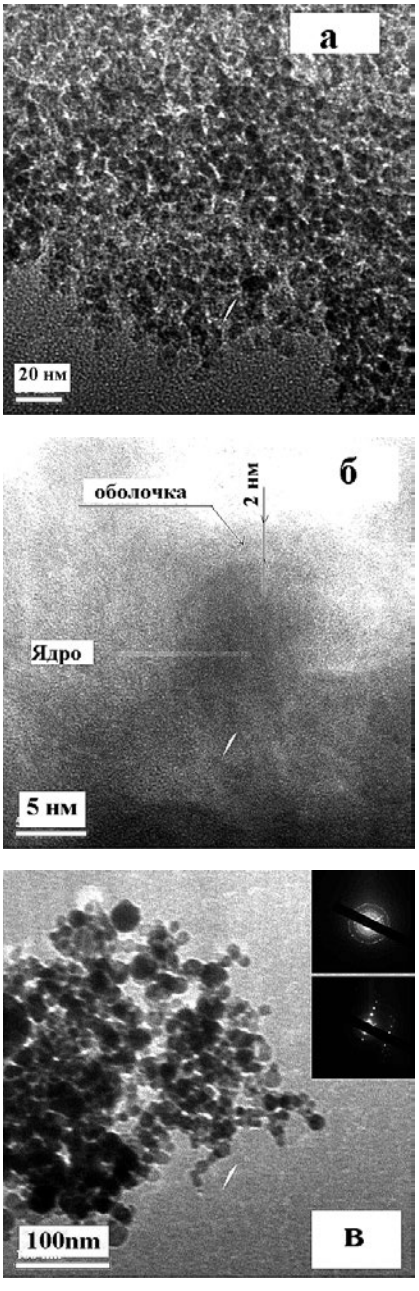


РИСУНОК 2 | ТЕМ и ТЕМ HR снимки НП Al_2O_3 – 1.1 % Fe: а – ТЕМ снимок аморфных НЧ мелкой фракции; б – ядро-оболочечная НЧ в мелкой фракции; в – частицы крупнокристаллической фракции НП (на вставке – точечные и кольцевые рефлексы на электронограммах кристаллических НЧ)

На *рис. 4а* представлена термограмма синхронного нагрева DSC- TG многофазного НП Al_2O_3–Fe_2O_3 (1.1 масс. % Fe). Два первых эндотермических пика (**1**) на *кривой DSC* вызваны испарением адсорбированной воды с поверхности НП. Экзотермический пик в температурном диапазоне 470–825 °С отвечает кристаллизации аморфной компоненты НП, приводящей к образованию γ-фазы Al_2O_3. Два последующих экзотермических пика в температурных интервалах 825–910 °С (**2**) и 910–1220 °С (**3**), вероятнее всего, вызваны последовательными фазовыми превращениями γ→δ и δ→θ. Экзотермический пик (**4**) от заключительного превращения θ→α отчетливо виден на *кривой DSC* с температуры 1220 °С. На неполное пре-

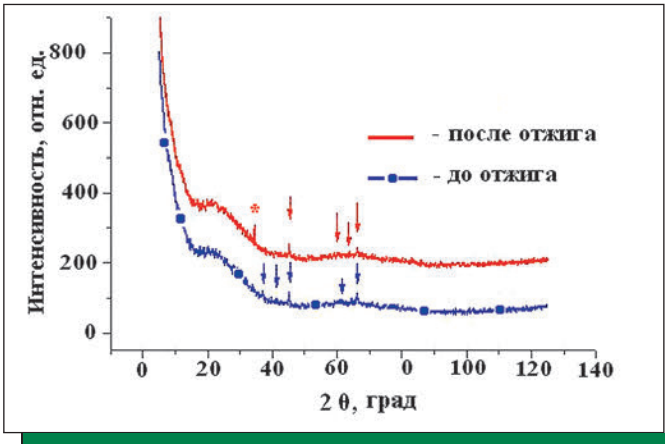


РИСУНОК 3 | Дифрактограммы А-НК покрытия Al_2O_3 – 1.1 % Fe до и после отжига на воздухе при температуре 300 °С в течение 2 часов, обработанные сглаживанием по 5 точкам

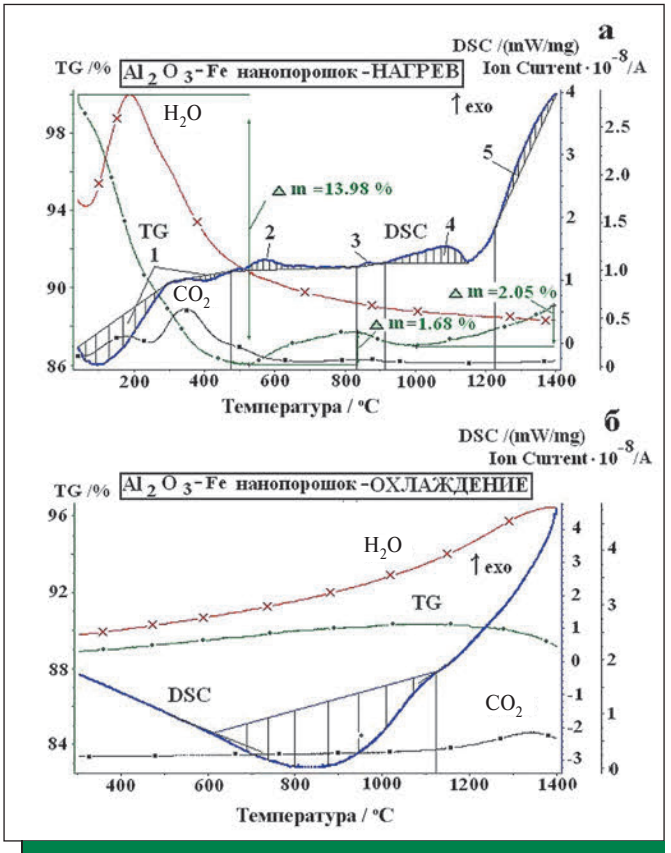


РИСУНОК 4 | а – Термограммы нагрева DSC-TG и масс-спектры H_2O и CO_2 НП Al_2O_3–Fe_2O_3 (1.1 % Fe). (Цифрами обозначены: **1** – испарение адсорбированной воды, **2** – кристаллизация аморфной фазы в γ-фазу Al_2O_3, **3** – γ→δ, **4** – δ→θ, **5** – θ→α); б – термограммы охлаждения DSC-TG и масс-спектры H_2O и CO_2 НП Al_2O_3 – 1.1 % Fe. Скорость нагрева/охлаждения – 10 °С/мин

вращения θ-фазы НП в стабильную фазу α-Al_2O_3 указывает мощный термический пик на кривой охлаждения при температуре около 1120 °С (*рис. 4б*).

Из *кривой TG* (*рис. 4а*) следует, что испарение воды из НП завершается при достаточно низкой температуре, около 500 °С. Немонотонный рост массы образца при дальнейшем повышении температуры, наиболее вероятно, связан с отжигом дефектов (кислородных вакансий), количество которых изменяется сложным образом в результате изменения структуры НП в ходе последовательных фазовых превращений. Непрерывный рост массы НП до температуры 1400 °С показывает, что дефекты в НП сохраняются даже при очень высокой температуре. Известно, что на начальной стадии нагрева γ-фазы Al_2O_3 происходит рост ее удельной поверхности в результате образования наноразмерных пор (2–3 нм) [35]. В частности, в [36] показано, что введение атомов вольфрама в аморфный Al_2O_3 приводит к росту количества нанопор по сравнению с числом нанопор в чистом Al_2O_3. Не исключено, что подобное влияние могут оказывать атомы Fe на аморфные покрытия из Al_2O_3-Fe_2O_3, полученные электронным испарением. Кристаллизация аморфной фазы в НП на начальной стадии нагрева приводит к росту концентрации и измельчению нанокристаллов γ-фазы и соответственно к увеличению числа кислородных вакансий, что и вызывает дальнейший рост массы образца за счет отжига вакансий при повышении температуры. Температурный диапазон кристаллизации аморфной фазы (475–825 °С) указывает, что порог термической стабильности γ-фазы в НП Al_2O_3–Fe_2O_3 ограничен сверху температурой в 825 °С. Последовательность фазовых превращений в НП Al_2O_3–Fe_2O_3 происходит по схеме «аморфная фаза→γ→δ→θ→α», хорошо известной из литературы при кристаллизации расплава Al_2O_3 и стабилизации α-фазы из бемита, аморфных анодированных пленок [21]. Отметим, что в литературе достаточно скудно освещен вопрос о реверсивности фазовых превращений метастабильных фаз Al_2O_3; в частности, в [21] указано на отсутствие реверсивных превращений при понижении температуры. Однако наличие большого термического эффекта на кривой охлаждения НП Al_2O_3–Fe_2O_3 (*рис. 4б*) вызывает сомнение в достоверности заявления [21]. В ряде работ показана возможность реверсивной трансформации стабильной α-фазы по реакции α→γ под действием сжатия и сдвига при вибронагружении [37], высокого давления, температуры и сдвиговых напряжений в точках контакта [38], при облучении корундовой керамики быстрыми нейтронами [39].

Мы также наблюдали значительные термические эффекты на кривых охлаждения DSC в многофазных НП на основе чистого Al_2O_3 и Al_2O_3–Cu (1.7 масс. % Cu) [16], предварительно нагретых до температуры в 1400 °С, что указывает на возможность реверсивности полиморфных превращений в метастабильных фазах Al_2O_3, однако изучение этого вопроса выходит за рамки данной работы.

Для исследования фазовых превращений в покрытии из чистого Al_2O_3 (по данным РФА, аморфное покрытие содержало около 16 масс. % кристаллической γ-фазы Al_2O_3) приготовили образец, который сняли со стеклянной подложки с помощью фольги из титана. Фазовые превращения в А-НК покрытии из чистого Al_2O_3 также идут по схеме «аморфная фаза→γ→δ→θ→α». Вначале из покрытия испаряется адсорбированная вода (эндотермический пик **1** на *рис.5а*). Кристаллизация аморфной фазы начинается при значительно более низкой температуре (250 °С, экзотермический пик **2**), чем в НП Al_2O_3–1.1 % Fe (470 °С), что может быть вызвано каталитическим влиянием паров воды на температуру кристаллизации аморфной фазы [40]. Температура начала превращения γ→δ (830 °С, экзотермический пик **3**) в покрытии практически совпадает с аналогичной температурой в НП Al_2O_3–1.1 % Fe. Однако, экзотермический пик **4** от превращения δ→θ в покрытии выражен значительно слабее, чем в НП. Превращение θ→α в покрытии (экзотермический пик **5**) также начинается при более низкой температуре (~1080 °С), чем в НП. Очевидно, что допирование Al_2O_3 железом оказывает ингибирующее влияние на температуру кристалли-

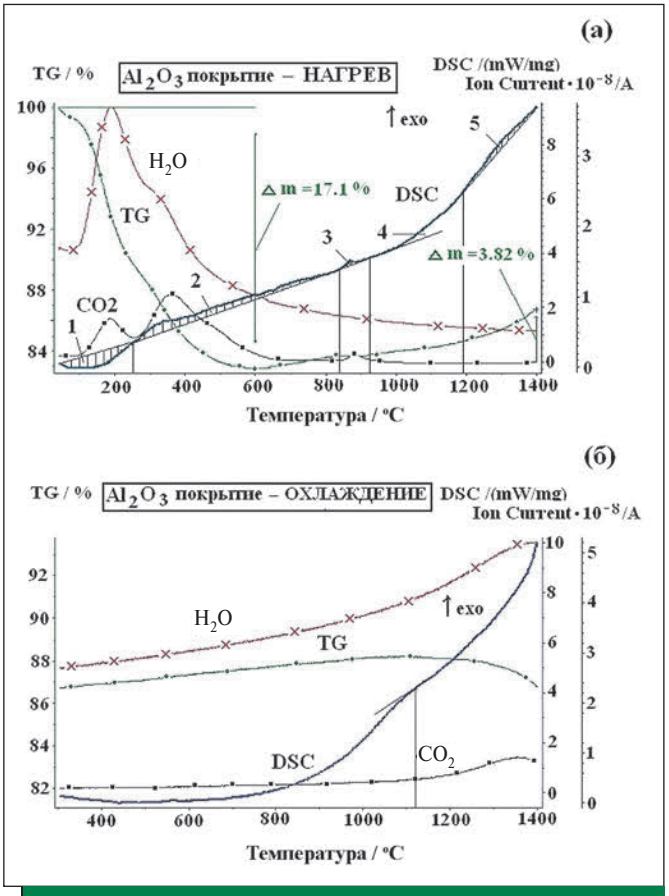


РИСУНОК 5 | а – Термограммы нагрева DSC-TG и масс-спектры H_2O и CO_2 аморфно-нанокристаллического покрытия Al_2O_3 (цифрами обозначены: **1** – испарение адсорбированной воды, **2** – кристаллизация аморфной фазы в γ-фазу Al_2O_3, **3** – γ→δ, **4** – δ→θ, **5** – θ→α); б – термограммы охлаждения DSC-TG и масс-спектры H_2O и CO_2 аморфно-нанокристаллического покрытия Al_2O_3-Fe_2O_3 (1.1 % Fe). Скорость нагрева/охлаждения – 10 °C/мин

зации аморфной фазы и температуру фазового превращения θ→α, но не влияет на температуры полиморфных превращений других промежуточных фаз. Из *кривой TG* видно, что вода испаряется из покрытия при температуре около 600 °C. Дальнейший немонотонный рост массы образца, аналогичный росту массы образца в НП Al_2O_3–1.05 % Fe, вероятнее всего, связан с отжигом дефектов (кислородных вакансий), который протекает вплоть до температуры 1400 °C. Наличие термического эффекта на кривой охлаждения ДСК покрытия (*рис. 5б*) также подтверждает отсутствие окончательной трансформации покрытия в стабильную α-фазу алюминия при нагреве до 1400 °C и возможность реверсивной трансформации метастабильных фаз при охлаждении.

Поиск ферромагнетизма при комнатной температуре (ФМКТ) в разбавленных магнитных полупроводниках и оксидах является одним из наиболее интригующих направлений в современной физике магнетизма [41–43]. В частности, ФМКТ в недопированном Al_2O_3 (так называемый d^0 ферромагнетизм [44]) обнаружен в работах [45, 46]. Нами ранее также установлено наличие ФМКТ в НП Al_2O_3-Cu (Al) [16], ZnO, ZnO-Zn [47], ZnO-Zn-Cu [48], ZnO-Zn-Fe [31, 49], CeO_2, CeO_2-C,CeO_2-Cu[50], ZnS, ZnS-Al [51].

Физические свойства нанокомпозитных материалов, состоящих из металлических или оксидных нанокристаллов, внедренных в диэлектрическую матрицу, значительно отличаются от физических свойств соответствующих объемных материалов. Свойства таких материалов можно изменять не только за счет размера, формы и содержания внедренных НЧ, а также за счет природы матрицы и интерфейса между НЧ и матрицей. При внедрении металлических НЧ в оксидную матрицу достаточно трудно избежать окисления и агломерации частиц в процессе синтеза нанокомпозита, чему отчасти препятствует низкая растворимость металлических частиц в матрице. И наоборот, достаточно высокая граница растворимости оксидных НЧ в матрице, наблюдаемая во многих системах «оксид-оксид», способствует получению гомогенных твердых растворов с высоким содержанием допанта.

Получение композитов, содержащих в аморфной или кристаллической оксидной матрице Al_2O_3 магнитные наночастицы, представляется весьма перспективным, так как такие материалы проявляют необычные, уникальные магнитные свойства. Например, мезопористые оксиды кремния и титана, допированные наноразмерными частицами α-Fe_2O_3, характеризуются суперпарамагнитными свойствами [52, 53], хотя сами наночастицы α-Fe_2O_3 – антиферромагнитны.

Магнитные свойства двойной оксидной системы Al_2O_3-Fe_2O_3 изучены недостаточно полно. Большинство магнитных исследований посвящено изучению нанокомпозитных материалов. Например, сообщается, что гранулированные тонкие пленки Fe-Al_2O_3, полученные имплантацией ионов Fe в монокристаллы α-Al_2O_3, показывают суперпарамагнитное поведение [54]; нанокомпозиты Fe-Al_2O_3, содержащие наночастицы α-фазы Fe с оболочкой из Al_2O_3 (золь-гель метод [55]), ферромагнитны; в структурированных нанокомпозитных пленках, состоящих из пяти слоев Fe в аморфной матрице Al_2O_3 (импульсное лазерное осаждение), установлен переход из ферромагнитного состояния при низкой температуре в суперпарамагнитное состояние при температуре 23 K для образцов, содержащих изолированные квазисферические нанокристаллы [56], и т.д.

Компоненты системы Al_2O_3-Fe_2O_3 в наноразмерной форме показывают ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Намагниченность тонких пленок из Al_2O_3 (радиочастотное распыление) [67] и НЧ Al_2O_3 (отжиг $Al(OH)_3$ при 500 °C) [68] достигала 4.6 emu/см^3 и $3.5\cdot10^{-3}$ emu/g соответственно.

Вторым компонентом системы может быть одна из форм оксида железа (III) – маггемит (γ-Fe_2O_3) или гематит (α-Fe_2O_3). Маггемит обладает сильными ферромагнитными свойствами с намагниченностью насыщения в 80 emu/g. Гематит – типичный антиферромагнетик с температурой Нееля, равной 680 °C. Однако при комнатной температуре частицы гематита (наностержни) ведут себя подобно слабому ферромагнетику с низкой намагниченностью насыщения порядка 0.6 emu/g [57], а иногда показывают высокую намагниченность насыщения (~13 emu/g) [58]. Возникновение ферромагнитных свойств в гематите [58] связывали с большим числом точечных дефектов в образце, так как после отжига образец снова становился антиферромагнитным. Необратимое фазовое превращение γ→α в НЧ Al_2O_3, полученных газофазным методом, происходит при температуре 400 °C. В нанокристаллическом Fe_2O_3, полученном методами мокрой химии, превращение γ→α фиксировали в диапазоне температур 300–500 °C в зависимости от использованного экспериментального метода [59, 60]. Наблюдаемое различие в оценках температуры фазового перехода γ→α до конца не объяснено [61].

Поэтому представляло определенный интерес проследить эволюцию ферромагнитного отклика в НП Al_2O_3-Fe_2O_3, полученных электронным испарением, с увеличением содержания железа в диамагнитной матрице Al_2O_3.

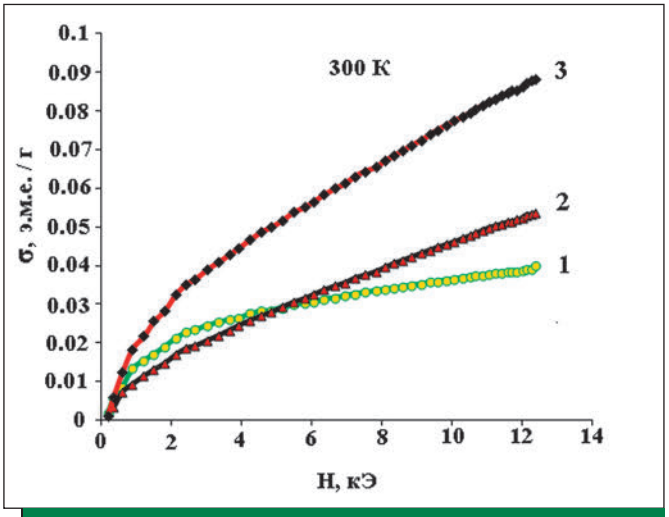


РИСУНОК 6 | Кривые намагничивания НП Al_2O_3–Fe_2O_3 в магнитном поле до 12 кЭ (1 – x_{Fe} = 1.1 %, 2 – x_{Fe} = 2.5, 3 – x_{Fe} = 4.2)

Магнитные измерения показали, что все НП Al_2O_3-Fe_2O_3, полученные электронным испарением, обладали слабыми ферромагнитными свойствами при комнатной температуре (*рис. 6*).

Максимальный ферромагнитный отклик установлен в образце с минимальным содержанием Fe = 1.1 масс. % (*кривая 1* на *рис.6*). Магнитный момент на атом Fe у данного образца составил $3.8 \cdot 10^{-2}$ μ_B/Fe. Расчетный вклад от примеси Fe в нулевом валентном состоянии должен бы быть значительно выше (2.2 emu/g), что указывает на отсутствие Fe в свободном состоянии в НП и согласуется с данными РФА. Наклон кривых намагничивания НП с ростом концентрации ионов Fe указывает на усиление парамагнитного вклада, что вполне разумно, учитывая, что с ростом концентрации железа восприимчивость должна расти. Магнитный момент на атом Fe в образцах с содержанием железа 2.5 и 4.1 масс. % составил $2.2 \cdot 10^{-2}$ и $1.9 \cdot 10^{-2}$ μ_B/Fe соответственно.

Таким образом, с ростом концентрации Fe в НП магнитный момент в системе Al_2O_3-Fe_2O_3 уменьшался. Отсутствие информации о валентном состоянии ионов Fe в твердых растворах различных фаз железа в многофазных НП Al_2O_3-Fe_2O_3 не позволило сделать однозначного вывода о природе ферромагнетизма в данных материалах.

Однако наличие большого числа кислородных вакансий в НП (рост массы НП (*кривая TG* на *рис. 4а*) за счет отжига кислородных вакансий при нагревании выше 500 °C), мелкой аморфной фракции (*рис. 2а*) и аморфных оболочек на поверхности отдельных НЧ порошка (*рис. 2б*) (из работ Страумала и др. [62, 63] широко известно, что ферромагнитное состояние может поддерживаться пеноподобной сеткой на границах зерен, состоящей из аморфных слоев различной толщины) может приводить к возникновению магнитных моментов, локализованных на кислородных вакансиях. Поэтому наиболее вероятно, что ферромагнетизм в НП Al_2O_3 и Al_2O_3-Fe_2O_3 все же связан с дефектной структурой (кислородными вакансиями) порошков. К тому же максимальный магнитный момент зафиксирован в образце Al_2O_3–1.1 % Fe с минимальным содержанием магнитных ионов Fe, которое значительно ниже порога перколяции (обычно единицы масс. % магнитного допанта [64]). Этот факт подтверждает распространенное среди исследователей магнетизма мнение [45, 57, 58, 65, 66] об отсутствии логической корреляции между магнитным откликом и концентрацией магнитного допанта в разбавленных магнитных полупроводниках. Отметим, что намагниченность насыщения в многофазных НП чистого Al_2O_3 и Al_2O_3–Al в [16] (содержание примесей Fe в НП (ICP) не превышало $6.07 \cdot 10^{-2}$ и $3.9 \cdot 10^{-2}$ масс. % соответственно) достигала (0.27–0.06) – (0.01–0.04) emu/g соответственно. Мы не привели вышеуказанные данные в [16] лишь по причине высокой магнитной неоднородности НП, однако сопоставимый по порядку величины магнитный отклик НП Al_2O_3 и Al_2O_3–Al с намагниченностью НП Al_2O_3-Fe_2O_3 при значительно меньшем содержании магнитных примесей Fe (10^{-2} масс. %) в недопированных НП напрямую указывает на первочередную роль дефектов в формировании магнетизма в допированных и недопированных НП на основе Al_2O_3.

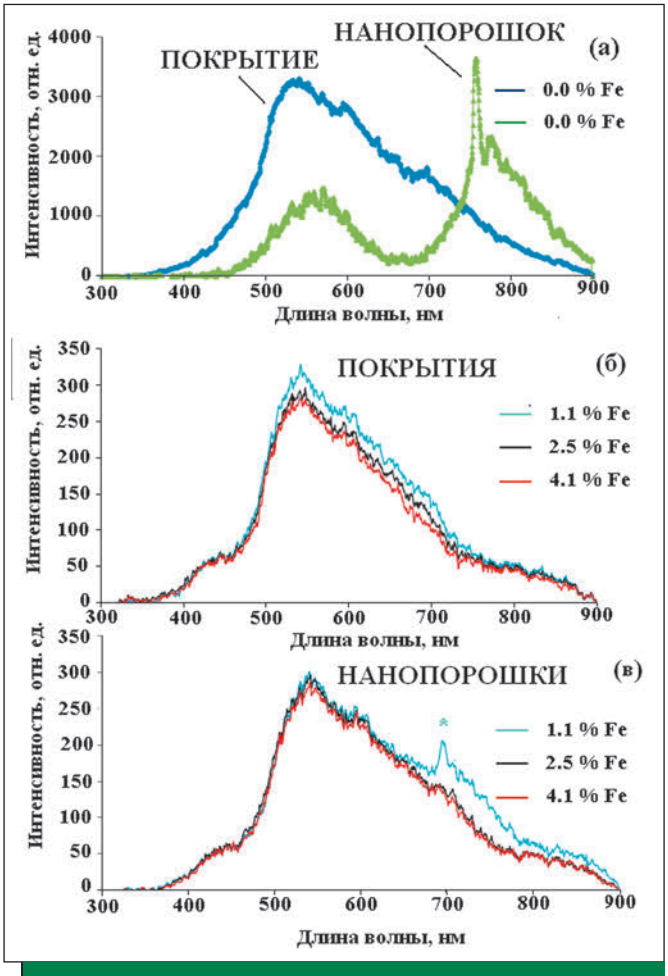


РИСУНОК 7 | Спектры ИКЛ: а – НП и покрытия из чистого Al_2O_3; б – покрытий Al_2O_3–Fe_2O_3; в – НП Al_2O_3–Fe_2O_3

На *рис. 7а* представлены ИКЛ спектры многофазного НП [16] и А-НК покрытия на основе чистого Al_2O_3. В спектре НП Al_2O_3 обнаружены две широкие полосы в зеленой и красной областях спектра. Спектр А-НК покрытия из Al_2O_3 характеризуется непрерывной широкой полосой в видимом диапазоне длин волн 350–900 нм. Наглядное различие спектров ИКЛ порошка и покрытия из чистого Al_2O_3, которые были получены при одинаковых условиях (различие только по времени испарения и расстоянии «мишень–подложка»), подтверждает их разный фазовый состав и гипотезу о зависимости фазообразования покрытий и НП при импульсном электронном испарении от времени осаждения НЧ.

Любопытно, что спектры ИКЛ покрытий и НП из Al_2O_3-Fe_2O_3 (*рис. 7б, в*) схожи между собой и спектром А-НК покрытия из чистого Al_2O_3 (*рис. 7а*). В допированных

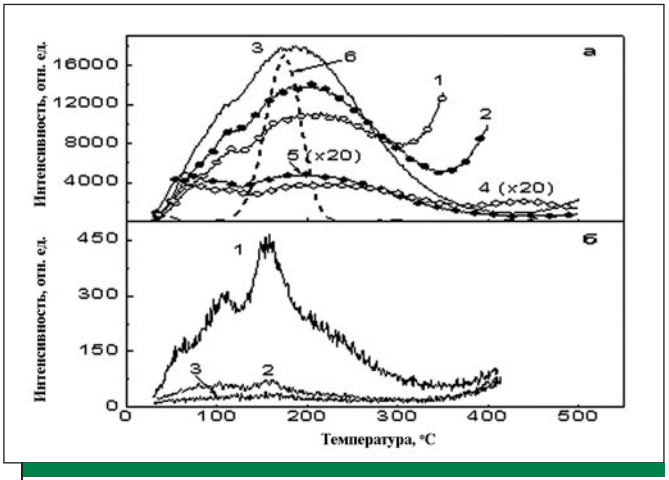


РИСУНОК 8 | а – Кривые ТЛ образцов покрытий Al_2O_3 до (1–3) и НП Al_2O_3 (4, 5), измеренные после отжига при 350 °С (кривые 1, 4), 400 °С (2), 500 °С (3, 5), и образца ТЛД-500К (6), б – кривые ТЛ образцов покрытия Al_2O_3 – 1 % Fe_2O_3 (1), Al_2O_3 – 3 % Fe_2O_3 (2) и Al_2O_3 – 5 % Fe_2O_3 (3). Скорость нагрева – 2 °С/с, доза рентгеновского облучения – 3.6 Гр

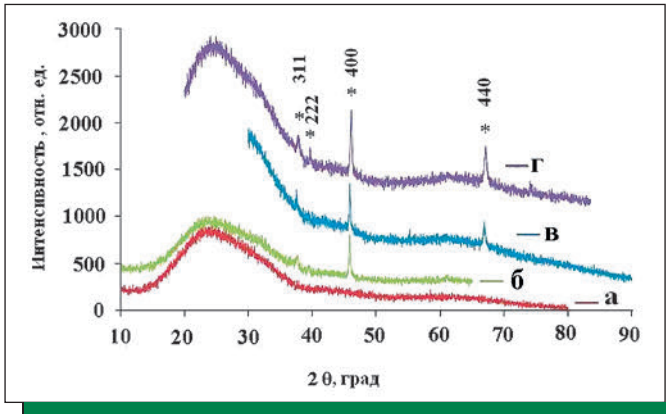


РИСУНОК 9 | а – Дифрактограмма аморфного покрытия; б, в – дифрактограммы А-НК покрытия до отжига в углах θ = 10–65 град и θ = 30–90 град; г – дифрактограмма А-НК покрытия после отжига (*) показаны индексы Миллера для фазы γ-Al_2O_3

Fe_2O_3 порошках и покрытиях зависимость спектров свечения ИКЛ от фазового состава не прослеживается. Наблюдается лишь незначительное снижение интенсивности катодолюминесценции с ростом концентрации Fe в обоих материалах. Отчетливый пик на длине волны 695.09 нм на кривой ИКЛ спектра НП с x_{Fe} = 1.1 % (отмечен знаком (*) на *рис. 7в*) относится к α-Al_2O_3 и подтверждает данные РФА. Появление пика α-фазы в спектре НП Al_2O_3-Fe_2O_3 подтверждает тенденцию предпочтительного роста α-фазы в нанопорошках при малом уровне допирования Fe, установленную в работе [17].

Исследования термолюминесценции (ТЛ) и оптически стимулированной люминесценции (ОСЛ) у 12 образцов А-НК покрытий и 8 образцов НП из недопированного Al_2O_3, изготовленных в одном цикле испарения, показали, что у части образцов А-НК покрытий имелся значительный люминесцентный выход. На *рис. 8а* изображены типичные кривые ТЛ образцов А-НК покрытий (*кривые 1–3*), НП (*кривые 4–5*) и для сравнения приведенная к массе покрытия кривая ТЛ образца дозиметра марки ТЛД-500К (*кривая 6*). Из представленных данных следует, что ТЛ-выход у всех образцов НП на два порядка ниже, чем у наиболее эмиссионно-активных образцов А-НК покрытий и ТЛД-500К. Кроме того, обращает внимание, что отжиг А-НК покрытий при 350 °С (*кривая 1*), 400 °С (2), 500 °С (3) и НП при 350 °С (4) и 500 °С (5) повышает люминесцентную активность, что хорошо согласуется с данными DSC-TG об инициировании переходов «аморфное состояние γ-фаза» в исследуемых объектах [69]. Если низкие ТЛ- и ОСЛ-отклики НП и тонких слоев из Al_2O_3 отмечались во многих исследованиях их люминесцентных свойств [70–72], то необычно высокие их величины для части синтезированных в работе А-НК покрытий, которые сравнимы с аналогичными для ТЛД-500К, наблюдаются впервые.

Введение примеси железа в образцы А-НК покрытий существенно изменяет кривые термовысвечивания и ТЛ-выход (*рис. 8б*). Кривые становятся более структурированными, на них наблюдаются два максимума при 130 и 160 °С и две особенности в виде плеч при 80 и 200 °С. Важно отметить, что подобные кривые ТЛ наблюдаются у кристаллов α-Al_2O_3 с примесями переходных металлов [73–76]. С ростом концентрации примеси Fe от 1 до 5 % ТЛ-выход уменьшается в 15 раз, а в сравнении с недопированными А-НК покрытиями – в 50–75 раз. Такое падение ТЛ-отклика при введении малоактивной примеси Fe не является чем-то аномальным. Так, легирование монокристаллов α-Al_2O_3 переходными металлами, особенно в таких значительных концентрациях, может приводить к полному подавлению люминесцентной активности [74].

Тем не менее образцы Al_2O_3 – 1 % Fe_2O_3 обладают ТЛ-выходом, не уступающим таковым для НП, слоев и покрытий Al_2O_3, полученных по различным технологиям [70–72]. Более того, поскольку фазовые переходы в системе Al_2O_3-$(Fe_2O_3)_x$ (x = 0–5 %), как отмечено выше, могут происходить как при пониженных, так и повышенных температурах, представляет интерес проследить за трансформацией кривых ТЛ и ОСЛ в широком температурном диапазоне отжига, сравнивая, если возможно, подобные зависимости для А-НК покрытий из Al_2O_3 и Al_2O_3-Fe_2O_3.

В этой связи сначала были отобраны две серии образцов А-НК покрытий из номинально чистого Al_2O_3 с минимальными (тип 1) и максимальными (тип 2) ОСЛ- и ТЛ-откликами. Проведенное сопоставление ОСЛ, ТЛ-свойств и местоположения подложки при испарении ИЭП позволило установить, что при прочих равных условиях (толщина покрытия, его однородность) ОСЛ- и ТЛ-выходы зависели от геометрии размещения образцов относительно плазменного факела распыляемого материала. Кроме того, из данных РФА следует (*рис. 9*), что в обоих типах образцов доминирующим является аморфный компонент, проявляющийся на дифрактограммах в виде плавной кривой диффузного рассеяния, как у образца типа 1 с малым откликом (*кривая а*). В образцах типа 2 с повышенным ОСЛ- и ТЛ-выходом имеется до 10–20 % γ-фазы (*кривые б, в*). Более того, на дифрактограмме образца типа 2 (*кривая г*), отожженного при 300 °С, наряду с ростом характерных для γ-фазы рефлексов 311, 400 и 440 появляется пик 222, свидетельствующий об образовании новых типов нанокристаллитов γ-фазы с иной ориентацией, вклад которой был оценен по интенсивности характерных пиков 400 и 440 (карточка 00-029-0063 базы данных PDF-2) с использованием программы XRD Crystallinity.

Типичные кривые затухания ОСЛ для образцов типа 1 и 2 на стеклянной подложке представлены на *рис. 10а* при дозе рентгеновского облучения D_X = 3.6 Гр. Видно, что отличие у них в ОСЛ-отклике (*кривые 1* и *2*) составляет не менее двух порядков. Более того, у образца типа 2 и детектора ТЛД-500К со средней чувствительностью нормированные на массу чувствительного слоя ОСЛ-выходы сравнимы (*кривые 2* и *3*).

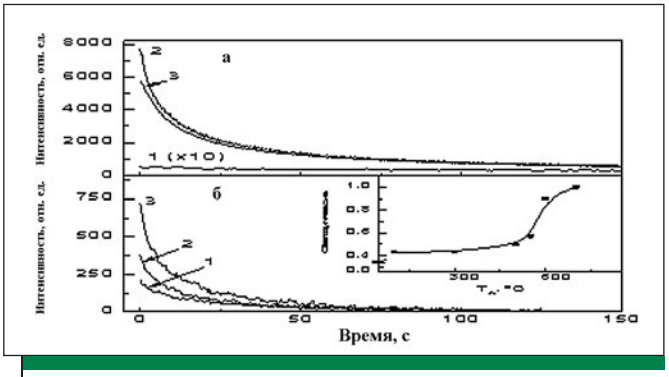


РИСУНОК 10 | а – Кривые затухания ОСЛ образцов типа 1 (1) и 2 (2), детектора ТЛД-500К (3) при Т=25 °С и D_X = 3.6 Гр; б – кривые ОСЛ образца типа 2, измеренные при Т = 25 °С, D_X = 0.1 Гр после изохронного отжига при T_{A1} = 300 °С (1), T_{A2} = 550 °С (2) и T_{A3} = 700 °С (3), и зависимость $S_{OSL}(T_A)$ (на вставке)

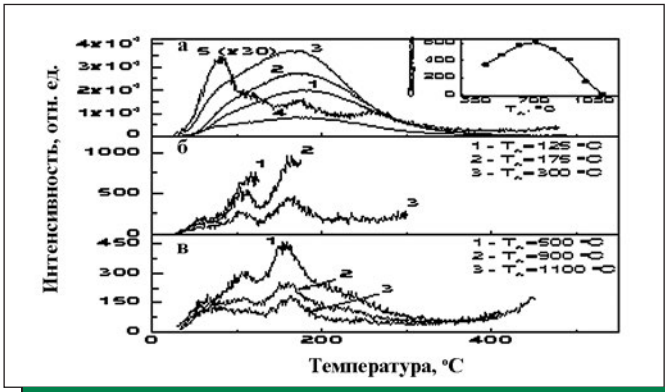


РИСУНОК 11 | Кривые ТЛ образцов покрытий Al_2O_3 (а) и Al_2O_3 – 1 % Fe_2O_3 (б, в), измеренные при изохронном отжиге до 1150 °С. На вставке показана зависимость $S_{TL}(T_A)$ для покрытия Al_2O_3. Скорость нагрева – 2 °С/с, доза рентгеновского облучения – D_X = 3.6 Гр

Анализ полученных данных позволяет предположить, что люминесцентные свойства исследуемых наноструктурированных слоев Al_2O_3 связаны с содержанием в них γ-фазы. Если учесть, что переход в γ-фазу происходит при Т = 130–650 °С [77], то следовало ожидать, как в случае с ТЛ, существенного увеличения ОСЛ-выхода с ростом температуры отжига образцов. На *рис. 10б* и его вставке изображены отдельные кривые затухания ОСЛ для образца типа 2 и общее изменение интегрального выхода S_{OSL} (светосумма) в зависимости от температуры изохронного отжига T_A до 700 °С в течение 10 минут на воздухе. Как видно, сделанное предположение подтверждается: после более полного перехода исследуемых наноструктурированных слоев Al_2O_3 в γ-фазу ОСЛ-выход возрастает не менее чем в 2–2.5 раза. Последующее повышение температуры (T_A > 700 °С) приводило к отслаиванию покрытия от подложки из кварцевого стекла. Тем не менее отжиг при повышенных температурах представляет интерес, поскольку он будет способствовать переходу γ-фазы в более упорядоченные и плотноупакованные кристаллические формы: δ(970 °С)→θ(1050 °С)→α(1150 °С) [77], а анионодефектная модификация α-Al_2O_3 обладает одними из самых высоких ТЛ- и ОСЛ-выходов [78].

Дальнейшие исследования были направлены на изучение ТЛ-свойств образцов типа 2, отожженных до 1150 °С. Для подложек была выбрана сталь как хорошо теплопроводящий и более тугоплавкий материал, чем кварцевое стекло. Кроме того, стальная подложка по своим суммарным физико-химическим свойствам (температура плавления, адгезионные характеристики, линейный коэффициент теплового расширения) наиболее подходит для экспериментов по отжигу до 1150 °С.

На *рис. 11а* приведены отдельные кривые ТЛ образца покрытия из недопированного Al_2O_3 на стальной подложке (*кривые 1–5*) и изменение интегрального ТЛ-выхода S_{TL} (на вставке) в зависимости от температуры изохронного отжига в диапазоне 500–1150 °С. Как и в случае аналогичных зависимостей при изучении ОСЛ (*рис. 10б*), с ростом температуры отжига до 700 °С происходит увеличение ТЛ-выхода в ~2 раза (*кривая 1* – отжиг при 400 °С, *2* – 500 °С, *3* – 700 °С). Дальнейшее повышение температуры до 1150 °С (*кривая 4*) приводит к существенному падению ТЛ-выхода. Кривая ТЛ после отжига при 1150 °С претерпевает значительные изменения, на ней наблюдаются три малоинтенсивных узких пика при 80, 160 и 270 °С. Здесь необходимо отметить частичное совпадение приведенных экстремумов на кривой ТЛ после отжига при 1150 °С с аналогичными для образца покрытия Al_2O_3 – 1 % Fe_2O_3 (*рис. 8б, кривая 1*). Одной из главных причин наблюдаемого снижения ТЛ-выхода А-НК покрытий Al_2O_3 и радикальной трансформации ТЛ-кривой после отжига при 1150 °С может являться восстановление стехиометрического состава в отожженном образце Al_2O_3, о чем свидетельствуют данные DSC-TG и газовыделения (*рис. 4* и *5*).

Для дополнительного подтверждения полученных закономерностей о связи люминесцентного выхода с фазовыми переходами в наноструктурированном оксиде алюминия изучено изменение кривых ТЛ образца покрытия Al_2O_3 – 1 % Fe_2O_3 при изохронном отжиге до 1150 °С. С учетом возможного снижения температурных порогов таких переходов в системе Al_2O_3-Fe_2O_3 (об этом указывалось выше) подробные измерения трансформации кривых ТЛ проведены с меньшим шагом в процессе изохронного отжига до 350 °С. Видно (*рис. 11б*), что интенсивность максимума ТЛ при 110 °С достигается после отжига при 125 °С (*кривая 1*), а максимума при 160 °С – при 175 °С (*кривая 2*). Дальнейшее повышение температуры до 300 °С (*кривая 3*) снижает интенсивность указанных максимумов в ~2 раза. Рост температуры отжига до 500–700 °С практически не изменяет кривые ТЛ. Вторая стадия существенного снижения (в 3 раза) ТЛ-выхода наблюдается в диапазоне 700–1150 °С (*рис. 11в*). В результате отжига при 1150 °С кривая ТЛ (*кривая 3*) преобразуется к виду, близкому к кривой ТЛ отожженного образца А-НК покрытия Al_2O_3 с аналогичными максимумами (*рис. 11а, кривая 5*).

Следовательно, полученные данные могут свидетельствовать о снижении в наноструктурированной системе Al_2O_3-Fe_2O_3 температурного порога при фазовом переходе «аморфное состояние – кристаллическое». Более того, из совместного анализа данных РФА, DSC-TG, скорости выделения H_2O и CO_2, преобразования кривых ТЛ при изохронном отжиге, а также с учетом их сопоставления с подобными для недопированных образцов покрытий можно выдвинуть требующее дальнейших подтверждений предположение. Оно заключается в том, что с ростом температуры фазовые переходы в покрытиях состава Al_2O_3 – (1–5) % Fe_2O_3 происходят с высокой долей вероятности из аморфного состояния в более совершенные кристаллические формы (δ, θ, α) без образования новых нанокристаллов Al_2O_3 люминесцентно-активной γ-формы.

Таким образом, подводя итог исследований люминесцентных свойств наноструктурированных покрытий и нанопорошков Al_2O_3, полученных импульсным электронным испарением, необходимо отметить, что при выполнении ряда условий можно создать перспективный для накопительной

люминесцентной β-дозиметрии тонкослойный материал. Так, экспериментально показано, что часть полученных наноструктурированных покрытий из номинально чистого Al_2O_3 обладает повышенными ОСЛ- и ТЛ-выходами, сравнимыми с подобными для одного из лидеров среди ТЛ- и ОСЛ-детекторов – ТЛД-500К [78]. Установлено также, что высокий люминесцентный выход покрытий коррелирует с содержанием в них γ-фазы Al_2O_3.

ВЫВОДЫ

С помощью импульсного электронного испарения в вакууме получены покрытия и многофазные НП на основе чистого и допированного железом Al_2O_3. Удельная поверхность НП Al_2O_3-Fe_2O_3 достигала 277 м^2/г. Длительность осаждения НЧ влияла на фазовый состав покрытий и НП. В составе НП обнаружены α и θ фазы Al_2O_3, что нетипично для газофазных методов. В А-НК покрытиях образовывалась кристаллическая γ-фаза. Фазовые превращения в НП Al_2O_3 и покрытии из Al_2O_3-Fe_2O_3 (1.1 % Fe) проходили по схеме «аморфная фаза→γ→δ→θ→α». Допирование железом понижает температурный порог кристаллизации аморфной фазы в покрытиях из Al_2O_3-Fe_2O_3 и подавляет термически и оптически стимулированную люминесценцию покрытий с ростом концентрации железа. Катодолюминесцентные спектры допированных Fe покрытий незначительно отличаются от спектров НП Al_2O_3-Fe_2O_3 независимо от концентрации допанта (1–4 масс. % Fe), что указывает на одинаковый механизм свечения материалов, не зависящий от их фазового состава. И наоборот, влияние фазового состава на спектры ИКЛ прослеживается в НП и покрытиях из чистого Al_2O_3 и допированных Cu и Al. Кристаллизация аморфной компоненты в НП и покрытиях из недопированного Al_2O_3 завершается при температуре около 830 °С. Все НП Al_2O_3-Fe_2O_3 показали ферромагнитное поведение при комнатной температуре.

Представленные результаты свидетельствуют о разработке перспективной нанотехнологии получения нового тонкослойного детекторного материала на основе наноструктурированного Al_2O_3, высокоэффективно запасающего энергию ионизирующих излучений, люминесцирующего при оптической и термостимуляции и пригодного в том числе для дозиметрии β-излучения и мягкой составляющей (⩽30 keV) фотонного излучения.

Магнитно-люминесцентные свойства и малый размер частиц (3–40 нм) НП и покрытий на основе Al_2O_3 открывают перспективу для их дальнейшего использования в спинтронике, биомедицине (люминесцентные маркеры), медицине (контрастные средства для ультразвуковой визуализации), керамическом синтезе (активные нанодобавки), в качестве катализаторов, газовых и влажностных сенсоров и прочих приложениях. ■

Авторы признательны сотруднику ИФМ УрО РАН, к.ф.-м.н. М.А. Уймину за обсуждение и измерение магнитных характеристик, сотруднику ЦКП «Урал» ИМЕТ УрО РАН, к.ф.-м.н. С.В. Пряничникову за РФА анализ, сотрудникам ИЭФ УрО РАН – м.н.с. Т.М. Деминой за анализ удельной поверхности и съемку кривых DSC-TG, к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаеву за микроскопический анализ, к.ф.–м.н. А.В. Спириной за съемку спектров катодолюминесценции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке президиума УрО РАН (проект № 12-У-2-032).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Engelhart W., Dreher W., Eibl O., Schier V. // Deposition of alumina thin film by dual magnetron sputtering: Is it γ-Al_2O_3? Acta Materialia. 2011. V. 59. P. 7757–7767.
2. Zywitzki O., Hoetzsch G., Fietzke F., Goedicke K. // Effect of the substrate temperature on the structure and properties of Al_2O_3 layers reactively deposited by pulsed magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology. 1996. V. 82. № 1–2. P. 169–175.
3. Kyrylov O., Kurapov D., Schneider J.M. // Effect of ion irradiation during deposition on the structure of alumina thin films grown by plasma assisted chemical vapour deposition. Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2005. V. 80. № 8. P. 1657–1660.
4. Andersson J.M., Czigány Zs., Jin P., Helmersson U. // Microstructure of α -alumina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers. J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 117–121.
5. Jin P., Xu G., Tazawa M., Yoshimura K., Music D., Alami J., Helmersson U. // Low temperature deposition of α-Al_2O_3 thin films by sputtering using a Cr_2O_3 template. J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 2134–2136.
6. Andersson J.M., Wallin E., Helmersson U., Kreissig U., Munger E.P. // Phase control of Al2O3 thin films grown at low temperatures. Thin Solid Films. 2006. V. 513. P. 57–59.
7. Eklund P., Sridharan M., Singh G., Bottiger J. // Thermal Stability and Phase Transformations of γ-Amorphous-Al_2O_3. Thin Films Plasma Processes and Polymers. 2009. V. 6. № S1. P. S907–S911.
8. Duan X.F., Tran N.H., Roberts N.K., Lamb R.N. // Solvothermal approach for low temperature deposition of aluminium oxide thin films. Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 15. P. 4290–4293.
9. Edlmayr V., Moser M., Walter C., Mitterer C. // Thermal stability of sputtered Al_2O_3 coatings. Surface &Coatings Technology. 2010. V. 204. P. 1576–1581.
10. Kohara T., Tamagaki H., Ikari Y., Fujii H. // Deposition of a-Al_2O_3 hard coatings by reactive magnetron sputtering. Surface & Coatings Technology. 2004. V. 185. P. 166–171.
11. Romàn R., Hernàndez T., Gonzàlez M. // Nano or micro grained alumina powder?A choose before sintering. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2008. V. 47. № 6. P. 311–318.
12. Karagedov G.R., Myz A.L. // Preparation and sintering pure nanocrystalline α-alumina powder. Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. № 1. P. 219–225.
13. Yatsui K., Yukawa T., Grigoriu C., Hirai M., Jiang W. // Synthesis of ultrafine γ-Al_2O_3 powders by pulsed laser ablation. J. of Nanoparticle Research. 2000. V. 2. № 1. P. 75–83.
14. Дубов Д.А., Снытников Вл., Снытников В.Н. // Получение нанопорошков тугоплавких оксидов методом лазерного испарения. Сборник научных трудов НГТУ. Новосибирский государственный технический университет. 2005. № 4 (42). С. 83–90.
15. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavrukhin A.V., Salimov R.A., Fadeev S.N., Cherepkov V.V. // Use of an electron accelerator to produce nanopowders by evaporation of initial materials at atmospheric pressure. Russian Physics Journal. 2007. V. 50. № 2. P. 120–124.
16. Ильвес В.Г., Медведев А.И., Мурзакаев А.М., Соковнин С.Ю., Спирина А.В., Уймин. М.А. // Физические характеристики нанопорошков Al_2O_3-Al(Cu), полученных электронно-лучевым испарением мишени. Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 65–70.
17. Schlabach S., Szabó V., Vollath D., Braun A., Clasen R. // Structure of Alumina and Zirconia Nanoparticles Synthesized by the Karlsruhe Microwave Plasma Process. Solid State Phenomena. 2004. V. 99–100. P. 191–196.
18. Jiang K., Sarakinos K., Konstantinidis S., Schneider J.M. // Low temperature synthesis of α-Al2O3 films by high-power plasma-assisted chemical vapour deposition. J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. V. 43. P. 325202 (15).
19. Алонцева Д.Л., Братушка С.Н., Погребняк А.Д., Прохоренкова Н.В., Шабля В.Т. // Структура и свойства покрытий и модифицированных слоев, полученных с помощью плазменных потоков. ФИП. 2007. Т. 5. № 3–4. С. 124–139.
20. Погребняк А.Д., Ильяшенко М.И., Братушка С.Н., Понарядов В.В., Ердыбаева Н.К. // Формирование высокодисперсного состояния в плазменно-детонационном покрытии из оксида алюминия.ФИП. 2006. Т. 4. № 1–2. С. 32–47.
21. Levin I., Brandon D. // Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. J. Am. Cer. Soc. 1998. V. 81. № 8. P. 1995–2012.
22. Крушинская Л.А., Стельмах Я.А. // Структура и некоторые свойства толстых конденсатов оксида алюминия, получаемых электронно-лучевым испарением и осаждением паровой фазы в вакууме. ВАНТ. Серия: Чистые материалы и вакуумные технологии (19). 2011. № 6. С. 92–98.
23. Krumov E., Mankov V., Starbova K. // Nanosized columnar microstructure and related properties of electron gun deposited Al_2O_3 thin films. Vacuum. 2004. V. 76. P. 211–214.
24. Huang H.H., Liu Y.S., Chen Y.M., Huang M.C., Wang M.C. // Effect of oxygen pressure on the microstructure and properties of the Al_2O_3–SiO_2 thin films deposited by E-beam evaporation. Surface & Coating Technology. 2006. V. 200. P. 3309–3313.
25. Yu N., Simpson T.W., McIntyre P.C., Nastasi M., Mitchell I.V. // Doping effects on the kinetics of solid phase epitaxial growth of amorphous alumina thin films on sapphire. Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 924–926.
26. Кортов В.С., Мильман И.И., Никифоров С.В. // Твердотельная дозиметрия. Известия Томского политехнического университета. 2000. Т. 303. Вып. 2. С. 35–45.

27. Chryssou C.E., Pitt C.W. // Al_2O_3 thin films by plasma-enhanced chemical vapour deposition using trimethyl-amine alane (TMAA) as the Al precursor. Appl. Phys. A. 1997. V. 65. P. 469–475.
28. Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. // Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации. Патент РФ №2353573. класс B82B 3/00. опубликовано 27.04.2009. Бюл. № 12.
29. Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. // Импульсный катодолюминесцентный анализатор веществ КЛАВИ 1 AU. Приборы и техника эксперимента. 2001. № 3. С. 164–165.
30. Мильман И.И., Моисейкин Е.В., Никифоров С.В., Соловьев С.В., Ревков И.Г., Литовченко Е.Н. // Роль глубоких ловушек в люминесценции анион-дефектных кристаллов α-Al_2O_3:C. ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 11. С. 1991–1995.
31. Ladavos A.K, Bakas T.V. // The Al_2O_3-Fe_2O_3 mixed oxidic system, I. Preparation and characterization. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2001. V. 73. № 2. P. 223–228.
32. Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г., Пряничников С.В. // Исследование структурных и магнитных свойств нанопорошков ZnO, допированных железом. ЖТФ (в печати).
33. Oprea C., Ionescu V. // TEM and XRD investigation of Fe_2O_3-Al_2O_3 system. Ovidius University Annals of Chemistry. 2009. V. 20. № 2. P. 222–226.
34. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н., Иванов Ю.Ф., Кобзев А.П., Кульментьева О.П., Ильяшенко М.В. // Получение и исследование структуры и свойств плазменно-детонационных покрытий из Al_2O_3. Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 21. С. 3–60.
35. Nakamura R., Shudo T., Hirata A., Ishimaruand M., Nakajima H. // Nanovoid formation through the annealing of amorphous Al_2O_3 and WO_3 films. Scripta Materialia. 2011. V. 64. P. 197–200.
36. Nakamura R., Ishimaru M., Hirata A., Sato K., Tane M., Kimizuka H., Shudo T., Konno T.J., Nakajima H. // Enhancement of nanovoid formation in annealed amorphous Al_2O_3 including W. J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 064324 (7).
37. Светкина Е.Ю. // Механохимические изменения Al_2O_3 при вибронагружении. Вопр. химии и хим. технол. 2003. № 4. С. 36–41.
38. Gates R.S., Hsu S.M., Klaus E.E. // Tribochemical mechanism of alumina with water. Tribol. Trans. 1989. V. 32. № 3. P. 357–363.
39. Астапова Е.С., Пивченко Е.Б., Ванина Е.А. // α→γ-переход оксида алюминия в корундовой керамике под действием нейтронного облучения. Докл. РАН. 2001. Т. 376. № 5. С. 611–614.
40. Zhou Z., Guo H., Abbas M., Gong S. // Effect of water vapor on the phase transformation of alumina grown on NiAl at 950 °C. Corrosion Science. 2011. V. 53. P. 2943–2947.
41. Pan F., Song C., Liu X. J., Yang Y. C., Zeng F. // Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal doped ZnO films. Mater. Sci. Eng. 2008. V. 62. P. 1–35.
42. Dietl T. // A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. Nature Materials. 2010. V. 9. P. 965–974.
43. Coye J.M.D., Chambers S. // Oxide dilute magnetic semiconductors-fact or fiction? MRS Bull. 2008. V. 33. P. 1053–1058.
44. Coey J.M.D. // d0 Ferromagnetism. Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 660–667.
45. Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U., Rao C.N.R. // Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 16. P. 161304 (4).
46. Zheng Y.L., Zhen C.M., Wang X.Q., Ma L., Li X.L., Hou D.L. // Room-temperature ferromagnetism observed in alumina films. Solid State Sciences. 2011. V. 13. № 8. P. 1516–1519.
47. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. // Получение нанопорошков ZnO и Zn-ZnO методом испарения импульсным пучком электронов в газе низкого давления. Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 1–2. С. 20–26.
48. Соковнин.С.Ю., Ильвес В.Г., Медведев А.И., Мурзакаев А.М., Уймин М.А. // Импульсное электронное испарение нанопорошков ZnO-Zn, допированных медью. IV Всероссийская конференция по наноматериалам. Москва. 01–04 марта. Сб. матер. М.: ИМЕТ РАН. 2011. С. 128.
49. Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых окидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН. 2011.
50. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. // Получение и исследование свойств нанопорошков на основе CeO_2. Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 3–4. С. 7–16.
51. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю. // Исследование магнитных свойств нанопорошков ZnS, полученных с помощью импульсного электронного пучка. Межвуз. сб. науч. тр. «Проблемы спектроскопии и спектрометрии». Екатеринбург: УГТУ. 2010. В. 26. С. 237–242.
52. Kundu T.K., Mukherjee M., Chakravorty D. // Growth of nano-α-Fe_2O_3 in a titania matrix by the sol-gel route. J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1759–1763.
53. Tadic M., Markovic D., Spasojevic V., Kusigerski V., Remskar M., Pirnat J., Jaglicic Z. // Synthesis and magnetic properties of concentrated α-Fe_2O_3 nanoparticles in a silica matric. J. of Alloys and Compounds. 2007. V. 441. № 1–2. P. 291–296.
54. Sakamoto I., Honda S., Tanoue H., Hayashi N., Yamane H. // Structural and magnetic properties of Fe ion implanted Al_2O_3. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 1999. V. 148. № 1–4. P. 1039–1043.
55. Xue D.S., Huang, Y.L., Ma Y., Zhou P.H., Niu Z.P., Li F.S., Job R., Fahrner W.R. // Magnetic properties of pure Fe-Al_2O_3 nanocomposites. J. Mater. Sci. Lett. 2003. V. 22. P. 1817–1820.
56. Dempsey N.M., Ranno L., Givord D., Gonzalo J., Serna R., Fei G.T., Petford-Long A.K., Doole R.C., Hole D.E. // Magnetic behavior of Fe: Al_2O_3 nanocomposite films produced by pulsed laser deposition. J. Appl. Phys. 2001. V. 90. № 12. P. 6268–6274.
57. Ramesh R., Ashok K., Bhalero G.M., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C. // Synthesis and properties of α-Fe_2O_3 nanorods. Cryst. Res. Technol. 2010 V. 45. № 9. P. 965–968.
58. Wu J., Mao S., Ye Z.G., Xie Z., Zheng L. // Room-temperature weak ferromagnetism induced by point defects in alpha-Fe_2O_3. Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. № 6. P. 1561–1564.
59. Schimanke G., Martin M. // *In situ* XRD study of the phase transition of nanocrystalline maghemite (γ-Fe_2O_3) to hematite (α-Fe_2O_3). Solid State Ionics. 2000. V. 136–137. P. 1235–1240.
60. Ennas G., Marongiu G., Musinu A., Falqui A., Ballirano P., Caminiti R. // Characterization of Nanocrystalline g-Fe_2O_3 Prepared by Wet Chemical Method. J. Mater. Res. 1999. V. 14. P. 1570–1575.
61. Kido O., Higashino Y., Kamitsuji K., Kurumada M., Sato T., Kimura Y., Suzuki H, Saito Y., Kaito C. // Phase Transition Temperature of γ-Fe_2O_3 Ultrafine Particle. J. Phys. Soc. Jpn. 2004. V. 73. P. 2014–2016.
62. Страумал Б.Б., Мятиев А.А., Страумал П.Б., Мазилкин А.А., Протасова С.Г., Гёринг Э., Баретцки Б. // Зернограничные прослойки в нанокристаллическом ферромагнитном оксиде цинка // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 92. Вып. 6. С. 438–443.
63. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Myatiev A.A., Straumal P.B., Schütz G., van Aken P.A., Goering E., Baretzky B. // Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam. Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 205206 (6).
64. Sato K., Bergqvist L., Kudrnovský J., Dederichs P.H., Eriksson O., Turek I., Sanyal B., Bouzerar G., Katayama-Yoshida H., Dinh V.A., Fukushima T., Kizaki H., Zeller R. // First-principles theory of dilute magnetic semiconductors. Reviews of Modern Physics. 2010. V. 82. № 2. P. 1633–1690.
65. Burova L.I., Perov N.S., Semisalova A.S., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Roddatis V.V., Vasiliev A.L., Kaul A.R. // Effect of the nanostructure on room temperature ferromagnetism and resistivity of undoped ZnO thin films grown by chemical vapor deposition. Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 4580–4585.
66. Gao D., Zhang Z., Fu J., Xu Y., Qi J., Xue D. // Room temperature ferromagnetism of pure ZnO nanoparticles J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 113928 (4).
67. Zheng Y.L., Zhen C.M., Wang X.Q., Li X.L., Hou D.L. // Room-temperature ferromagnetismobserved in alumina films. Solid State Sciences. 2011. V. 13. № 8. P. 1516–1519.
68. Sundaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N., Siddesh U., Rao C.N.R. // Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics. 2006. V. 74. № 16. P. 161306 (6).
69. Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. Исследование свойств нанопорошков и покрытий на основе оксида алюминия, полученных методом испарения импульсным электронным пучком (в печати в Российские нанотехнологии).
70. Blair M.W., Jacobsohn L.G., Tornga S.C., Ugurlu O., Bennett B.L., Yukihara E.G., Muenchausen R.E. // Nanophosphor aluminum oxide: Luminescence response of a potential dosimetric material // J. Luminescence. 2010. V. 130. P. 825–831.
71. Mancosu P., Cantone M.C., Veronese I., Giussani A. // Spatial distribution of beta extremity doses in nuclear medicine: a feasibility study with thin α-Al_2O_3:C TLDs. Physica Medica. 2010. V. 26. P. 44–48.
72. Villarreal-Barajas J.E., Escobar-Alarcón L., Camps E., Gonzales P.R., Villagran E. // Thermoluminescence response of aluminum oxide thin films to beta-particle and UV radiation. Superficies y Vacío. 2001. V. 13. P. 126–129.
73. Summers G.P. // Thermoluminescence in single crystal α-Al_2O_3. Radiat. Prot. Dosim. 1984. V. 8. № 1–2. P. 69–80.
74. Бессонова Т.С., Станиславский М.П., Собко А.И., Хаимов-Мальков В.Я. // Концентрационная зависимость радиационно-оптических эффектов в рубине. ЖПС. 1977. Т. 27. № 2. С. 238–243.
75. Surdo A.I., Kortov V.S., Sharafutdinov F.F. // Luminescence of anion-defective corundum with titanium impurity. Radiat. Prot. Dosim. 1999. V. 84. P. 261–264.
76. Валбис Я.А., Кулис П.А., Райская Л.Н., Сандуленко В.А., Спрингис М.Е., Ероманов З.З. // Рекомбинационная люминесценция кристаллов α-Al_2O_3 с примесями элементов IV группы. Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах: Сб. научн. тр. Латв. гос. универ. Рига. 1983. С. 126–144.
77. Zhou R.S., Snyder R.L. // Structures and transformation mechanisms of the, and transition aluminas. Acta Cryst. 1991. V. 47. P. 617–630.
78. Yukihara E.G., McKeever S.W.S. Optically Stimulated Luminescence: Fundamentals and Applications. Chichester: Jonn Wiley & Sons. 2011.

УДК 546.06.54.066

Кристаллическая структура и химический состав нанопорошков оксида титана

В.Б. Выходец[1], Т.Е. Куренных[1], А.Е. Ермаков[1], И.В. Бекетов[2], А.В. Багазеев[2], В.С. Гавико[1], М.В. Кузнецов[3], А.И. Медведев[2], М.А. Уймин[1], К.И. Шабанова[2], Н.Н. Щеголева[1]

[1] Институт физики металлов УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18
[2] Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
[3]Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
E-mail: beketov@iep.uran.ru

Поступила в редакцию: 20.11.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Были исследованы нанопорошки оксида титана, синтезированные с помощью различных технологий. Основные результаты были получены с помощью рентгенофазового анализа, ядерного микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Все порошки содержали только кристаллические фазы рутил и анатаз. Порошки, синтезированные химическим методом, имели стехиометрический состав TiO_2. Порошки, синтезированные газофазным методом и по технологии лазерного испарения керамической мишени, имели дефицит по кислороду в сравнении с формулой TiO_2. Результаты обсуждены в модели, согласно которой на поверхности наночастиц образуются дефицитные по кислороду структуры, если для синтеза нанопорошков используются сильно неравновесные технологии.

CRYSTAL STRUCTURE AND CHEMICAL COMPOSITION OF TITANIUM OXIDE NANOPOWDERS

The nanopowders were obtained by different methods. Characterization was done using X-ray phase analysis, nuclear reaction analysis and X-ray photo-electron spectroscopy. All samples contained only crystalline rutile and anatase phases. The powders received by the chemical method had a stoichiometry composition of TiO_2. The powders produced by the gas-condensation and laser evaporation of ceramic target methods had oxygen-deficient composition in comparison with formula TiO_2. The results were discussed in the model which assumes that oxygen-deficient structures are formed on a surface of an oxide particle if the high nonequilibrium technologies are used for the nanopowder production.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства оксидных нанопорошков и технологий их синтеза являются предметом многочисленных исследований. В большой мере это связано с перспективами применения нанопорошков в катализе, медицине, электрохимических и других устройствах, их используют также для получения керамических конструкционных материалов с высокими функциональными характеристиками. Важнейшей характеристикой оксидных нанопорошков является их химический состав, в первую очередь отклонения состава от стехиометрии. В некоторых работах [1–3] для этих объектов фиксировались значительные отклонения от стехиометрии, отмечалось их определяющее влияние на кристаллическую структуру, вводились представления о существовании дальнего порядка в подсистеме кислородных структурных вакансий. Вопрос о нестехиометрии оксидных порошков очень важен, поскольку вакансии и другие точечные дефекты в катионной и кислородной подсистеме оксидов могут кардинальным образом изменять их каталитические, магнитные и другие свойства [4–7]. В то же время приходится констатировать, что опытные данные по нестехиометрии оксидных нанопорошков малочисленны, физические факторы, приводящие к отклонениям от стехиометрии, пока не установлены. Из общих соображений можно предполагать две основные причины отклонений от стехиометрии в оксидных нанопорошках. Их синтез часто осуществляется в сильно неравновесных условиях, и отклонения от стехиометрии могут быть обусловлены причинами кинетического характера. Нельзя, однако, исключить и превалирующую роль в формировании структурных вакансий и других точечных дефектов термодинамического фактора, то есть существование точечных дефектов может быть обусловлено малым размером наночастиц.

Существующее положение с данными по стехиометрии оксидных нанопорошков в значительной мере обусловлено методическими проблемами. Если ориентироваться на прямые методы измерения концентрации кислорода и металла, то нанопорошки, безусловно, являются неудобными объектами из-за высокого и неконтролируемого содержания в них адсорбированных кислородсодержащих молекул, например, воды. То же самое относится и к косвенным методикам. Многие свойства оксидных нанопорошков, например, магнитные, не могут служить ориентиром при определении отклонений от стехиометрии, поскольку они сильно различаются для наноматериалов и крупнозернистых образцов. В связи с этим основной задачей настоящей работы было решение вопросов, связанных с измерением химического состава оксидных нанопорошков и анализ причин отклонений от стехиометрии. В работе использовалась большая группа прямых и косвенных методов. Объектами исследований были нанопорошки оксида титана, полученные с помощью различных технологий. Этот выбор обусловили следующие обстоятельства. Во-первых, нанопорошки оксидов титана являются технически важным материалом. Показателем этого является то, что мировое производство наноразмерных оксидов титана в настоящее время превышает десятки тысяч тонн. Во-вторых, ионы титана в оксидах могут изменять свою валентность, в результате чего оксиды титана характеризуются обширным набором стехиометрических составов: TiO, Ti_2O_3, гомологический ряд Ti_nO_{2n-1}, TiO_2 и другие. Наконец, при получении нанопорошков были использованы технологии синтеза, отличающиеся друг от друга по степени отклонения от равновесных условий.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нанопорошки оксидов титана были получены с помощью трех технологий: лазерного испарения керамической мишени [8], газофазного синтеза [9] и химического (*sol-gel*) метода [10]. В *табл. 1* представлены данные по удельной поверхности и фазовому составу исследованных порошков. Удельная поверхность определялась методом БЭТ по низкотемператур-

ТАБЛИЦА 1 | В таблице приведены характеристики нанопорошков оксида титана

Технология синтеза	Удельная поверхность S, м^2/г	Фазовый состав, масс. %		Индекс x в формульной записи TiO_x	
		рутил	анатаз	Эксперимент, ЯМ	Расчет по выражению (1)
газофазный метод	82	13	87	1.87±0.05	1.83
лазерное испарение керамической мишени	92	23	77	1.70±0.07	1.81
химический метод	64	0	100	2.08±0.06	1.87
химический метод	183	0	100	1.99±0.06	1.62

ной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Дифрактограммы снимались на приборе D8 Discover в медном излучении $CuK\alpha_{1,2}$ с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров. В синтезированных порошках были обнаружены только две кристаллические фазы: рутил и анатаз. Параметры кристаллических решеток совпадали с таковыми для массивных образцов, микроискажения структуры отсутствовали. По результатам рентгеновских измерений можно предполагать присутствие в порошках также аморфной фазы, ее весовая доля не превышала 10 %. Обе кристаллические фазы в синтезированных оксидах характеризуются очень узкой областью гомогенности: по литературным данным [11], для этих фаз отклонения состава кристаллов от стехиометрического соотношения компонентов TiO_x (x = 2.00) в случае массивных образцов могут быть только в сторону недостатка кислорода по отношению к титану, причем возможные отклонения от значения x = 2.00 не превышают 0.01. На этой особенности рутила и анатаза мы заостряем внимание, поскольку при выполнении работы в некоторых случаях наблюдались существенно более сильные отклонения состава нанопорошков от стехиометрии в сторону меньших значений индекса x.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основными в работе были ускорительные методики ядерного микроанализа (ЯМ), резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). С помощью ЯМ и РОР проводились прямые измерения концентрации кислорода и титана в порошках, а РФЭС использовалась для определения степени окисления титана в образцах.

Исследование методами ЯМ и РОР было выполнено на 2 МВ ускорителе Ван де Граафа Института физики металлов УрО РАН. С их помощью измерения элементно-изотопного состава могут быть выполнены без разрушения образцов до глубины около 2 мкм. Для проведения измерений на ускорителе частицы нанопорошка впрессовывались в пластину индия. В результате на пластине индия формировался слой толщиной более 2 мкм, содержащий только частицы оксида. Подробно условия экспериментов на ускорителе и методика обработки спектров описаны в работе [12]. Здесь приведем только некоторые данные по статистической репрезентативности методик РОР и ЯМ при исследовании нанопорошков, точности и чувствительности измерений, а также проиллюстрируем некоторые характеристики первичных спектров, получаемых при использовании ускорительных методик. Это представляется целесообразным, поскольку методики РОР и ЯМ еще не получили широкого распространения при исследовании наноматериалов.

Статистическая репрезентативность при проведении исследований с помощью ускорительных методик является очень высокой: в зоне анализа находятся около 10^{12} наночастиц оксида. При использовании методик РОР и ЯМ достигается точность измерения концентраций кислорода и металла на уровне нескольких процентов, в выполненных экспериментах можно было рассчитывать на регистрацию отклонений в значении индекса x на уровне 0.05. На *рис. 1* для примера приведены спектры, полученные с помощью методик РОР и ЯМ. В общем случае характеристики спектров определяются энергетической зависимостью сечений ядерных реакций, тормозными способностями материала образца для частиц первичных пучков, продуктов реакций и глубинным распределением концентраций атомов титана и изотопов кислорода в образцах. Для методики РОР показателем значения концентрации кислорода является отношение высоты ступеньки в средней части спектра (*рис. 1*) к его общей высоте. К изотопному составу мишени спектры РОР малочувствительны. Методика ЯМ, напротив, характеризуется изотопной чувствительностью по легким элементам. Для нее показателем концентрации изотопа кислорода является отношение высоты спектра продуктов ядерной реакции к числу частиц первичного пучка, попавших на образец при регистрации спектра. При измерении концентрации кислорода методом РОР

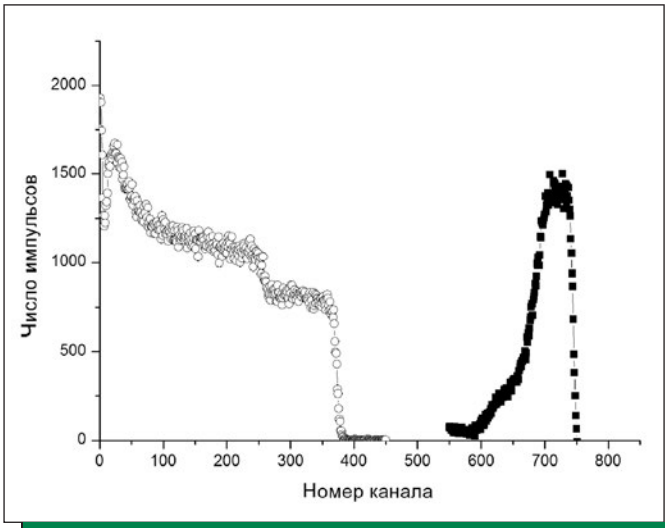


РИСУНОК 1 | Спектры, полученные при облучении нанопорошка оксида титана дейтронами энергией 900 кэВ: в левой части представлен энергетический спектр обратно рассеянных дейтронов; а в правой – спектр протонов по ядерной реакции $^{16}O(d,p)^{17}O^*$

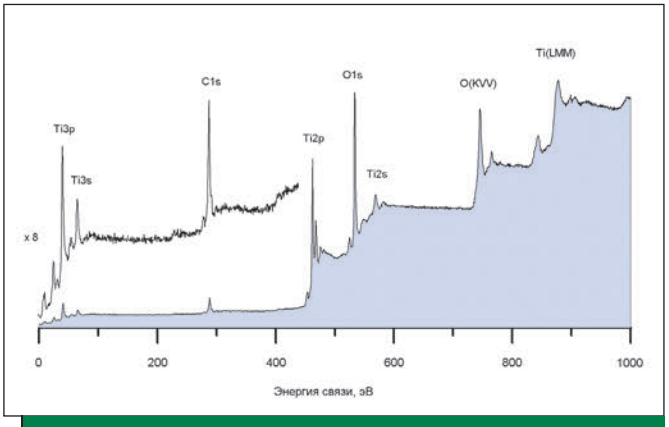


РИСУНОК 2 | Обзорный спектр РФЭС нанопорошка оксида титана

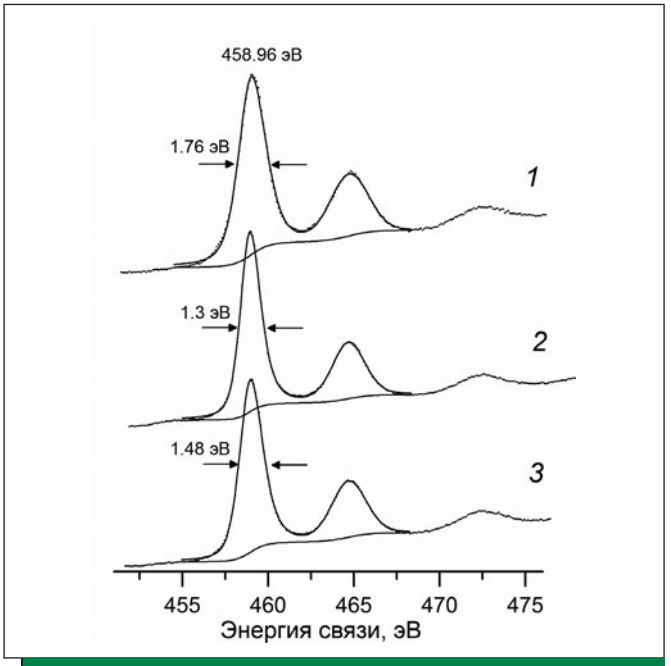


РИСУНОК 3 | РФЭ-спектры Ti2*p*-титана для нанопорошков оксида титана, синтезированных с помощью различных технологий: 1 – лазерное испарение керамической мишени; 2 – газофазный синтез; 3 – химический метод, $S_{уд}$ = 64 м^2/г

энергия частиц первичного пучка в наших экспериментах составляла 900 кэВ. Для определения концентрации изотопа ^{16}O проводилось облучение порошков дейтронами и использовалась реакция $^{16}O(d,p)^{17}O^*$ при энергии частиц первичного пучка 900 кэВ. Чтобы минимизировать систематические ошибки измерений, в качестве эталона использовались образцы с постоянной по глубине концентрацией изотопов кислорода, ими были образцы оксида CuO. Они представляли собой спрессованные таблетки, полученные из особо чистого микропорошка оксида меди, подвергнутого длительному отжигу на воздухе при 900 °С. Методами РОР и ЯМ значимых отклонений от стехиометрии CuO в образце-эталоне обнаружено не было. Результаты измерений химического состава порошков с помощью методики ЯМ приведены в *табл. 1*. Данные, полученные с помощью РОР, этим результатам не противоречили, но характеризовались большей погрешностью измерений и здесь не приводятся. В принципе с помощью РОР также может быть достигнута высокая точность измерения состава порошка, если для облучения использовать частицы более высоких энергий и больших масс.

РФЭС-анализ выполнен в Центре коллективного пользования «Электронная спектроскопия и СТМ-микроскопия поверхности» УрО РАН (Институт химии твердого тела УрО РАН) на электронном спектрометре ESCALAB MK II (VG Scientific, Великобритания) с использованием немонохроматического Mg K_α-излучения (1253.6 эВ). Вакуум во время измерений поддерживался на уровне 10^{-8} Па. Калибровка прибора выполнялась по стандартной методике с помощью образцов Cu, Ag и Au. Для РФЭС-экспериментов порошки наносились на двухсторонний графитовый скотч и крепились на держателях из никеля. Для всех образцов записывались обзорные спектры в диапазоне 0–1000 эВ с шагом сканирования 0.5 эВ при энергии пропускания анализатора 100 эВ с целью нахождения основных и примесных элементов, входящих в их состав. Для более детального анализа химических состояний титана, кислорода и углерода (это основные элементы, которые фиксировались в обзорных спектрах порошков) записывались спектры внутренних электронных уровней Ti2*p*, O1*s* и C1*s*. В этом случае шаг сканирования составлял 0.1 эВ, а энергия пропускания спектрометра – 20 эВ. Зарядку образцов в процессе записи РФЭ-спектров учитывали по линии углерода C1*s* от поверхностных углеводородных загрязнений (284.5 эВ). Глубина анализа метода РФЭС составляла 3–5 нм.

На *рис. 2* представлен обзорный спектр образца, синтезированного по технологии лазерного испарения керамической мишени, запись велась с использованием немонохроматического Mg K_α-излучения (1253.6 эВ). Вид обзорных спектров других порошков принципиальных отличий от данного спектра не имеет. Можно видеть, что основные линии принадлежат кислороду и титану, из дополнительных линий присутствует углерод, который расположен на поверхности частиц в виде углеводородов загрязнения.

Проанализируем далее участок спектра (*рис. 3*), в котором расположены наиболее интенсивные линии титана. Видно, что спектр титана Ti2*p* представляет собой дублет из двух полос, относящихся к двум энергетическим состояниям электронов $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$. Энергетическое положение полосы $Ti2p_{3/2}$, положение относительно нее состояния $2p_{1/2}$, а также форма полос определяются степенью окисления титана. Согласно литературным данным [13], металлической форме титана Ti^0 отвечает энергия связи 453.8 эВ при ширине спектральной линии 6.15 эВ, а наивысшей степени окисления Ti^{4+} – 458.5 эВ при ширине 5.7 эВ. Степеням окисления Ti^{2+} и Ti^{3+} соответствуют промежуточные положения при 455.0 эВ и 456.3 эВ соответственно. Следует заметить, что указанные величины позиций максимума $Ti2p_{3/2}$ не являются абсолютными значениями, они зависят, например, от структурной модификации диоксида титана (анатаз или рутил) и ряда других факторов. Но в любом случае химический сдвиг полосы Ti2*p* при переходе от одной степени окисления к другой настолько велик, что валентность металла в оксиде может быть точно идентифицирована. В нашем случае энергия связи максимума $Ti2p_{3/2}$ получилась равной 458.96±0.2 эВ, а разница между двумя дублетами составляла 5.72±0.2 эВ. Таким образом, можно определенно утверждать, что титан во всех исследованных образцах находится в состоянии Ti^{4+}.

Из дополнительных характеристик, отличающих спектры Ti2*p* для диоксида титана от таковых для соединений с низшими степенями окисления титана, следует отметить форму Ti2*p*-спектра. В случае TiO_2 обе полосы в 2*p*-спектре выглядят симметричными и хорошо описываются функцией Войгта, включающей в себя функции распределения Гаусса и Лоренца. Такой вид спектра титана говорит о диэлектрическом характе-

ре материала, у которого имеется широкая запрещенная щель между валентной зоной и зоной проводимости. У соединений с более низкими степенями окисления эта щель более узкая или вообще отсутствует. В спектрах основных уровней Ti2*p* это отражается в виде проявления асимметрии полос, когда со стороны высоких энергий связи от максимума накладывается экспоненциальный склон. В нашем случае форма полос также однозначно указывает на химический состав TiO_2.

Тем не менее по результатам исследования методом РФЭС нельзя полностью исключить присутствие в порошках титана с валентностью, отличающейся от Ti^{4+}. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, по причине доминирования в спектрах полос TiO_2 присутствие в порошках других состояний ионов титана могло не проявиться из-за ограниченной чувствительности методики РФЭС по концентрации. Она находится на уровне нескольких процентов. Во-вторых, зона анализа методики РФЭС не превышала 3–5 нм, следовательно, присутствие состояний, отличных от Ti^{4+}, на больших глубинах не противоречит данным РФЭС.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Некоторые из полученных в работе результатов оказались противоречивыми и не согласующимися с данными других исследований. Так, из *табл. 1* видно, что в нескольких случаях были зарегистрированы значительные отклонения химического состава от стехиометрии TiO_2 в сторону дефицита по кислороду. Этот результат противоречит данным РФА: в порошках были обнаружены только фазы анатаз и рутил, для которых, как уже отмечалось, в массивных образцах фиксировались только незначительные отклонения состава от стехиометрии TiO_2. Более того, приведенные в *табл. 1* значения индекса *x* в формульной записи TiO_x, возможно, являются завышенными по причине присутствия в порошках адсорбированных кислородсодержащих молекул. К сожалению, вопрос о степени влияния адсорбированных молекул на результаты измерения химического состава порошков с помощью методики ЯМ прояснить не удалось. В частности, нельзя было определенно утверждать, что адсорбированные молекулы при облучении порошков дейтронами в вакууме оставались в образцах или покидали их. Мы пытались получить информацию о количестве адсорбированных кислородсодержащих молекул с помощью методики термогравиметрии. Комплексный термический анализ проводился на термоанализаторе NETZSCH STA409 с квадрупольным масс-спектрометром выделяющихся газообразных продуктов при нагревании нанопорошков до 1450 °C со скоростью 10 К/мин в токе воздуха. В соответствующих экспериментах фиксировалось удаление из порошков при их нагреве до 500 °C в воздушной атмосфере молекул воды и углекислого газа и уменьшение массы образцов на 0.6–5 %. Соответствующие изменения массы не воспроизводились от опыта к опыту. Формально данные по термогравиметрии могли свидетельствовать о том, что указанные в *табл. 1* значения индекса *x* завышены на 0.02–0.2. Однако, как уже отмечалось, достаточных оснований для этого утверждения получено не было. В любом случае приведенные в *табл. 1* значения индекса *x* противоречат данным РФА.

В принципе приемлемыми вариантами для объяснения обсуждаемых противоречий является апелляция к возможному присутствию в нанопорошках аморфной фазы и небольших количеств других кристаллических фаз. По нескольким причинам мы не сочли этот вариант заслуживающим внимания. Во-первых, мы не располагали какими-либо данными или аргументами в пользу дефицита по кислороду в аморфных оксидах титана. Во-вторых, с помощью методики РФА другие кристаллические фазы титана и его оксидов вообще не были обнаружены. Наконец, мы располагали для исследуемых объектов также выборочными данными просвечивающей электронной микроскопии. Во всех случаях их можно было трактовать в пользу монокристаллической структуры отдельных частиц, т.е. двухфазных наночастиц обнаружено не было.

Рассмотрим еще один вариант трактовки опытных данных. Из *табл. 1* видно, что в некоторых случаях наблюдалась корреляция между отклонениями от стехиометрии TiO_2 и средним размером частиц порошка. Например, для порошка с удельной поверхностью 64 $м^2/г$ отклонений от стехиометрии не наблюдалось, а для порошков с удельной поверхностью 82 и 92 $м^2/г$ эти отклонения были значительными. В эту закономерность, однако, не укладывались данные, полученные для химической технологии синтеза. Для нее при сильном различии в удельной поверхности порошков (64 и 183 $м^2/г$) значения индекса *x* в формульной записи TiO_x не различались в пределах погрешности эксперимента. Указанные противоречия и наблюдаемые корреляции могут быть объяснены с помощью схемы, основанной на следующих гипотезах. Будем предполагать существование двух типов технологий синтеза нанопорошков. Первый из них характеризуется формированием на поверхности оксидных наночастиц, имеющих стехиометрический состав TiO_2, областей с дефицитом по кислороду по отношению к стехиометрии. Для того, чтобы это предположение не входило в противоречие с данными по РФА и РФЭС, нужно ориентироваться на небольшой размер областей, имеющих дефицит по кислороду. Он должен быть порядка монослоя или даже меньше. Дефицит по кислороду в указанных областях может быть обусловлен, например, наличием кислородных структурных вакансий или междоузельных атомов титана. Очевидно, что для технологий синтеза этого типа отклонения от стехиометрии будут возрастать при увеличении удельной поверхности порошка. Судя по полученным экспериментальным данным, к технологиям первого типа могут относиться газофазный метод и лазерное испарение. Второй предполагаемый тип технологий характеризуется однородным по всему объему стехиометрическим составом наночастиц. Ясно, что для технологий синтеза этого типа средний химический состав порошка не будет зависеть от удельной поверхности порошка. Судя по полученным экспериментальным данным, к технологиям второго типа может относиться химический метод. Из общих соображений можно полагать, что процесс химического синтеза характеризуется существенно меньшими отклонениями от равновесных условий, чем лазерное испарение и газофазный метод.

Оценки для технологий первого типа могут быть сделаны с помощью следующей простой модели. Пусть имеем ансамбль наночастиц оксида с удельной поверхностью *S* и постулируем, что химический состав основного объема частиц и их наружного монослоя выражается формулами TiO_2 и TiO_y соответственно. Тогда среднее значение индекса *x* в формульной записи TiO_x для всего ансамбля частиц порошка составит

$$x = 2 - AS\rho, \qquad (1)$$

где $A = \Delta(2 - y)$ – параметр модели; Δ – толщина монослоя, ρ – плотность материала порошка. В *табл. 1* приведены расчетные значения индекса *x* при $A = 0.5$ нм. Для двух технологий синтеза (газофазной и лазерного испарения) согласие расчетных и экспериментальных значений индекса *x* можно считать удовлетворительным. Оно было получено при использовании одного значения параметра *A* для обеих

технологий синтеза, что, вообще говоря, в модели не является обязательным условием. Кроме того, можно отметить, что значение параметра *A*, удовлетворительно описывающее эксперимент, является разумным и по физическим соображениям: оно соответствует формированию на поверхности оксидных наночастиц слоя толщиной 1 нм, имеющего состав Ti_2O_3. В то же время из *табл. 1* видно, что для химического метода синтеза нанопорошка согласия расчетных и опытных значений индекса *x* не наблюдается. В этом случае адекватным эксперименту выглядит причисление химического метода к технологиям синтеза второго типа, предполагающим однородный по всему объему наночастицы и стехиометрический состав оксида. Таким образом, выполненные оценки показали правомерность использования представлений о двух типах технологий синтеза.

Рассмотрим некоторые дополнительные соображения, которые можно привести в подтверждение гипотезы о формировании на поверхности оксидных частиц слоя с пониженной концентрацией кислорода в тех случаях, когда для синтеза нанопорошков используются сильнонеравновесные технологии. Дефицитные по кислороду структурные особенности на поверхности монокристалла рутила были обнаружены в работе [7]. В ней использовались экспериментальные методики РФЭС и сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения, а также были выполнены структурные и энергетические модельные расчеты. По результатам этой работы дефицитные по кислороду структурные особенности являются расположенными на поверхности образца точечными дефектами внутри упорядоченной структуры TiO_2. Они оказываются энергетически более выгодными и стабильными, чем эквивалентное количество других точечных поверхностных и объемных дефектов типа структурных кислородных вакансий и междоузельных атомов титана. В этой работе рассматривались различные ситуации, в том числе формирование стрэндов на чистой поверхности оксида и в присутствии адсорбированных атомов кислорода. Количественные характеристики стрэндов варьировались в широких интервалах: от 2 до 50 % монослоя по поверхностной плотности и от Ti_4O_7 до TiO, включая Ti_2O_3, по химическому составу. По мнению авторов цитируемой работы, образование стрэндов является реакцией поверхности образца на неравновесные условия. Таковым в случае работы [7] было приготовление образцов в ультравысоком вакууме. Другим возможным вариантом в этих условиях было бы формирование кислородных структурных вакансий или внедренных атомов титана. Однако доминирующими и стабильными поверхностными точечными дефектами оказались только стрэнды. Из представленной информации видно, что стрэнды вполне могут быть ответственны за наблюдавшиеся отклонения от стехиометрии TiO_2 для нанопорошков, синтезированных с помощью неравновесных технологий газофазного синтеза и лазерного испарения керамической мишени.

ВЫВОДЫ

Проведено экспериментальное исследование кристаллической структуры, химического состава и валентных состояний титана в нанопорошках оксида титана, синтезированных с помощью трех технологий. Исследования проведены с использованием методик РФА, ЯМ, РФЭС и других. Получены следующие основные результаты:

1. В порошках были обнаружены только две кристаллические фазы: рутил и анатаз, которые в случае массивных образцов имеют химический состав, практически не отличающийся от стехиометрии TiO_2. Порошки также содержали до 10 % аморфной фазы.

2. С помощью методики ЯМ установлены значительные отклонения в сторону дефицита по кислороду от стехиометрии TiO_2 для двух технологий синтеза порошков (газофазного метода и лазерного испарения керамической мишени). Для технологии, основанной на химическом методе, отклонения от стехиометрии не обнаружены.

3. С помощью РФЭС во всех порошках для атомов титана были обнаружены только состояния Ti^{4+}.

4. Полученные результаты обсуждены в модели, оперирующей представлениями о формировании на поверхности оксидных частиц монослоя с пониженной по отношению к стехиометрии концентрацией кислорода в тех случаях, когда для синтеза нанопорошков использовались сильно неравновесные технологии. В рамках этой модели у объектов, полученных с помощью неравновесных технологий, отклонения от стехиометрии могут быть значительными при малом среднем размере частиц порошка.

Авторы благодарят профессора K. Ishihara (Kyoto University, Japan) за предоставление нанопорошков оксидов титана, полученных с помощью химической технологии синтеза. Работа поддержана проектом президиума УрО РАН № 12-И-2-2041 и РФФИ (грант 12-03-31736 мол_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang R., Crozier P.A., Sharma R. // Structural transformation in ceria nanoparticles during redox ptocesses. J. Phys.Chem. C. 2009. V. 113. P. 5700–5704.
2. Ding Y., Yang R., Wang Z.L. // Ordered zinc-vacancy induced Zn0.75Ox nanophase structure. 2006. V. 138. P. 390–394.
3. Li Z., Mori T., Ye F., Ou D., Drennan J. // Ordered structures of defect clusters in gadolinium-doped ceria. J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 224708.
4. Coey J.M.D., Venkatesan M., Stamenov P., Fitzgerald C.B., Dorneles L.S. // Magnetism in hafnium dioxide. Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 024450.
5. Dutta P., Seehra M.S., Zhang Y., Wender I. // Nature of magnetism in copper-doped oxides: ZrO_2, TiO_2, MgO, SiO_2, Al_2O_3, and ZnO. J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 07D104.
6. Stoneham M. //The strange magnetism of oxides and carbons. J. Phys.: Condens. Matter 2010. V. 22. P. 074211.
7. Bechstein R., Kristoffersen H.H., Vilhelmsen L.B., Rieboldt F., Stausholm-Moller J., Wendt S., Hammer B., Besenbacher F. // Packing defects into ordered structures: strands on TiO_2. Phys. Rev. Letters. 2012. V. 108. P. 236103.
8. Котов Ю.А., Саматов О.М., Иванов М.Г., Мурзакаев А.М., Медведев А.И., Тимошенкова О.Р., Демина Т.М., Вьюхина И.В. // Получение композиционных нанопорошков с помощью волоконного иттербиевого лазера и их характеристики. Журн. технической физики. 2011. Т. 81. В. 5. С. 65–68.
9. Соколов В.И., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А., Выходец В.Б., Куренных Т.Е., Гавико В.С., Щеголева Н.Н., Груздев Н.В. // Магнетизм и оптические свойства нанокристаллических порошков Cu_2O и TiO_2. ЖЭТФ. 2007. Т. 132. В. 1(7). С. 77–80.
10. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. NY: Academic Press. 1990.
11. Бай С.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов М.: Металлургия. 1970.
12. Выходец В.Б., Выходец Е.В., Гижевский Б.А., Захаров Р.Г., Козлов Е.А., Куренных Т.Е., Петрова С.Н., Трахтенберг И.Ш., Фишман А.Я. // Зернограничная самодиффузия меченых атомов ^{18}O в нанокристаллическом оксиде $LaMnO_{3+\delta}$. Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 87. В. 2. С. 124–128.
13. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. MN: Perkin-Elmer Corp. Eden Prairie. 1992.

УДК 661.571.1

Плазмодинамический синтез нанокристаллических структур в системе C-N

А.А. Сивков, А.Я. Пак, Д.С. Никитин, И.А. Рахматуллин, И.И. Шаненков

Томский политехнический университет, 634050, Томск, просп. Ленина, 30
E-mail: ayapak@tpu.ru

Поступила в редакцию: 20.11.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Приведены результаты исследований по прямому плазмодинамическому синтезу ультрадисперсных кристаллических фаз в системе C-N. По данным рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии, продукт содержит фазу, близкую к расчетной модели нитрида углерода αC_3N_4.

PLASMODYNAMIC SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE STRUCTURES IN THE C-N SYSTEM

The results of studies on the direct plasmodynamic synthesis of ultradisperse structures in the C-N system are presented. According with X-ray diffraction analysis data and electron microscopy the product contains a phase close to the calculation model of carbon nitride αC_3N_4.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к соединениям углерода и азота исследователи проявляют с середины прошлого века, в частности к тетрацианэтилену C_6N_4, о чем свидетельствует несколько сот публикаций, посвященных методам синтеза и исследованию свойств [1, 2]. Позже, в 1985 году, выходит в свет работа Cohen M.L. [3] с высказанным предположением о возможности синтеза и существовании углерод-азотного материала с короткими ковалентными связями и sp^3-гибридизацией атомов углерода, обуславливающими модуль всестороннего сжатия выше, чем у алмаза. Через несколько лет были получены расчетные структурные модели нескольких кристаллических фаз нитрида углерода C_3N_4, в том числе кубической модификации [4]. Однако к настоящему времени еще никому не удалось получить образцы сверхтвердых фаз этого материала, дающие возможность изучения его физико-механических свойств [5]. Известны несколько публикаций, показывающих возможность синтеза графитоподобных фаз нитрида углерода и его использования в фотокаталитических системах [6].

В работе [7] приведены данные экспериментов, направленных на осуществление синтеза кристаллических материалов в газоплазменной системе C-N. Высокие параметры давления и температуры реализовались в скачке уплотнения головной ударной волны высокоскоростной струи углеродной электроразрядной плазмы, истекающей в герметичный объем с азотной атмосферой. Струя генерировалась импульсным (порядка 10^{-4} с) сильноточным (порядка 10^5 А) коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) с графитовым ускорительным каналом (УК) и вольфрамовым центральным электродом. Анализ синтезированного ультрадисперсного порошкообразного продукта (УДП) показал наличие в нем, помимо предполагаемой фазы соединения азота с углеродом, рентгеноаморфной углеродной фракции, фазы углеродных многослойных нанотрубок и фазы полукарбида вольфрама W_2C. Наличие примесных чисто углеродных фаз вполне естественно для газофазных и газоплазменных систем с углеродом [8]. Очистка продукта от них возможна путем высокотемпературного отжига (до 800 °С) в присутствии кислорода (в воздухе), в процессе которого эти примеси удаляются в виде углекислого газа [9]. Присутствие фазы карбида вольфрама связано с электроэрозией материала центрального электрода ускорителя [7]. Высокоплотная фаза W_2C, несмотря на малое содержание, не более 1.0 масс. %, препятствует проведению качественного анализа методами рентгеновской дифрактометрии. Таким образом, использование вольфрамового центрального электрода является существенным недостатком КМПУ как устройства, на основе которого реализуется разрабатываемый способ синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью его устранения разработана оригинальная конструкция узла центрального электрода КМПУ со сменным графитовым наконечником в стеклопластиковом корпусе-изоляторе с каналом формирования плазменной структуры дугового разряда (КФПС) [10, 11]. Конструкция позволяет загружать в КФПС до 1.0 г исходного материала (сажи) для инициирования и синтеза дугового разряда с током ~100 кА. При потребляемой энергии до ~20.0 кДж обеспечивается проведение не менее 3 плазменных выстрелов без заметного изменения параметров.

Электропитание КМПУ осуществлялось от импульсного источника – высоковольтного накопителя энергии с емкостью конденсаторной батареи 4.8 мФ, заряженного до 3.5 кВ. В начале рабочего цикла углеродная перемычка в КФПС под действием нарастающего тока переходит в плазменное состояние, и материал ускоряется в коаксиальной системе в виде самоудлиняющегося Z-пинча до скорости в несколько км/с. В заполненном азотом свободном пространстве за срезом УК формируется ударно-волновая структура сверхзвуковой струи углеродной электроразрядной плазмы. В скачке уплотнения головной ударной волны накапливается углерод-азотная плазма, и возникают условия, достаточные в соответствии с расчетной диаграммой состояний [8] для образования нитрида углерода. Интенсивное охлаждение синтезированного материала при его распылении со свободной поверхности развивающегося фронта головной ударной волны обеспечивает условия быстрой закалки и, как следствие, высокую дисперсность продукта.

Вскрытие реактора и сбор синтезированного УДП производился после естественного осаждения продукта на стенки. За один рабочий цикл системы длительностью порядка 100 мкс синтезируется до 1.0 г порошкообразного продукта черного цвета.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный материал без какой-либо предварительной подготовки исследовался методами рентгеновской дифрак-

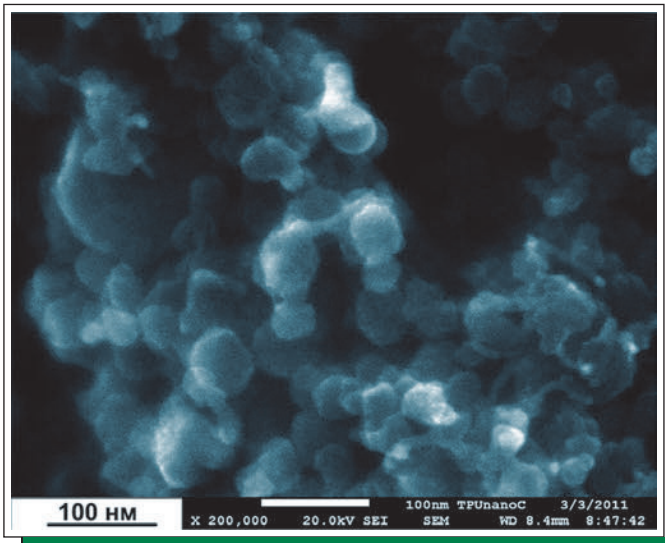


РИСУНОК 1 | SEM-снимок скопления объектов в составе продукта

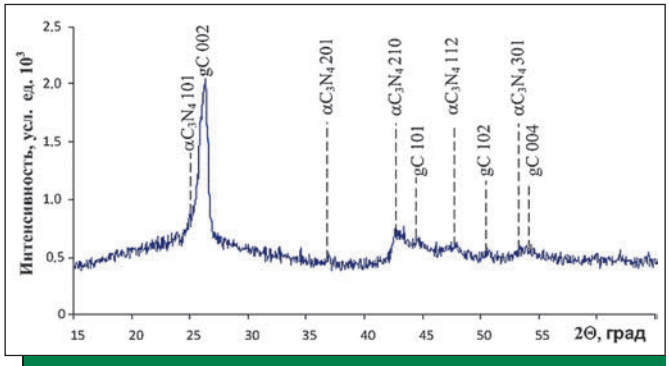


РИСУНОК 2 | Рентгеновская дифрактограмма продукта динамического синтеза

тометрии (XRD) (дифрактометр Shimadzu XRD6000 CuKα-излучение), сканирующей электронной микроскопии (SEM) (система Jeol JSM 5700 F) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM) (микроскоп Philips CM 12 и Jeol JEM 2100 F).

На *рис. 1* приведен типичный SEM-снимок скопления наноразмерных и субмикронных объектов в основном округлой неправильной формы и многогранных с размерами до ~250 нм.

Энергодисперсионный анализ показал, что продукт состоит из углерода ~45 % масс., азота ~44 масс. % и адсорбированного кислорода ~10 масс. %, а также ряда примесей с суммарным содержанием не более ~1 масс. %.

Рентгеноструктурный анализ проведен по дифрактограмме, показанной на *рис. 2*, с использованием программного пакета полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. Рассматривались структурные модели кристаллических фаз, образование которых в рассматриваемой системе углерод-азот представляется возможным: углеродные нанотрубки, графит, алмаз и др., а также расчетные структурные модели гипотетических фаз нитрида углерода. Лучшие показатели сходимости в расчетах получены при суперпозиции рентгеновских дифракционных спектров двух фаз: ультрадисперсного графита gC (SG P6-3mc {186}) и нитрида углерода αC_3N_4 тригонально-ромбоэдрической сингонии (SG P31c {159}). Обращает на себя внимание наличие на дифрактограмме диффузного гало на углах 2θ от ~15 гр. до ~37 гр. и от ~42 гр. до ~60 гр., свидетельствующего о присутствии в УДП углеродной рентгеноаморфной фракции (РАФ). Сопоставление интегралов когерентных рефлексов и диффузного рассеяния показывает, что оценочные соотношения масс кристаллических фаз и РАФ составляет ~40.0 % и ~60.0 % соответственно. Основные данные полнопрофильного рентгеноструктурного анализа приведены в *табл. 1*. Судя по средним значениям областей когерентного рассеяния (ОКР) обе кристаллические фазы наноструктурированы. Относительно высокий уровень внутренних упругих микронапряжений $\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ и существенные отличия расчетных параметров кристаллических решеток от эталонных значений (по PDF), свидетельствующие о дефектности структур, обусловлены нестационарностью и высокой динамичностью процесса синтеза, сравнимого с детонационным. Доминирование углеродного материала в продукте синтеза при данных условиях его проведения можно объяснить не только особенностями процесса в газоплазменной системе с углеродом, но и дополнительным поступлением УДП графита, эродированного с графитовых поверхностей центрального электрода и УК ствола ускорителя.

Данные XRD подтверждаются результатами TEM-исследований. Анализ многочисленных TEM-снимков также показал наличие в составе УДП трех морфологических типов объектов. На *рис. 3а* приведен светлопольный микроснимок удлиненного объекта с постоянным поперечным размером около 200 нм, окруженный бесформенной массой. Расшифровка соответствующей картины электронной дифракции на выделенной области (SAED) (*рис. 3б*) позволяет идентифицировать такого типа объекты как кристаллиты графита, эродированного с электродов ускорителя. Подтверждением тому является свечение контуров в теле указанного объекта на темнопольном TEM-снимке (*рис. 3в*), полученном при смещении апертурной диафрагмы в область рефлекса (110). На светлопольном TEM-снимке, приведенном на *рис. 4а*, намеренно выделена область того же скопления объектов, но захватывающая только морфологический тип в виде бесформенной (аморфизированной) массы, который на SEM-снимке (*рис. 1*) выделен как округлые объекты.

ТАБЛИЦА 1 | Результаты полнопрофильного анализа рентгеновской дифрактограммы

№ п/п	Кристаллическая фаза	Содержание, масс. %	Параметр решетки, Å		ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$
			эксп.	PDF		
1	gC P6-3mc {186}	77.8	a = 2.4626 c = 6.8400	2.4700 6.7900	11.59	2.9
2	αC_3N_4 P31c {159}	22.2	a = 6.4246 c = 4.6218	6.4665 4.7097	25.3	3.5

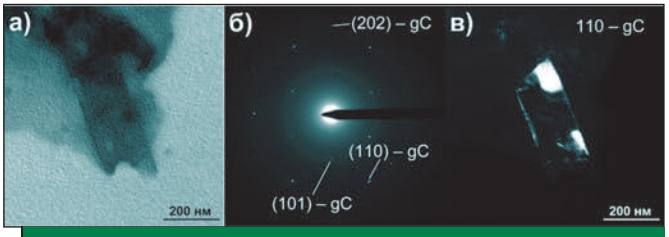


РИСУНОК 3 | Данные просвечивающей электронной микроскопии: а) светлопольный ТЕМ-снимок кристалла ультрадисперсного графита; б) SAED; в) темнопольный ТЕМ-снимок объекта

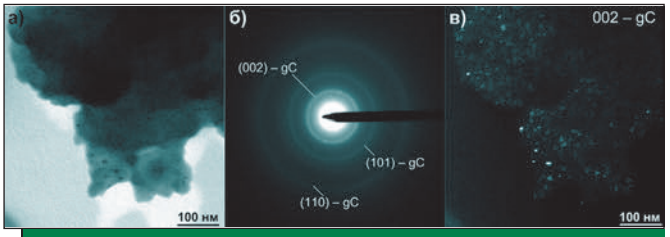


РИСУНОК 4 | Данные просвечивающей электронной микроскопии: а) светлопольный ТЕМ-снимок скопления объектов в составе продукта; б) SAED; в) темнопольный ТЕМ-снимок скопления объектов

Эта область дает кольцевую картину электронной дифракции (*рис 4б*), индексация которой показывает, что материал представляет собой псевдоаморфную фазу углерода. Судя по темнопольному микроснимку на *рис. 4в*, снятому при смещении апертурной диафрагмы в область первого диффузного кольца {002}, размер отражающих плоскостей или размер частиц не превышает ~10 нм.

Объекты третьего морфологического типа показаны на светлопольном ТЕМ-снимке на *рис. 5а*, полученном на просвечивающем электронном микроскопе Philips CM12 с низким ускоряющим напряжением до 100 кВ. Изображение имеет относительно равномерную плотность и четкость. Это дает основания полагать, что частицы являются плоскими, а их толщина соответствует среднему размеру ОКР предполагаемых фаз (*табл. 1*). Частицы имеют многоугольную форму, составленную треугольными секторами со средними углами при вершинах ~45 гр. и ровными основаниями. В плане частицы имеют размеры порядка ~100 нм. На некоторых треугольных секторах отчетливо выделяются клиновидные отражающие контуры (темные на светлопольном изображении). Снятая на этой группе одинаковых частиц картина электронной дифракции (*рис. 5б*) имеет два явно выраженных кольца, состоящих из сгруппированных отдельных когерентных рефлексов. Индицирование колец показывает хорошее соответствие отражениям на плоскостях {110} и {220} α-фазы нитрида углерода. Так, определенные значения межплоскостных расстояний $d_{(110)} = 0.332 \pm 0.005$ нм и $d_{(220)} = 0.165 \pm 0.005$ нм достаточно близки к теоретическим для гипотетической фазы αC_3N_4, равным соответственно 0.3232 нм и 0.1616 нм. Наиболее близкие значения для фазы графита равны: $d_{(002)} = 0.3395$ нм и $d_{(004)} = 0.1697$ нм. Таким образом, оценка по электронограммам межплоскостных расстояний не дает возможности однозначной идентификации структуры и фазы частиц третьего морфологического типа. Однако нам не известны и чисто углеродные фазы с подобной морфологией частиц.

На *рис. 5в* представлен темнопольный ТЕМ-снимок, полученный при смещении апертурной диафрагмы в область рефлексов первого кольца, указанного стрелкой (1). Видно, что множественные сгруппированные рефлексы выделенной области являются отражениями указанных выше клиновидных контуров, ярко светящихся в темном поле. Достаточно качественные темнопольные изображения показывают, что клиновидные контуры состоят из узких, зачастую неравномерных полос, одинаково направленных практически перпендикулярно основанию треугольных секторов. В отдельных местах конфигурация и чередование светящихся полос говорит о том, что они представляют собой экстинкционные контуры. При перемещении апертурной диафрагмы по первому кольцу в области других групп когерентных рефлексов на темнопольных изображениях наблюдается яркое свечение аналогичных контуров на других треугольных секторах исследуемых объектов. Так, темнопольный ТЕМ-снимок на *рис. 5г* получен в свете дифрагированных пучков, дающих сгруппированные рефлексы области первого кольца электронограммы, указанной стрелкой (2). Следует отметить, что не все треугольные сектора, составляющие частицы, имеют экстинкционные контуры, а на кольцах электронограммы имеются секторные участки без дифракционных рефлексов. По снимкам на *рис. 5* можно высказать лишь предположение о некой симметрии в расположении групп рефлексов. Поэтому были продолжены исследования с использованием просвечивающего микроскопа высокого разрешения (HRTEM) JEOL JEM 2100 F. На *рис. 6* показаны ТЕМ-снимки и типичная картина электронной дифракции на выделенных практически одиночных частицах. Анализ большого числа аналогичных микроснимков и картин дифракции электронов дает основания сделать предположение о том, что треугольные сектора являются двойниками высокодефектного монокристалла с ориентированной х-кратной симметрией. То есть число групп рефлексов особенно первого кольца электронограмм равно числу треугольных секторов с явно выраженными экстинкционными контурами, а число практически пустых участков соответствует числу секторов частицы, не имеющих этих контуров.

Известно [12], что экстинкционные контуры возникают на ТЕМ-изображении на участках с изменяющейся толщи-

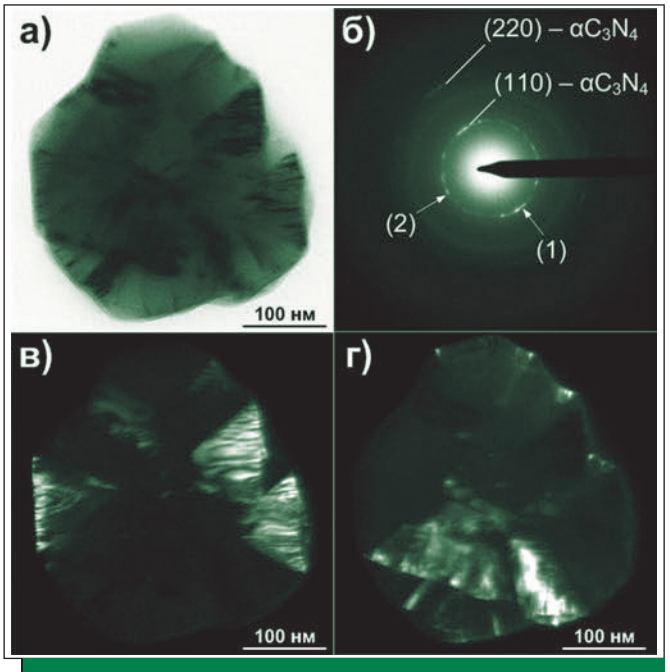


РИСУНОК 5 | Данные просвечивающей электронной микроскопии: а) светлопольный ТЕМ-снимок кристаллита α-фазы нитрида углерода; б) SAED; в), г) темнопольные ТЕМ-снимки объекта

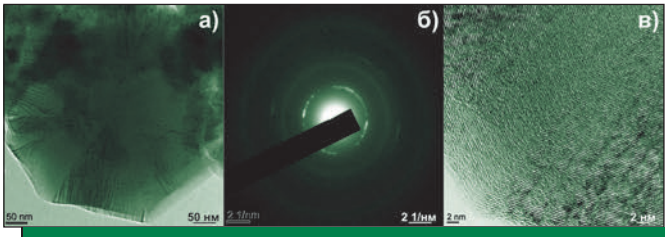


РИСУНОК 6 | Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения: а) HRTEM-снимок мультислойной частицы в составе продукта; б) SAED; в) HRTEM-снимок частицы в режиме прямого разрешения

ной упорядоченной кристаллической структуры и имеют закономерную периодичность чередования светлых и темных зон. Возникает вопрос, какие морфологические особенности в нашем случае вызывают появление контуров неправильной формы и нечеткой периодичности.

Анализ HRTEM-снимков фрагментов треугольных секторов, полученных при большом увеличении (х 1200000) в режиме прямого разрешения, приведенных на *рис. 6*, показывает, что экстинкционные контуры возникают на склонах волнообразных складок мультислойного «полотна» частиц, лежащих на углеродной подложке. Это есть не что иное, как когерентные дифракционные максимумы на системе плоскостей, наклоненной под брегговским углом относительно падающего пучка электронов. Полосы вдоль вершин и впадин складок не дают отражений, так как системы атомных плоскостей на них перпендикулярны основному пучку. В большинстве случаев складки имеют неровную произвольную форму и непериодическое чередование, а также небольшие амплитуды. Этим обусловлена неправильность формы и периодичности экстинкционных контуров.

Важно отметить, что волнообразные складки присутствуют лишь на областях треугольных секторов (двойников), имеющих хорошо упорядоченную кристаллическую структуру, как это видно на HRTEM-снимках с прямым разрешением. На областях с отсутствием дальнего порядка волны-складки отсутствуют и естественно отсутствуют контуры. Этим обусловлено наличие, число и интенсивность когерентных рефлексов в разных группах на кольцах hkl электронограмм (*рис. 6*).

Исходя из представления о плоской, мультислойной двойниковой структуре частиц третьего типа, можно предположить, что заметный разброс величин межплоскостных расстояний, определенных по первым hkl кольцам нескольких электронограмм, обусловлен тем, что определяются межслоевые расстояния, которые по аналогии с многослойными тубулярными углеродными структурами могут изменяться в зависимости от степени дефектности в широких пределах, от классической величины 0.34 нм до значительно больших [13]. Анализ большого числа фрагментов с прямым разрешением упорядоченной структуры (*рис. 6*) дает нам значения от 0.35 до 0.36 нм, что наиболее близко к величине межплоскостного расстояния для αC_3N_4 в направлении [101] 0.360047 нм [6]. Однако следует отметить, что ни на одном из фрагментов не обнаружены когерентные системы плоскостей с межплоскостным расстоянием около 0.56 нм, которые могли бы соответствовать направлению [100] для αC_3N_4. Кроме того, и на рентгеновских дифрактограммах не обнаруживаются малоугловые отражения на $2\theta \approx 15.8$ гр. на этих плоскостях расчетной структуры. Объяснить это можно только морфлогической особенностью квазидвумерных двойниковых частиц, основным элементом которых, по-видимому, является углерод с кристаллической структурой графена, допированной атомами азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование в КМПУ графитового центрального электрода взамен вольфрамового позволило реализовать режим плазмодинамического синтеза при энергии $W = 20.6$ кДж и получить ультрадисперсный продукт, состоящий из двух кристаллических фаз и рентгеноаморфного углерода. В сравнении с данными работ [7, 14] исключение вольфрама и его соединений с углеродом обеспечило отсутствие фазы многослойных нанотрубок, что полностью соответствует уже установившемуся представлению о механизме их роста в присутствии переходных металлов и их соединений [13, 15]. При этом произошел синтез и образование морфологически уникальной кристаллической углеродно-азотной структуры в виде квазидвумерных многослойных частиц с промежуточными между графитом и нитридом углерода (αC_3N_4) структурными параметрами.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение № 14.132.21.1715, с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Томского государственного университета, а также Наноцентра Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Винклер Р. // Химия тетрацианэтилена. Успехи химии. 1963. Т. XXXII. № 12. С. 1525–1536.
2. Зефиров Н.С., Маханьков Д.И. // Успехи химии пернитрилов. Успехи химии. 1980. Т. XLIX. № 4. С. 637–678.
3. Cohen M.L. // Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. Physical Review B. Condensed Matter. 1985. V. 32. № 12. P. 7988–7991.
4. Teter D.M., Hemley R.J. // Low compressibility carbon nitride. Science. 1996. V. 53. № 271. P. 53–55.
5. Goglio G., Foy D., Demazeau G. // State of Art and Recent Trends in Bulk Carbon Nitride Synthesis. Materials Science and Engineering R Reports. 2008. V. 58. № 6. P. 195–227.
6. Xu X., Liu G., Randorn C., Irvine J.T.S. // G-C_3N_4 coated $SrTiO_3$ as an efficient photocatalist for H_2 production in aqueous solution under visible light irradiation. International Journal of Gidrogen Energy. 2011. № 36. P. 13501–13507.
7. Sivkov A.A., Naiden E.P., Pak A. Ya. // Dynamic synthesis of ultradispersed crystalline phases of the C-N system. Journal of Superhard materials. 2009. V. 31. № 5. P. 300–305.
8. Одинцов В.В., Пепекин В.И. // Оценка условий термодинамической стабильности и перспективы синтеза ковалентного нитрида углерода. Доклады Академии наук. 1995. Т. 343. № 2. С. 210–213.
9. Сивков А.А., Пак А.Я., Рахматуллин И.А. // Термографические исследования продукта динамического синтеза в системе C-N. Сверхтвердые материалы. 2011. № 3. С. 50–55.
10. Бобашев С.В., Жуков Б.Г., Куракин Р.А., Поняев С.А., Резников Б.И., Розов С.И. // Параметры эрозионной углеродной плазмы в канале рельсотрона. Журн. технической физики. 2010. Т. 80. № 12. С. 45–50.
11. Сивков А.А., Пак А.Я. // Патент РФ № 2431947. H05H 11/00, F41B 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель. Опубл. 20.10.2011. Бюл. № 29.
12. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир. 1968.
13. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010.
14. Сивков А.А., Пак А.Я. // О возможности синтеза и кристаллической структуре нанодисперсного нитрида углерода C_3N_4. Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. № 14. С. 18–23.
15. Eskobar M., Rubiolo G.H., Moreno M.S., Goyanes S., Candal R. // Influence of tungsten on carbon nanotubes growth by CVD process. Journal of Alloys and Compounds. 2009. № 479. P. 440–444.

УДК 579.841.11.04

Механохимический синтез, фазовый состав, структурные параметры и магнитные свойства марганцевой феррошпинели

А.А. Магаева[1,2], Е.П. Найден[1,2], О.Г. Терехова[1], В.И. Итин[1], К.А. Верченков[2], А.И. Стадниченко[3], А.И. Боронин[3]

[1] Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Отдел структурной макрокинетики, 634021, Томск, просп. Академический, 10/3
[2] Томский государственный университет, 634050, Томск, просп. Ленина, 36
[3] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5
E-mail: kaa151@mail.ru

Поступила в редакцию: 20.11.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Методом механохимического синтеза из солевых систем получены наноразмерные порошки марганцевой и марганец-цинковой феррошпинелей. Исследованы их основные физико-химические и фундаментальные магнитные свойства. Установлено, что введение ионов цинка в феррошпинель марганца приводит к увеличению удельной намагниченности до 50 %.

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS, PHASE COMPOSITION, STRUCTURAL PARAMETERS AND MAGNETIC PROPERTIES OF MANGANESE FERROSPINELS

Nanodimensional spherical powders of manganese and manganese-zink ferrispineles are obtained by mechanochemical synthesis. Their phase composition, structural parameters, morphology, dispersity, specific surface, and magnetic properties are determined. It is established that the Zn^{2+} ions addition into a reaction mixture leads to the increase in specific magnetization of manganese ferrite up to 50 %.

Магнитно-резонансная томография (МРТ) представляет собой мощный способ диагностики, однако ее возможности ограничены недостаточным контрастом изображений. Наиболее контрастными средствами являются суперпарамагнитные порошки [1], в частности наноразмерные порошки простых ферритов со структурой шпинели. Среди этих ферритов наибольшим магнитным моментом обладают, в порядке возрастания, феррошпинель кобальта ($CoFe_2O_4$), магнетит (Fe_3O_4) и марганцевая феррошпинель ($MnFe_2O_4$) [2].

Одним из основных способов усиления контраста является увеличение магнитного момента вещества путем изменения его химического состава [2]. Так, введение в феррошпинель диамагнитных катионов, имеющих предпочтение к тетраэдрическим позициям, например ионов Zn^{2+}, приводит к значительному увеличению результирующего магнитного момента соединения и соответственно контраста [3].

Для получения наноразмерных порошков феррошпинели марганца используют метод химической конденсации, в частности, метод осаждения [4, 5, 6], который сложно применять для получения больших количеств порошков с целью дальнейшего практического использования.

Одним из наиболее перспективных методов получения нанопорошков ферритов является метод механохимического синтеза [7, 8, 9]. В настоящей работе методом механохимического синтеза получены наноразмерные порошки марганцевой феррошпинели ($Mn_xFe_2O_4$) и марганцевой феррошпинели, допированной цинком ($Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$), а также исследованы их фазовый состав, структурные параметры и магнитные свойства с целью применения в качестве контрастного вещества в магнитно-резонансной томографии и решения других задач в медицине и технике.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения наноразмерных частиц феррошпинелей указанных выше составов использовали метод механохимического синтеза из солевых систем [10, 11]. Синтез вели по следующим реакциям:

$$MnO_2 + 2FeCl_3{\cdot}6H_2O + 6NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow MnFe_2O_4 + 6NaCl + ½O_2 + 15H_2O,$$

$$MnO_2 + ZnCl_2 + 2FeCl_3{\cdot}6H_2O + 8NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4^* + 8NaCl + O_2 + 16H_2O,$$

где x – массовая доля ионов Zn^{2+}.

В качестве исходных материалов для синтеза применяли реактивы марок Ч и ЧДА. Хлорид железа является кристаллогидратом ($FeCl_3{\cdot}6H_2O$). С целью предотвращения нагрева реакционной смеси (р.с.) и агрегации наночастиц дополнительно вводили инертный компонент – хлорид натрия (ХЧ) – в соотношениях $m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 2$ или $1 : 4$. Полученную смесь герметизировали в закаленных стальных барабанах со стальными шарами диаметром 5 мм. Механохимический синтез проводили в планетарной мельнице МПВ (ускорение 60 g) при варьировании времени активации (τ_{MA}), соотношение массы шаров к массе порошка составляло 20:1. Полученный продукт прокаливали в печи при температуре 100 °С в течение 60 мин, отмывали на центрифуге (ROTANTA 430 R) дистиллированной водой до полного удаления солевой матрицы и высушивали при комнатной температуре.

Фазовый состав, морфологию, дисперсность и параметры структуры наноразмерных порошков определяли с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА, установка Schimadzu XRD-6000, CuK_α-излучение) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, прибор ЭМ-125), площадь удельной поверхности (S) – методом тепловой десорбции азота («СОРБИ N 4.1»), химический состав – методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА, установка Schimadzu XRF-1800). Данные рентгеноструктурного анализа обрабатывали, используя программу полнопрофильного анализа

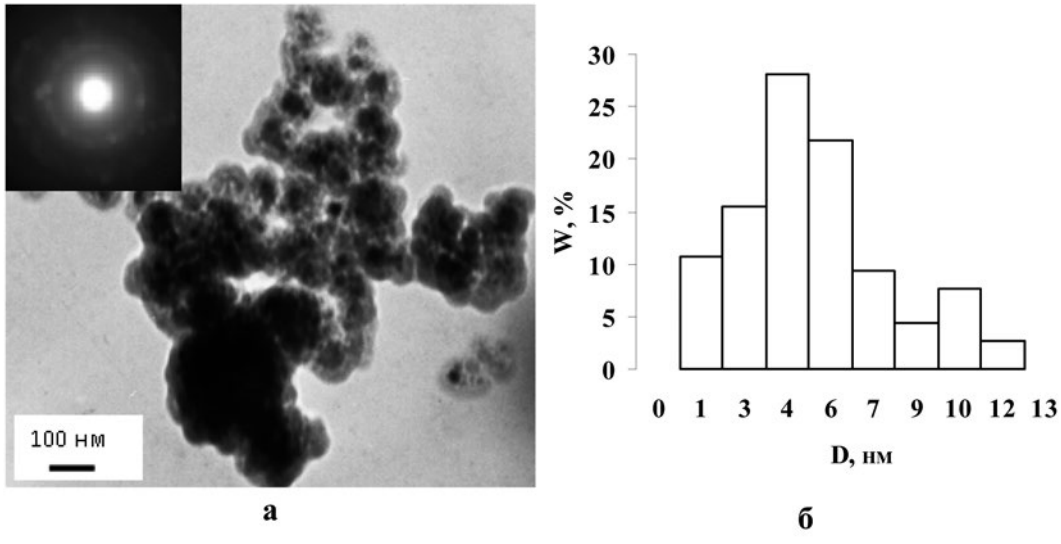


РИСУНОК 1 | Электронно-микроскопическое изображение (а) и гистограмма распределения по размерам (б) частиц наноразмерного порошка марганцевой феррошпинели (τ_{MA}=30 мин, $m_{p.c.} : m_{NaCl}$ = 1 : 2)

ТАБЛИЦА 1 | Фазовый состав и параметры структуры порошков марганцевой феррошпинели, полученные методом РСА ($m_{p.c.} : m_{NaCl}$ = 1 : 2)

Время активации, мин	Содержание, % об.				Средний размер частиц, нм	Внутренние упругие микронапряжения $\Delta d/d \cdot 10^3$
	шпинельной фазы	гематита	β-FeO(OH)	аморфной фазы		
5	62	6.3	1.7	30	9.7	9.0
15	68	4.8	7.2	20	10.7	9.3
25	88	4.2	1.8	6	10.3	7.9
40	97	3	0	0	13.8	4.8
60	99-100	⩾1	0	0	15.1	3.3

POWDER CELL 2.5 и уравнение Шеррера. Из значений площади удельной поверхности и плотности частиц рассчитывали их средний диаметр. Рентген-фотоэлектронные спектры были получены на РФЭ-спектрометре KRATOS ES300 фирмы Kratos Analytical (Великобритания). В качестве первичного излучения использовалась Kα-линия алюминия с энергией фотонов 1486.6 эВ.

При исследовании магнитных свойств синтезированной феррошпинели марганца проводили анализ температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости на частоте 10 кГц, а также кривых намагничивания и их производных, полученных в импульсных магнитных полях напряженностью до 3 Тл по методике, аналогичной описанной в [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что порошки марганцевой феррошпинели состоят из наноразмерных частиц сферической формы с диаметрами в интервале 2–13 нм, которые объединены в слабосвязанные агломераты размером 200–300 нм, при этом средний размер частиц составляет D = 5.4±2.5 нм. Содержание частиц с размерами до 6 нм составляет примерно 75 % (*рис. 1*). Микроэлектронограмма порошков имеет характерное кольцевое строение с выраженным диффузным максимумом в области малых углов рассеяния, принадлежащим аморфной фазе. Изредка наблюдаются места, где видны частицы $FeMn_4$ пластинчатой формы с размерами 30–60 нм (*рис. 2*).

Фазовый состав и структурные параметры синтезированных порошков в зависимости от времени механохимической активации представлены в *табл. 1*. При малых временах активации порошки марганцевой феррошпинели гетерофазны и содержат в своем составе шпинель, гематит, аморфную фазу и моногидрат железа (β-FeO(OH)). Образование фазы β-FeO(OH) является косвенным доказательством участия кристаллогидратной воды при механохимическом синтезе феррошпинелей [13]. При продолжительности синтеза 40–60 мин содержание основной фазы шпинели достигает 97–100 об. % после чего практически не изменяется. Соответственно содержание моногидрата железа, гематита и аморфной фазы в конечном продукте составляет в сумме не более 3 % об. Следует отметить очень высокие значения внутренних упругих микронапряжений ($9–7.9 \cdot 10^3$), особенно при малых временах механохимической активации. По мере увеличения продолжительности механохимического синтеза внутренние упругие микронапряжения уменьшаются, а средний размер кристаллитов марганцевой феррошпинели растет (*табл. 1*).

В *табл. 2* приведены данные измерения удельной поверхности наноразмерных порошков марганцевой феррошпине-

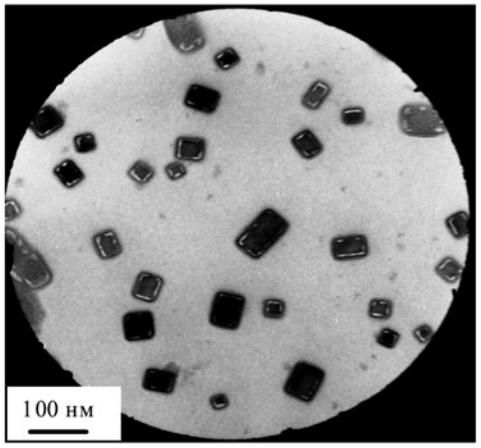


РИСУНОК 2 | Электронно-микроскопическое изображение частиц $FeMn_4$

ТАБЛИЦА 2 | Удельная поверхность и размеры частиц порошков марганцевой феррошпинели в зависимости от времени механохимической активации ($m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 2$)

Время активации, мин	$S_{уд}$, $м^2/г$	D, нм	
		По данным измерения $S_{уд}$	РСА (ОКР)
5	137.7	8.7	9.7
15	149.3	8.0	10.7
25	128.8	9.3	10.3
40	131.5	9.1	13.8
60	119.1	10.1	15.1

ТАБЛИЦА 3 | Влияние содержания инертного компонента в реакционной среде на химический состав порошков марганцевой феррошпинели

Условия синтеза	Химический элемент, % ат.		Химическая формула	Фазовый состав об. %
	Mn	Fe		
$\tau_{MA} = 60$ мин $m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 4$	21.9247	43.6098	$Mn_{1.04}Fe_{1.96}O_4$	шпинель – 100
$\tau_{MA} = 40$ мин $m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 2$	14.0749	54.4972	$Mn_{0.62}Fe_{2.38}O_4$	шпинель – 97 Fe_2O_3 – 3
$\tau_{MA} = 60$ мин $m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 2$	16.1789	51.1636	$Mn_{0.72}Fe_{2.22}O_4$	шпинель – 99 Fe_2O_3 – 1

ТАБЛИЦА 4 | Влияние введения ионов цинка на фазовый и химический состав порошков марганцевой феррошпинели

Условия синтеза	Химический элемент, % ат.			Химическая формула	Фазовый состав об. %
	Mn	Fe	Zn		
$\tau_{MA} = 40$ мин, Zn 20 вес. % $m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 2$	12.2	52.6969	4.3832	$Mn_{0.63}Zn_{0.22}Fe_{2.15}O_4$	шпинель – 98.8 Fe_2O_3 – 1.2
$\tau_{MA} = 40$ мин, Zn 40 вес. % $m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 2$	5.59	54.4904	8.8813	$Mn_{0.33}Zn_{0.52}Fe_{2.15}O_4$	шпинель – 98.4 Fe_2O_3 – 1.6
$\tau_{MA} = 60$ мин, Zn 20 вес. % $m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 2$	11.1	56.1887	3.8427	$Mn_{0.71}Zn_{0.25}Fe_{2.04}O_4$	шпинель – 99.0 Fe_2O_3 – 1.0
$\tau_{MA} = 60$ мин, Zn 40 вес. % $m_{p.c.} : m_{NaCl} = 1 : 2$	6.66	54.1409	9.2192	$Mn_{0.45}Zn_{0.53}Fe_{2.02}O_4$	шпинель – 99.0 Fe_2O_3 – 1.00

ли. Как видно, средние размеры сферических наночастиц, определенные методами рентгеноструктурного анализа и измерения удельной поверхности, хорошо соответствуют друг другу.

Выраженное влияние на химический состав порошков марганцевой феррошпинели оказывает содержание инертного разбавителя NaCl (*табл. 3*). Так, стехиометрический продукт получается только при значительном разбавлении реакционной смеси хлоридом натрия, что можно объяснить равномерным перемешиванием реагентов и протеканием более полного химического взаимодействия в солевой матрице.

С целью повышения магнитного момента (η) марганцевой феррошпинели при механохимическом синтезе в реакционную смесь вводили добавку цинка в виде $ZnCl_2$ в количестве 20 и 40 вес. %. Основным продуктом синтеза в обоих случаях является фаза шпинели, а количество гематита не превышает 1.6 об. % (*табл. 4*). При увеличении времени активации до 60 мин продукт получается с более высокой степенью

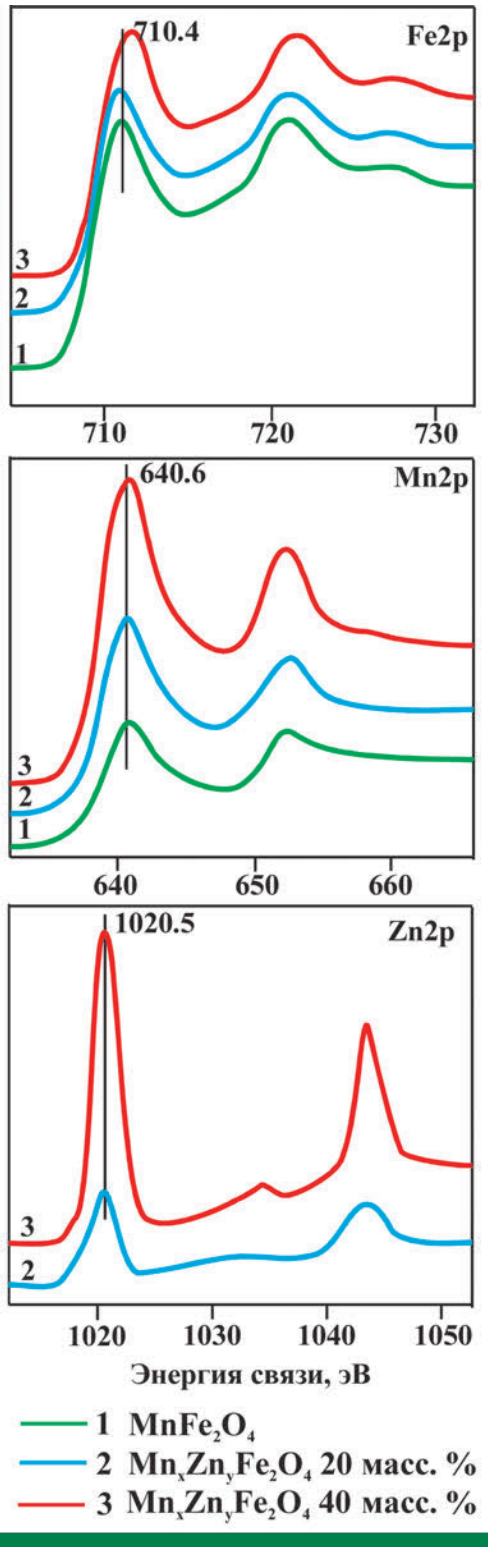


РИСУНОК 3 | РФЭ-спектры узких спектральных районов Fe2p, Mn2p и Zn2p

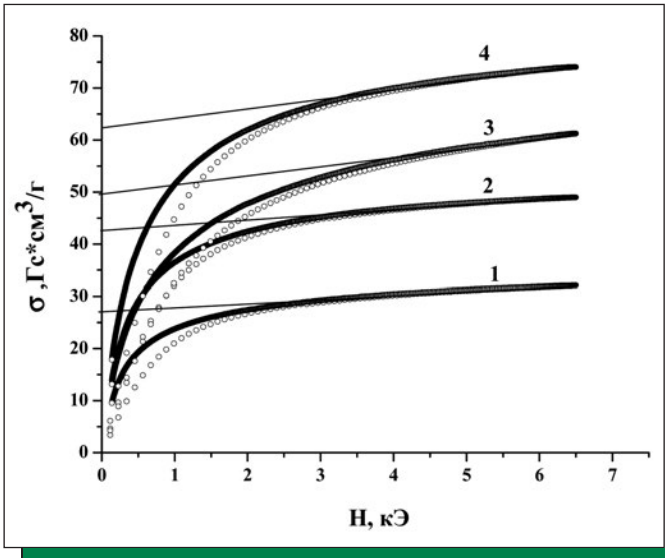


РИСУНОК 4 | Полевые зависимости удельной намагниченности марганцевых феррошпинелей ($m_{p.c.}$: m_{NaCl} = 1 : 2): 1 – $Mn_{0.62}Fe_{2.38}O_4$, τ_{MA} = 40 мин; 2 – $Mn_{0.72}Fe_{2.22}O_4$, τ_{MA} = 60 мин; 3 – $Mn_{0.45}Zn_{0.53}Fe_{2.02}O_4$, τ_{MA} = 40 мин; 4 – $Mn_{0.45}Zn_{0.53}Fe_{2.02}O_4$, τ_{MA} = 60 мин

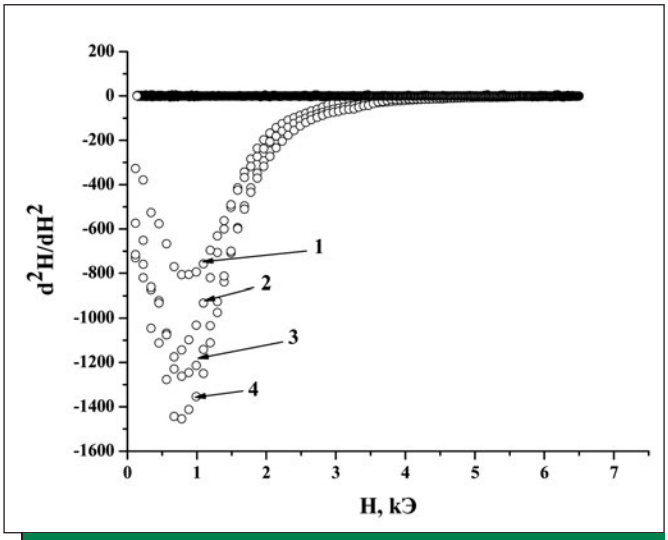


РИСУНОК 5 | Полевые зависимости второй производной намагниченности по полю для марганцевых феррошпинелей ($m_{p.c.}$: m_{NaCl} = 1 : 2): 1 – $Mn_{0.62}Fe_{2.38}O_4$, τ_{MA} = 40 мин; 2 – $Mn_{0.72}Fe_{2.22}O_4$, τ_{MA} = 60 мин; 3 – $Mn_{0.45}Zn_{0.53}Fe_{2.02}O_4$, τ_{MA} = 40 мин; 4 – $Mn_{0.45}Zn_{0.53}Fe_{2.02}O_4$, τ_{MA} = 60 мин

стехиометрии, и его состав может быть представлен в виде формул $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ и $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ для 20 и 40 вес. % добавок ионов цинка соответственно.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены качественный и количественный состав поверхности нанопорошков марганцевой феррошпинели, присутствие микропримесей, а также зарядовые состояния основных элементов. Из обзорных спектров было установлено, что в образцах, кроме ожидаемых железа, марганца, цинка и кислорода, присутствуют примеси – кальций, азот, хлор и серебро. Исходя из площадей записанных узких спектральных районов отдельных элементов, были рассчитаны атомные проценты содержания элементов в образцах. Результаты представлены в *табл. 5*.

На *рис. 3* представлены спектры основных уровней элементов Fe2p, Mn2p и Zn2p. Во всех образцах железо представлено в окисленном состоянии. Для образцов марганцевой феррошпинели и марганцевой феррошпинели, допированной 20 масс. % Zn, энергия уровня Fe2p характерна для железа в составе Fe_3O_4 ($E_{св}$(Fe2p) = 710.4 эВ), а в случае феррошпинели, допированной 40 %масс. Zn, наблюдается сдвиг линии в сторону больших энергий связи, более харак-

ТАБЛИЦА 5 | Содержание элементов на поверхности порошков марганцевой феррошпинели ($m_{р.с.}$: m_{NaCl} = 1:2), приведенное в атомных процентах

Образец	C*1s	O1s	Fe2p	Mn2p	Zn2p	N1s	Ag3d	Ca2p	Cl2p
$MnFe_2O_4$	17.25	46.22	27.76	7.50	–	0.92	–	0.14	0.2
$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 20 масс. % Zn	18.60	45.12	27.64	5.17	2.63	0.77	0.07	–	–
$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ 40 масс. % Zn	20.33	41.85	27.31	2.91	6.66	0.93	–	–	–

*Углеродная грязь присутствует на поверхности, т.к. используется в методе РФЭС в качестве внутреннего калибровочного стандарта.

ТАБЛИЦА 6 | Поле магнитной анизотропии и средний размер частиц

Образец	Ha, кЭ	Средний размер частиц d, нм
$MnFe_2O_4$, $t_{актив}$ = 40 мин	0.67	13.8
$MnFe_2O_4$, $t_{актив}$ = 60 мин	0.76	15.1
$Mn_xZn_yFe_2O_4$, $t_{актив}$ = 40мин	0.88	11.4
$Mn_xZn_yFe_2O_4$, $t_{актив}$ = 60 мин	0.78	13.2

терных для железа в составе Fe_2O_3. Марганец, имеющий энергию связи $E_{св}$(Mn2p) = 640.6 эВ, представлен в степени окисления 2+, так же как и цинк, имеющий энергию связи $E_{св}$(Zn2p) = 1020.5 эВ, находится в состоянии 2+. Кислород во всех образцах представлен преимущественно одним состоянием с энергией связи, близкой к $E_{св}$(O1s) = 529.6 эВ. Данная энергия связи является характерной для кислорода в составе оксидов железа – Fe_2O_3 или Fe_3O_4.

На *рис. 4, 5* и в *табл. 6* приведены зависимости основных магнитных характеристик (удельной намагниченности насыщения и эффективного поля магнитной анизотропии) наноразмерных порошков марганцевой феррошпинели без добавок и допированной ионами цинка. Положение минимума на *рис. 5* определяет величину эффективного поля анизотропии исследованных образцов.

Установлено, что введение в реакционную смесь ионов Zn^{2+} приводит к увеличению намагниченности (*рис. 4*), так как цинк в основном занимает тетраэдрические позиции. Различие намагниченности образцов $MnFe_2O_4$ и $Mn_xZn_yFe_2O_4$ объясняется увеличением размеров частиц при увеличении времени механохимического синтеза (*табл. 6*).

Добавление ионов цинка незначительно влияет на поля магнитной анизотропии (*рис. 5, табл. 6*), однако по сравнению с крупнокристалличесими образцами оно увеличилось в 5 раз [14]. Это связано с тем, что в случае наночастиц измеряется эффективное поле анизотропии, которое является суммой анизотропии ядра и поверхностной анизотропии. Поверхностная анизотропия может на 1–2 порядка превышать объемную анизотропию в связи с изменением симметрии внутрикристаллических полей для приповерхностных атомов.

Обнаружено старение наноразмерных порошков марганцевой феррошпинели, которое проявляется в изменении фазового состава, структурных параметров и основных магнитных свойств (*табл. 7*). После старения в течение 10000 ч фазовый состав нанопорошков существенно изменяется – содержание гематита уменьшается в несколько раз и соответственно увеличивается выход основного продукта – шпинельной фазы (*табл. 7*). Параметр решетки исследуемых нанопорошков уменьшается, средний размер частиц, определенный методом РСА, и величина внутренних упругих микронапряжений практически не меняются.

Удельная намагниченность нанопорошков и эффективная напряженность поля магнитной анизотропии после старения при комнатной температуре в течение 10000 ч также претерпевают заметные изменения. Прирост намагниченности состаренных образцов составляет около 30 %. Эти величины превышают увеличение намагниченности за счет изменения фазового состава, связанного с переходом антиферромагнитного гематита путем образования ферримагнитной шпинели. Можно предположить, что этот эффект связан либо с уменьшением толщины немагнитного («мертвого») поверхностного слоя наночастиц феррошпинели, либо с существенным уменьшением дефектности кристаллической структуры наночастиц при старении.

ТАБЛИЦА 7 | Влияние продолжительности старения при комнатной температуре на фазовый состав, структурные и магнитные параметры марганцевой феррошпинели

Время старения, ч	Состав	Содержание, % об.		Параметр решетки, нм	Средний размер частиц, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$	σ^*, Гс·см^3/г H→0	σ^*, Гс·см^3/г H=10кОе	Ha^{**}, кОэ
		шпинельной фазы	гематита						
25	$MnFe_2O_4$	95-97	3.0–5.0	0.852	13.8	4.0	19.2	24.8	0.67
10 000	$MnFe_2O_4$	99-100	0.5–1.0	0.842	12.7	4.3	29.0	35.0	0.52

σ^* – удельная намагниченность насыщения.
H_A^{**} – эффективная напряженность поля магнитной анизотропии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные методом механохимического синтеза из солевых систем наноразмерные порошки марганцевой феррошпинели обладают малым размером частиц, высокой удельной поверхностью, находятся в суперпарамагнитном состоянии и могут управляться внешним магнитным полем. Допирование ионами цинка повышает удельную намагниченность насыщения и поле магнитной анизотропии порошков марганцевой феррошпинели. Полученные наноразмерные порошки предназначены для решения разнообразных задач в медицине и технике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conte L.L., Nitin N., Bao G. // Magnetic nanoparticle probes for MR imaging. J. Materials Today. 2005. P. 32–38.
2. Lee J.H., Huh Y.M., Jun Y.W. // Artificially enjineered magnetic nanoparticles for ultra-sensitive molecular imaging/ J. Nature Medicine, 2007. V. 13. № 1. P. 95–99.
3. Пащенко В.П., Конаев А.В., Бровкина Г.Т., Прокопенко Ф.К., Ключай И.Ф. // Структура и свойства марганец-цинковых ферритов. Журн. Неорганические материалы. 1985. Т. 21. № 10. С. 1773–1777.
4. Tang Z.X., Sorensen K.J., Klabunde G.C. // Size-dependent Curie temperature in Nanoscale $MnFe_2O_4$ particles. J. Physical Review Letters. 1991. V. 67. № 25. P. 3602–3605.
5. Zhang Z.J., Wang Z.L., Chakonmakas B.C., Yin J.S. // Temperature dependence of cation distribution and oxidation state in magnetic Mn-Fe ferrite Nanocrystals. J. Am. Chem. Soc. 1998. № 120. P. 1800–1804.
6. Pat. 4582622 (US). Mikio Y., Shiro S., Kazumasa S. 1986.
7. Murio M., Street R., McCormic P.G. // Magnetic properties of ultrafine $MnFe_2O_4$ powdered by mechanochemical processing. J. Physical Review B. 2006. V. 63. P. 184414-1–184414-2.
8. Pat. 751961 (AU). Process for the production of ultrafine particles. McCormic P.G., Tzuzuki T. 1999.
9. Pat. 6203768 (US). Process for the production of ultrafine particles/ McCormic P.G., Ding J., Miao W.F., Street R. 2001.
10. Найден Е.П., Итин В.И., Терехова О.Г. и др. // Журн. Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 5. С. 857–863.
11. Терехова О.Г., Итин В.И., Магаева А.А. и др. // Механохимический синтез наноразмерных порошков ферритов из солевых систем. Журн. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2008. № 1. С. 45–50.
12. Креслин В.Ю., Найден Е.П. ПТЭ.2002. № 1. Вып. 63.
13. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis fir new chemical technologies. Boston-Dordrecht-London. Kluwer Academic Publishers. 2001.
14. Таблица физических величин. Справочник под ред. академика Кикоина И.К. М.: Изд-во «Атомиздат». 1976.

УДК 538.975

Моделирование образования развитого рельефа осаждаемых пленок

М.Ю. Нагель, Ю.В. Мартыненко

НИЦ Курчатовский институт, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1
E-mail: mifst04nmy@mail.ru

Поступила в редакцию: 17.12.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Методом Монте-Карло моделировался процесс роста пленок в результате объединения одиночных атомов, осаждаемых на подложку и участвующих в процессе диффузии по поверхности пленки, с использованием разработанного численного кода. При моделировании получены структуры типа столбов, «цветной капусты», аналогичные объектам, образующимся при создании технологических покрытий для специальных целей, а также в установках термоядерного синтеза. Выяснено, при каких значениях параметров, характеризующих процесс осаждения (поток атомов, содержание атомов примеси) и свойства подложки (температура, коэффициент диффузии по поверхности), возможно образование каждого типа нанорельефа осаждаемых пленок.

MODELING OF DEPOSITED FILMS DEVELOPED RELIEF FORMATION

Film growth as a result of coalescence of single atoms, deposited on substrate and diffusing on film surface was modeled by Monte-Carlo method. Modeling shows formation of structure kinds of column, cauliflowers like structures received at special kind coatings and in thermonuclear fusion installations. Values of parameters characterizing deposition (flow of atoms, additives concentration in the flow) and substrate condition (temperature, surface diffusion coefficient) required for each kind of film nano structure were obtained.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование рельефа пленок, образующихся в результате осаждения на поверхности твердых тел, играет важную роль в развитии технологий нанесения покрытий и в решении проблемы создания термоядерного реактора.

Например, покрытия с развитой структурой необходимы для создания электродов кардиостимуляторов, для которых фрактальная структура поверхности позволяет на несколько порядков увеличить площадь поверхности, контактирующей с тканью [1]. Покрытия с большой удельной площадью поверхности нужны при производстве катализаторов, а также для увеличения чувствительности термохимических газоанализаторов.

В результате эрозии элементов поверхностей термоядерного реактора, контактирующих с плазмой, и последующего переосаждения продуктов эрозии образуются пленки, обладающие различным рельефом, в зависимости от места и условий осаждения [2]. Например, при исследовании пленок, образующихся на стенках токамака Т-10, наблюдались как гладкие поверхности, так и пористые пленки наподобие «цветной капусты» [3]. На стенках токамака Textor наблюдались столбчатые пленки [4], аналогичные тем, которые получаются в технологических покрытиях [5]. Рельеф пленок, образующихся в термоядерном реакторе, чрезвычайно важен в связи с накоплением в них дорогого и радиоактивного трития, а также в связи с опасностью, которую представляют пленки с развитым рельефом из-за своих каталитических свойств. При инцидентах, приводящих к прорыву воды в камеру термоядерной установки, возможно разложение воды и образование взрывоопасного количества водорода [6]. При нанесении технологических покрытий, в зависимости от назначения изделия, требуются как гладкие поверхности, так и поверхности, обладающие развитым рельефом. Таким образом, знание зависимости структуры пленок от условий, при которых осуществляется осаждение, и свойств материала поверхности является важным и для нанесения технологических покрытий, и для эксплуатации термоядерного реактора.

Целью данной работы являлось моделирование образования пленок с разным рельефом и нахождение условий осаждения, при которых образуется тот или иной тип пленки. Для решения данной задачи использовался специально созданный численный код.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Процесс формирования структуры пленок, образующихся при осаждении атомов и ионов, можно объяснить движением адсорбированных атомов (адатомов) по подложке и по поверхности образующейся пленки и их объединением. Подобный механизм роста пленок рассматривался в [7–9]. Кроме того, на рельеф пленки могут оказывать влияние различные скорости осаждения атомов на разные элементы поверхности (выступы, «ветви» структуры и т.п.). Полагалось, что движение атомов на поверхности происходит по некоторым определенным положениям – «междоузлиям», находящимся на поверхности между атомами кристаллической решетки, и имеет характер диффузии. Для простоты кристаллическая решетка считалась простой кубической. Энергия активации диффузии E определяется энергией связи с соседними атомами U, а также числом ближайших соседних атомов k_1 и числом соседних атомов второго порядка дальности k_2, вклад которых при моделировании был взят с некоторым весом χ [10]:

$$E = k_1 U + \chi k_2 U. \quad (1)$$

Адатомы участвуют в следующих процессах:

1. Объединение атомов в кластеры. Для реализации такого процесса адатомы должны оказаться в соседних положениях на поверхности. Образовавшийся кластер считался в дальнейшем неподвижным, так как адатомы, оказавшиеся рядом с другими атомами, имеют большую энергию активации диффузии, чем одиночные атомы, находящиеся на ровной поверхности. Неподвижные атомы в дальнейшем считаются частью поверхности.

2. Присоединение диффундирующего адатома к кластеру, происходящее при приближении атома к границе кластера. На поверхности существуют положения адатомов, в которых энергия активации больше, чем на ровных участках из-за

большего числа соседних атомов («изломы», «ямы»). В таких положениях адатомы также становятся неподвижными.

3. Обратный процесс – отрыв атомов от образовавшейся структуры на ее поверхность. Вероятность отрыва атома в единицу времени определяется температурой поверхности и числом соседних атомов. В результате данного процесса атом снова становится подвижным.

4. «Запрыгивание» адатомов на кластер и последующее движение по поверхности кластера, а также обратный процесс – переход атома с поверхности кластера на подложку («спрыгивание»). Отношение вероятностей «запрыгивания» адатома на кластер и прыжка на расстояние одной ячейки по гладкой поверхности задавалось параметром p_z, зависящим от кристаллической структуры поверхности. В результате этого процесса может появиться новый слой кластера, либо он может привести к образованию и росту нового зародыша на поверхности уже существующего кластера, на котором данный процесс может повториться, т.е. появляются развитые структуры. Считалось, что диффузия по поверхности кластеров протекает так же, как и диффузия адатомов по подложке.

5. Объединение нескольких кластеров в один, более крупный, в результате роста кластеров.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе использовался численный код на основе метода Монте-Карло, похожий на ранее примененный в работе [9], дополненный процессами 4–5. Считалось, что на поверхность подложки падает постоянный поток осаждаемых атомов, дальнейшие их перемещения определяются вероятностным образом. Поток атомов на поверхность $q = 10^{16}–10^{22}$ [1/см^{2}с] задается одним из двух способов:

1. Поток осаждаемых атомов направленный: в большинстве случаев атомы осаждаются «сверху», так что их поток направлен по нормали к начальной поверхности подложки, кроме того, рассмотрены случаи потока атомов под углом к поверхности.

2. Атомы осаждаются равновероятно со всех направлений из верхнего полупространства.

Так как при моделировании рассматривался малый участок поверхности (площадью $10^3 – 10^4 \times a^2$, где a – размер одной атомной ячейки), использовались граничные условия, заключающиеся в нормальном отражении адатомов от границ области. Отражение в данном случае соответствует уходу атомов из наблюдаемой области и приходу на их место других.

Процессы образования адатомов на подложке, отрыв атомов, находящихся на участках с наименьшей энергией связи (на «углах»), а также диффузия адатомов по поверхности реализуются как в двумерном (плоском) случае [9]. Однако отношение энергии связи атомов, находящихся в различных точках поверхности, к энергии активации диффузии, в трехмерном и двумерном случаях будет отличаться. Частота прыжков адатомов, находящихся на ровном участке поверхности, в соседние узлы решетки считалась равной:

$$v_j = k \cdot v \cdot e^{-E_a/T}, \qquad (1)$$

где E_a – энергия активации диффузии для гладких участков поверхности, T – температура поверхности, $k = 4$ – число возможных направлений диффузии, $v \approx 10^{13}$с$^{-1}$ – частота колебаний атомов. Значение E_a, например, для поверхности вольфрама можно считать равным ≈1 эВ, т.к. измерения для различных граней W[11] дали величину энергии активации 0.7–1.02 эВ.

Вероятность отрыва атома поверхности из «угла» растущей структуры за время одного прыжка адатома в соседнее положение в данной модели можно считать равной:

$$p_{ev} = v_{ev}/v_j = \frac{1}{k} e^{-(E-E_a)/T}, \qquad (2),$$

где v_{ev} – частота отрыва атомов от данного участка поверхности, E – энергия активации диффузии на этом участке. Для участков поверхности с энергией активации меньшей, чем на гладкой поверхности, например отростков толщиной в один атом – «пиков», вероятность отрыва за время одного прыжка подвижных атомов по поверхности считалась равной единице. Для участков с энергией активации диффузии в несколько раз больше, чем на гладкой поверхности, – «ям», вероятность отрыва полагалась равной нулю. Число атомов, осаждающихся на поверхность за время одного прыжка подвижных адатомов, определяется потоком на поверхность q и коэффициентом диффузии. Для удобства при моделировании был введен безразмерный параметр $\varphi = qa^4/D$, где D – коэффициент диффузии адатомов по подложке, a – атомный размер. Температура поверхности для удобства измерялась в долях энергии активации диффузии E_a. Таким образом, в качестве параметров, характеризующих свойства подложки, были взяты отношение температуры T к энергии активации E_a и вклад соседних атомов второго порядка χ. Осаждение атомов на подложку характеризуется отношением потока q к коэффициенту диффузии D (параметром φ) и распределением направлений скоростей падающих на поверхность атомов по углам к этой поверхности [8].

При моделировании роста различных типов пленок рассматривались следующие области значений параметров:

1. Температура поверхности: $0 < T < 0.4\ E_a$.

2. Параметр, характеризующий отношение потока атомов к коэффициенту диффузии, $10^{-11} < \varphi < 10^{-5}$.

3. Параметр χ, описывающий относительный вклад взаимодействия с атомами второго порядка дальности, варьировался в интервале (0; ½).

Моделирование при каждом наборе значений параметров повторялось около десяти раз.

Время моделирования сильно зависит от значения параметра φ, для минимальных рассмотренных значений 10^{-11} оно составляло порядка суток. Меньшие значения параметра φ не рассматривались из-за увеличения времени расчета, что особенно критично при моделировании образования разветвленных структур из-за дополнительного описания диффузии по «ветвям». Таким образом, нижняя граница допустимых значений параметра для образования структур различного типа не была выяснена. Однако теоретически она может быть описана из работы [7], что проделано ниже.

ОБРАЗОВАНИЕ ГЛАДКИХ ПЛЕНОК И СТОЛБЧАТЫХ СТРУКТУР

Экспериментально наблюдаются пленки как с гладкой поверхностью, так и с развитым рельефом, причем при определенных условиях образуются высокие тонкие объекты, похожие на столбы [3, 4]. Важно выяснить, при каких условиях осаждения и свойствах подложки образуются гладкие пленки, а при каких – столбчатые структуры. Рассматривалась модель изначально ровной поверхности, которая после осаждения атомов принимала различный рельеф, существенно зависящий от параметров подложки и осаждения. Исследовался рельеф поверхности при различных значениях температуры поверхности и потока атомов, кроме того, в осаждаемом потоке варьировалось отношение атомов примеси к атомам основного вещества: α = 0–0.1. Рассматривались случаи направленного и изотропного потока. Также было учтено возможное влияние кристаллической структуры растущих

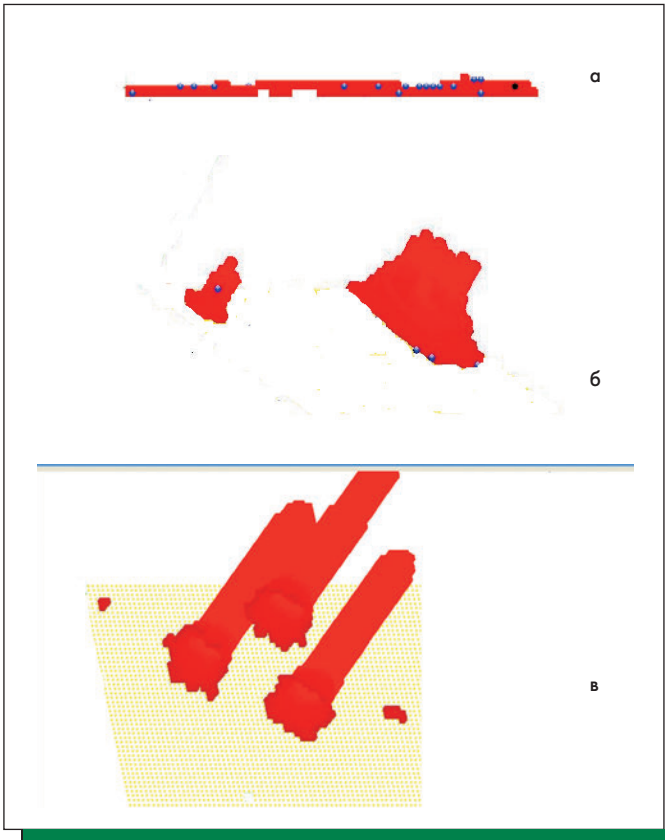


РИСУНОК 1 | Вид поверхности после осаждения атомов без примесей, параметр $\varphi = 5 \cdot 10^{-6}$ (а) и при наличии атомов примеси ($\alpha = 0.1$), $\varphi = 5 \cdot 10^{-8}$ – (б). Поверхность, полученная при преимущественном закреплении на вершинах, $\varphi = 5 \cdot 10^{-7}$ – (в). Температура подложки $T = 0.15E_a$. Синими шариками обозначены адатомы, красным цветом – растущая структура

неровностей в случае, когда главная ось кристалла перпендикулярна подложке, что приводит к лучшему закреплению атомов на вершинах структур. На *рис. 1* показаны рельефы пленок, полученные в результате моделирования в разных условиях: варьировались значения параметров φ, T, наличие дополнительных факторов, таких как присутствие примесей, механизм преимущественного закрепления адатомов на вершинах столбов. В большинстве случаев образуется достаточно ровная поверхность, однако при некоторых значениях параметров образуются столбчатые структуры, к этому может приводить реализация нескольких условий. Обязательными условиями образования столбов являются:

1. Направленный поток атомов (рассматривались случаи нормального к подложке потока и потока, направленного под углом).

2. Температура поверхности, допускающая образование столбов, принадлежит некоторому интервалу. (При низкой температуре атомы остаются на месте осаждения, не диффундируют и не участвуют в росте столба, а при высоких температурах происходит распад образовавшихся кластеров и разравнивание структуры.)

3. Наличие факторов, способствующих закреплению адатомов в определенных местах:

а) Преимущественное закрепление атомов на вершинах «столбов». Это оправдано тем, что на таких участках больше кривизна поверхности и соответственно больше «ступенек», которые являются ловушками для адатомов. Данное предположение также соответствует «геометрическому отбору» по определению А.В. Шубникова, при котором преимущественно образуются кристаллы, скорость роста которых максимальна в направлении, перпендикулярном подложке.

б) Наличие атомов примеси, способствующих устойчивости зародышей в силу большей энергии связи атомов основного вещества с атомами примеси [12].

Результаты моделирования при различных значениях параметров подложки и осаждения в случае нормального потока показали, что столбчатые структуры при наличии примесей образуются при следующих условиях:

1. Параметр, характеризующий поток атомов, $\varphi < \varphi_{max} = 5 \cdot 10^{-6}$. При больших потоках образуются не отдельные устойчивые зародыши, а сплошная пленка. Однако из работы [7] следует, что столбчатые структуры могут образовываться, когда время образования зародышей меньше времени заполнения одного атомного слоя. Это дает минимальное значение параметра φ, при котором образуется развитая структура:

$$\varphi > \varphi_{min} = a/L \cdot exp(-H/T + (4\pi/ln(L/a))^{1/2}(a\gamma/T)^{3/2}),$$

где H – энергия адатома на поверхности относительно энергии атома в кристалле; γ – линейное натяжение границы кластера, L – среднее расстояние от адатома до стока.

Например, при $T = 0.1E_a$ значение $\varphi_{min} = 10^{-14}$, что много меньше значений, исследованных при моделировании.

2. Температура поверхности $0.04E_a < T < 0.7E_a$. В этом температурном интервале диффузия адатомов достаточна для образования устойчивых зародышей, но недостаточна для разравнивания образующихся «столбов».

3. Содержание атомов примеси в потоке осаждаемых атомов $\alpha > 0.01$. Наличие в потоке небольшого количества атомов примеси, которые имеют большую энергию связи с атомами основного вещества, затрудняет отрыв атомов от вершин «столбов» обратно на поверхность.

4. Вклад соседних атомов второго порядка дальности $\chi > 0.2$. Этот параметр существенно влияет на отрыв атомов от вершин «столбов» – участков структур с небольшой энергией связи. Большие значения χ увеличивают отношение высоты столба к толщине, таким образом, на рельеф пленки существенно влияет ее материал.

В отсутствие примесей образование столбчатых структур возможно при преимущественном закреплении на вершинах растущих «столбов», при этом:

1) Температура поверхности $0.03E_a < T < 0.5E_a$.

2) $\varphi_{min} < \varphi < 5 \cdot 10^{-7}$.

3) $\chi > 0.2$.

Значения потока и температур близки к соответствующим значениям в случае наличия примесей, меняется лишь механизм, позволяющий адатомам закрепляться наилучшим образом именно на вершинах столбов.

РОСТ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ НАПРАВЛЕННОМ НАКЛОННОМ ОСАЖДЕНИИ АТОМОВ

В работе [13] исследовалась структура пленки, образующейся при направленном наклонном осаждении атомов, и были получены наклонные столбы, у которых, однако, угол наклона был меньше угла падения осаждаемого пучка (*рис. 2*).

В наших расчетах поток атомов направлен под углом α к подложке, часть потока может экранироваться заслонкой высоты h, находящейся на краю области моделирования, что задает граничные условия, соответствующие столбчатым структурам на других участках подложки. Учет преимущественного развития кристаллитов с наибольшей скоростью роста перпендикулярно подложке осуществлялся путем введения различных вероятностей прилипания осаждаемых атомов к разным участкам поверхности. Прилипание атомов

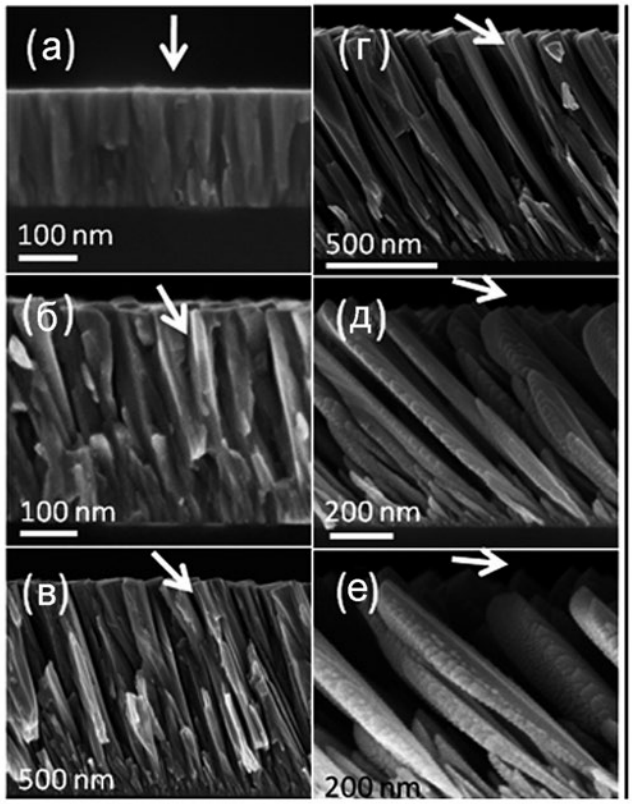


РИСУНОК 2 | Структура пленки, образующейся при направленном наклонном осаждении атомов

к вершине столба считалось более вероятным, чем к боковой поверхности. Объекты, образующиеся при таких условиях в случае температур порядка комнатной, изображены на *рис. 3а*, видно, что их наклон меньше угла наклона потока, что согласуется с результатами эксперимента [13]. При большей температуре подложки образуются похожие объекты (*рис. 3б*), при этом диффузия атомов приводит к более гладкой поверхности столба.

ОБРАЗОВАНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СТРУКТУР

Кроме гладких пленок и столбчатых структур наблюдаются также разветвленные, фрактальные объекты, напоминающие «цветную капусту», причем такие пленки образуются как в токамаках [3], так и при производстве технологических покрытий. Предполагается, что образование таких структур возможно из «столбов», если на их боковой поверхности образуется новый кластер. При моделировании полагалось, что два адатома, оказавшиеся в соседних положениях на боковой поверхности, слипаются, образуя начало ветки (*рис. 4*). Такой процесс возможен, если поверхностная концентрация адатомов на подложке достаточно велика: $C > h^{-2}$ (h – высота столба). Адатомы, оказавшиеся рядом с зародышем, могут либо увеличить его площадь, либо запрыгнуть на него, что приводит к удлинению ветки. Диффузия адатомов по веткам осуществляется так же, как и по остальным участкам структуры. Для ускорения моделирования было затруднено объединение адатомов на ровных участках подложки, кроме того, в некоторых случаях предполагалось наличие изначальной неровности – «столба».

Моделирование при благоприятном для роста столбчатых структур и образования зародышей значении параметра $\chi = 0.5$, нормальном к подложке потоке атомов и различных

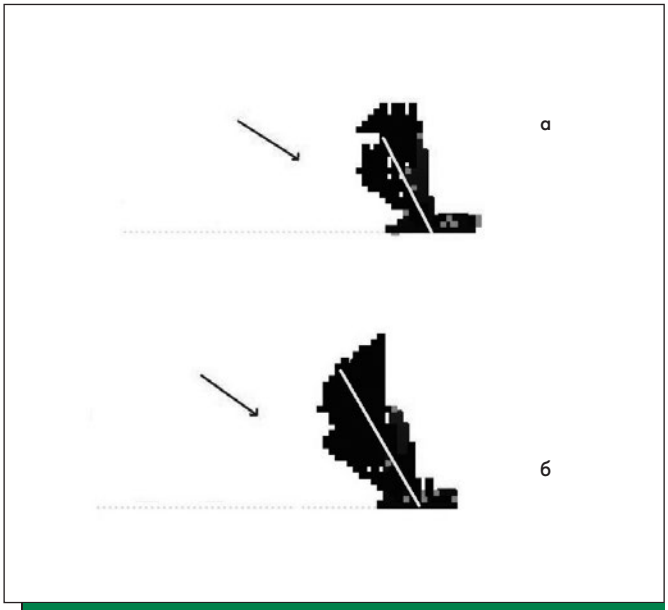


РИСУНОК 3 | Структура, сформированная при потоке атомов под углом $\alpha = 45^{o}$, $h = 25a$, в результате осаждения и последующей диффузии атомов с преимущественным прилипанием на вершинах: а) $T = 0.025E_a$, б) $T = 0.05E_a$. Стрелкой показано направление потока, наклонная линия – ось столба

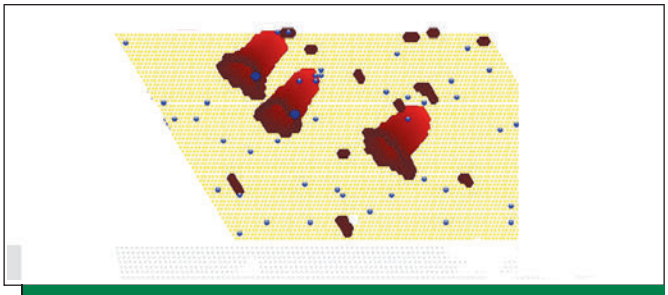


РИСУНОК 4 | Образование зародышей ветвей при заданных начальных неровностях высоты $h = 15a$, температуре поверхности $T = 0.1E_a$, параметре $\varphi = 5{\cdot}10^{-7}$

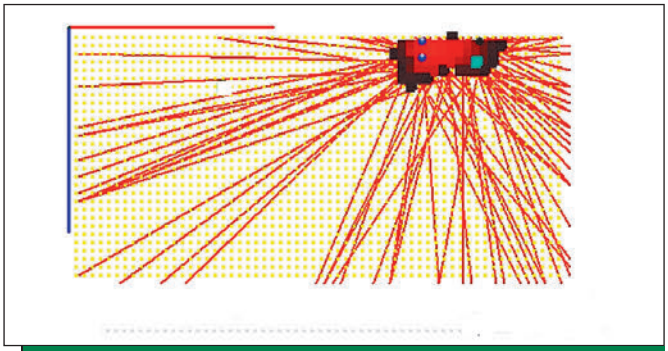


РИСУНОК 5 | Моделирование изотропного осаждения атомов основного вещества и примесей, красные линии – траектории атомов

температурах поверхности показало, что подобных условий недостаточно для формирования ветвей, так как появляющиеся зародыши достаточно быстро распадаются вследствие отрыва от них атомов. Был также исследован случай изотропного потока. Для удобства моделирования и скорости расчета полагалось, что осаждение происходит только на поверхность выступа (а не на подложку). Траектории осажденных атомов и образовавшиеся зародыши изображены на *рис. 5*.

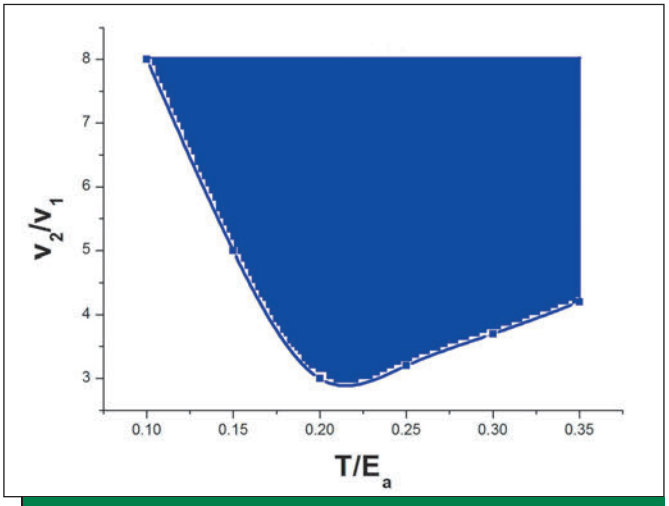


РИСУНОК 6 | Значения T и параметра v_2/v_1, допускающие образование ветвей при значении параметра, характеризующего кристаллическую структуру поверхности $\chi = 0.5$, потоке атомов, соответствующем значению $\varphi = 5 \cdot 10^{-5}$, доле атомов примеси $\alpha = 0.01$. Атомы осаждаются равномерно со всех сторон

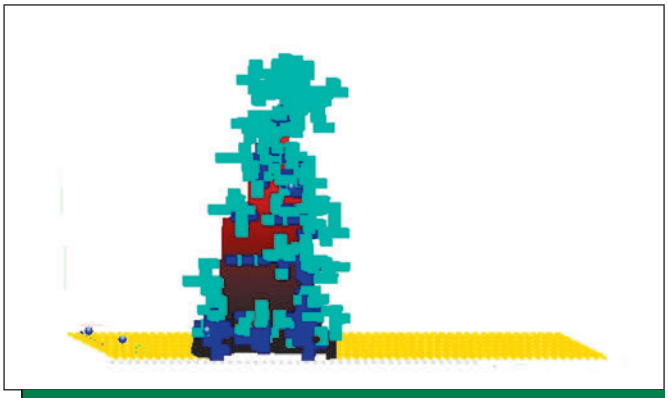


РИСУНОК 7 | Рельеф поверхности, полученной в результате осаждения при температуре поверхности $T = 0.02E_a$. Красным цветом показана начальная неровность, остальными цветами – растущие ветви структуры

Вычисления при различных значениях параметров подложки и осаждения показали, что длительное существование зародышей на поверхности растущего «столба» и, следовательно, образование разветвленных структур, возможно либо в случае низких температур поверхности ($T << E_a$), либо при наличии механизмов, затрудняющих распад зародышей. Таким механизмом может быть, как и в случае роста столбчатых структур, наличие примесей, осаждаемых на подложку вместе с атомами основного вещества.

Примеси в силу большой энергии связи с атомами основного вещества могут достаточно долго для образования крупных зародышей удерживать взаимодействующие с ними атомы неподвижными. Кроме того, в силу большей энергии активации диффузии сами примеси на поверхности можно считать неподвижными, что делает их центрами конденсации. Как и при моделировании роста «столбов», считалось, что примеси постоянно появляются на поверхности и их количество пропорционально количеству осажденных атомов (отношение числа атомов примеси к общему числу атомов бралось равным $\alpha = 0.0001–0.05$). Полагалось, что отрыв атомов от примесей происходит с вероятностью в v_2/v_1 раз меньшей, чем от участков структуры, состоящих из атомов основного вещества. Результаты такого моделирования на стадии образования зародышей ветвей приведены на *рис. 6*, из которого видно, что существует область значений параметров модели, в частности, отношения v_2/v_1 и температуры поверхности, при которых возможно образование ветвей.

Образование «цветной капусты» в случае низких температур, при которых диффузия несущественна, реализуется благодаря закреплению осаждаемых атомов на растущих выступах. При этом требуется наличие на подложке начальной неровности, которая при таких условиях не может образоваться в результате диффузии. Данная модель аналогична модели диффузионно-ограниченной агрегации, но в баллистическом режиме. Для выяснения эффектов, связанных с осаждением адатомов, были произведены расчеты при температуре подложки $T = 0.02E_a$ (*рис. 7*).

Было учтено возможное взаимодействие между налетающими атомами и образованной на поверхности структурой. Так как потенциал поверхности во всех точках можно считать одинаковым, напряженность электрического поля пропорциональна кривизне поверхности, что способствует преимущественному осаждению атомов на ветки структуры. Однако моделирование с учетом данного процесса не дало заметных изменений в рельефе поверхности.

Также было произведено моделирование образования структур при достаточно высоких температурах поверхности, когда рельеф пленки определяется преимущественно диффузией адатомов, при изотропном потоке атомов на поверхность и наличии примесей. Соответствующие результаты расчетов приведены на *рис. 8*. Видно, что и при таких условиях образуется разветвленная структура.

Следует отметить, что наблюдаемая экспериментально структура типа «цветной капусты» – фрактальная: крупные глобулы состоят из более мелких, которые образованы из еще более мелких глобул. Причем число глобул i-го поколения N_i зависит от размера глобул r_i этого поколения

$$N_i(r) \sim r_i^{-D},$$

где показатель степени $-D = \partial \log N_i / \partial \log r_i$ – фрактальная размерность. Для пленок, полученных из токамака Т-10, $D = 2.2+/-0.2$. В силу ограниченности времени счета мы смогли проследить образование лишь 3-х поколений ветвей, что, впрочем, достаточно для сравнения фрактальных размерностей. Отметим, что моделирование большего числа поколений ветвей требует увеличения площади рассматриваемого участка подложки, кроме того, значительно возрастает площадь поверхности растущей структуры. В результате время расчета возрастает на два порядка. В рассчитанных структурах для случая осаждения атомов без диффузии по поверхности фрактальная размерность равна: $D = 1.95+/-0.4$, а для случая роста структуры из диффундирующих адатомов $D = 1.5+/-0.4$. Близкие значения фрактальной размерности рассчитанных структур и наблюдавшихся экспериментально позволяют ожидать, что при дальнейшем росте моделируемые структуры достигнут размеров объектов, наблюдаемых экспериментально, сохраняя рельеф. Таким образом, образование разветвленных структур типа «цветной капусты» возможно в двух случаях:

1. Наличие начальной неровности.
Низкая температура подложки ($T < 0.02E_a$).
Изотропный поток атомов.
2. Температура подложки, принадлежащая некоторому интервалу, $0.05E_a < T < 0.4E_a$.
Изотропный поток атомов: $\varphi_{min} < \varphi < 5 \cdot 10^{-7}$.
Параметр $\chi > 0.2$.
Наличие примесей ($\alpha > 0.001$).

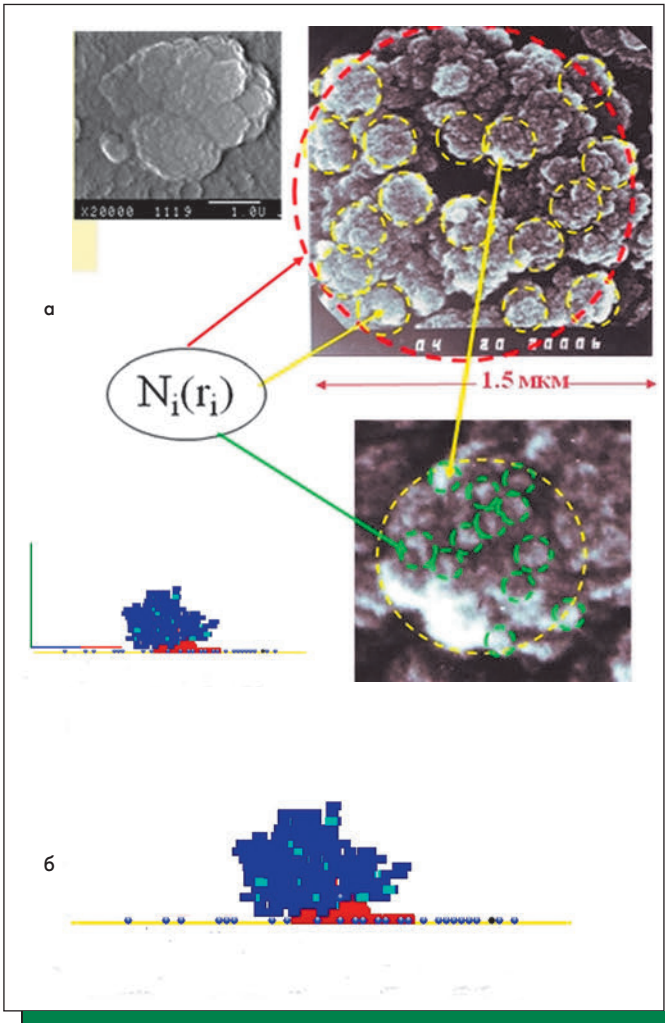


РИСУНОК 8 | (а) – структура типа «цветной капусты» в токамаке; (б) – рельеф поверхности, полученной в результате моделирования при $T = 0.1E_a$, $\varphi = 5 \cdot 10^{-7}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделировался процесс роста структур, образующихся на стенках плазменных установок и при нанесении технологических покрытий, на основе диффузии по поверхности и объединения адсорбированных атомов (адатомов), осаждаемых из плазмы.

Выяснено, при каких значениях параметров, характеризующих осаждение и свойства поверхности, образуется тот или иной тип структур, наблюдаемых в токамаках. Показано, что при большей части значений параметров, характеризующих условия осаждения, образуются достаточно гладкие пленки. Однако существуют области значений параметров, допускающих развитый рельеф поверхности:

1. Для образования высоких объектов типа «столбов» требуется:

а) определенный интервал отношений температуры подложки к энергии активации диффузии, при которых существенна диффузия адатомов, но мала скорость отрыва присоединенных к структуре атомов обратно на ее поверхность, $0.03E_a < T < 0.7E_a$;

б) относительный вклад χ соседних атомов второго порядка должен быть больше некоторого значения, зависящего от кристаллической структуры. Для простой кубической решетки $\chi > 0.2$. Большие значения χ увеличивают отношение высоты столба к толщине. Таким образом, на рельеф пленки существенно влияет ее материал;

в) отношение потока осаждаемых атомов к коэффициенту диффузии $\varphi_{min} < \varphi < 5 \cdot 10^{-7}$, поток атомов должен быть направленным – рассмотрен случай нормального потока (образуются вертикальные «столбы») и случай потока, направленного под углом к подложке (образуются «столбы», угол наклона которых не может быть больше угла падения потока);

г) наличие механизмов, затрудняющих отрыв атомов от вершин растущих структур обратно на поверхность, например, наличие в потоке атомов доли примеси $\alpha > 0.01$ или лучшее закрепление атомов на вершинах структур.

2. Рост разветвленных структур типа «цветной капусты» может быть связан как с процессом осаждения, так и с процессом диффузии адатомов. В первом случае:

А. Поток атомов должен быть изотропным, температура подложки мала (порядка комнатной).

Б. Необходимо наличие начальной неровности.

В последнем случае для образования подобных структур необходимо:

А. Наличие в потоке осаждаемых атомов доли примеси $\alpha > 0.001$, благодаря которым ускоряется образование зародышей ветвей и затрудняется отрыв атомов от них.

Б. Температура поверхности и параметр, характеризующий поток атомов, должны принадлежать определенным интервалам $0.05E_a < T < 0.4E_a$, $\varphi_{min} < \varphi < 5 \cdot 10^{-7}$.

В. Поток атомов должен быть изотропным.

Г. Значения параметра χ, характеризующего вклад взаимодействия с атомами – соседями 2-го порядка $\chi > 0.2$. ■

Работа поддержана грантом НШ-4361.2012.2 Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. http://www.elestim-cardio.ru/to_doctors/information/.
2. Будаев В.П., Химченко Л.Н. // О фрактальной структуре осажденных пленок в токамаке. ЖЭТФ. 2007. Вып. 104. № 4. С. 629.
3. Khimchenko L.N., Budaev V.P., Guseva M.I. et al. // Fractal growth of deposited films in tokamaks Proc. 31st EPS Conf. on Plasma Phys. London. 2004. 28 June –2 July. ECA V. 28G. P. 146.
4. Rubel M., von Seggern J., Karduck P. Philips V., Vevecka-Prital A. // Analysisand oxidation of thick deposits on Textor plasma facing components. J. Nucl. Mater. 1999. V. 266–269. P. 1185.
5. Thornton J.A. // Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. J. Vac. Sci. Technol. 1974. V. 11. P. 666–670.
6. ITER Non-Site Specific Safety Report (NSSR-2). 1998. Vol. III (Radiological and Energy Source Term) & Volume IV (Effluents and Emissions). ITER San Diego Joint Work Site.
7. Мартыненко Ю.В., Нагель М.Ю. // Образование развитого нанорельефа осаждаемых пленок. Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9–10. С. 59–63.
8. Lucas S., Moskovkin P. // Simulation at high temperature of atomic deposition, islands coalescence, Ostwald and inverse Ostwald ripening with a general simple kinetic Monte Carlo code. Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 18. P. 5355–5361.
9. Нагель М.Ю., Мартыненко Ю.В. // Моделирование роста осаждаемых пленок. Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 9–10. С. 104–108.
10. Кнаке О., Странский И.Н. // Механизм испарения. УФН. 1959. Т. 68. Вып. 2. С. 261–305.
11. Bowden F.P., Singer K.E. // Surface Self-diffusion of Tungsten. Nature. 1969. V. 222. P. 977–979.
12. Беграмбеков Л.Б. // Эрозия и трансформация поверхности при ионной бомбардировке. Итоги науки и техники. Пучки заряженных частиц и твердое тело. ВИНИТИ. Москва. 1993. Т. 7. С. 4.
13. Chen L., Lu T.-M., Wang G.-C. // Incident flux angle induced crystal texture transformation in nanostructured molybdenum films. Journal of applied physics. 2012. V. 112. P. 024303.

УДК 544.773

Получение суспензий на основе нанопорошка оксида алюминия с узким распределением частиц по размерам

Е.Г. Калинина[1], А.А. Ефимов[2], А.П. Сафронов[1,4], В.В. Иванов[3], И.В. Бекетов[1,4]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики УрО РАН, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
[2] Московский физико-технический институт, 141700, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9
[3] Метрологический центр «РОСНАНО», 117036, Москва, просп. 60-летия Октября, 10А
[4] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
E-mail: kalinina@iep.uran.ru

Поступила в редакцию: 19.10.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Методом динамического рассеяния света (ДРС) исследованы закономерности получения дезагрегированных водных суспензий нанопорошков оксида алюминия Al_2O_3 с удельной поверхностью от 20 до 140 м^2/г. Нанопорошки были получены методами электрического взрыва проволоки и лазерного испарения и конденсации и, по данным электронной микроскопии (ПЭМ), состояли из неагломерированных частиц сферической формы с логарифмически нормальным распределением по размерам. По данным ДРС, устойчивые водные суспензии наночастиц, стабилизированные цитратом натрия концентрацией 5 мМ, содержат значительную долю агрегатов. Была исследована динамика изменения среднего размера частиц при продолжительной ультразвуковой обработке суспензий концентрацией 10 г/л в течение 1.5–4 ч для двух типов диспергирующих устройств. Было показано, что средний размер агрегатов в суспензии экспоненциально уменьшается в 1.5–2 раза, а доля индивидуальных частиц существенно возрастает с 45 до 85 %. Последующее центрифугирование суспензии при 18000 g позволяет отделить неразрушенные агрегаты и получить суспензии индивидуальных частиц Al_2O_3, в которых распределения по размерам, полученные методами ПЭМ и ДРС, совпадают в пределах экспериментальной погрешности.

PREPARATION OF ALUMINA NANOPARTICLE SUSPENSIONS WITH NARROW PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

Dynamic light scattering (DLS) was applied to the study of the process of the preparation of de-aggregated water suspensions of alumina nanopowders with specific surface area 20–140 m^2/g. Nanopowders were prepared by the electric explosion of wire and laser evaporation, and according to electron microscopy (TEM) consisted of non-agglomerated spherical nanoparticles with lognormal size distribution. According to DLS, non-sedimenting water suspensions of alumina nanoparticles, stabilized by sodium citrate at 5 mM concentration, contain substantial fraction of aggregates. The dynamics of the change of the mean average size of aggregates under the exhaustive ultra-sound treatment of suspensions with 10 g/l concentration for 1.5–4 hours by two types of ultra-sonic processors was studied. It was shown that the mean average size of aggregates exponentially diminishes by 1.5–2 times and the fraction of individual particles in suspension enlarges from 45 to 85 %. The sequential centrifuging of the suspension at 18000 g provides separation of the remaining aggregates and results in preparation of the suspensions of individual alumina nanoparticles. Particle size distributions in these suspensions obtained by TEM and DLS are the same within experimental error.

ВВЕДЕНИЕ

Поверхность раздела любых фаз характеризуется избытком свободной энергии, что обусловливает самопроизвольное сокращение межфазной границы. В случае твердых порошков, диспергированных в газовой или жидкой среде, это выражается в слипании отдельных частиц, приводящем к укрупнению их размеров и сокращению площади контакта со средой. Для характеристики этого процесса используют два термина: «агломерация» и «агрегация». Иногда эти понятия используют как синонимы, но чаще в них вкладывают различный смысл, характеризующий устойчивость возникающих связей между первичными частицами. К сожалению, в настоящее время ни в отечественной, ни в зарубежной литературе не имеется общепринятых определений, различающих эти понятия. Для определенности в дальнейшем под «агломератами» мы будем понимать устойчивые образования, отдельные частицы которых химически связаны друг с другом, в результате чего они не могут быть разделены механическим воздействием, не разрушающим сами частицы. В противоположность этому в «агрегатах» первичные частицы связаны более слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, которые в принципе могут быть разрушены с сохранением целостности самих частиц.

Агломерация чаще всего наблюдается в процессе формирования первичных частиц, когда растущие зародыши твердой фазы находятся в прямом контакте, в результате чего рост отдельных частиц сочетается с их взаимным прорастанием, сопровождаемым образованием единой кристаллической решетки в местах контакта. Агломерация первичных частиц может быть легко обнаружена на электронных микрофотографиях по отсутствию границ между отдельными частицами.

Процесс агрегации происходит между сформировавшимися частицами, которые уже закончили свой рост. На электронных микрофотографиях агрегатов границы между отдельными частицами хорошо заметны. Агрегаты представляют собой менее прочные образования по сравнению с агломератами. Частицы в агрегатах связаны физическими силами, которые, однако, могут достигать достаточно больших величин, обеспечивая устойчивость агрегатов к тепловому движению.

Предотвращение агломерации наночастиц в процессе их роста является одной из основных технологических задач получения порошкообразного наноматериала. В ряде случаев эта задача может быть успешно решена в сочетании с высокой производительностью. Так, в частности, в ИЭФ УрО РАН разработаны высокопроизводительные методы получения наноразмерных частиц сферической формы путем высокоэнергетического физического диспергирования в газовой среде. При диспергировании металлов методом электрического взрыва проволоки (ЭВП) может быть изготовлено до 500 г в час неагломерированного нанопорошка металла или его

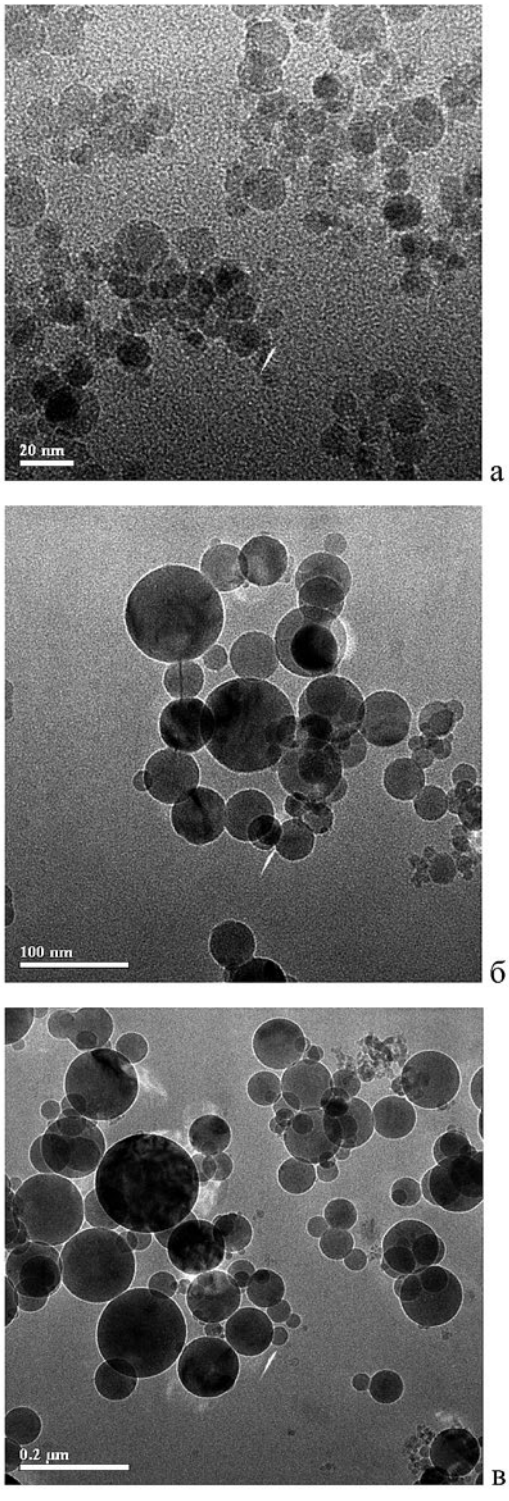


РИСУНОК 1 | Электронные микрофотографии нанопорошков: а) Al_2O_3-2212; б) Al_2O_3-140ns; в) Al_2O_3-117nfs

оксида со средним размером частиц 10–100 нм в зависимости от параметров диспергирования и газовой среды. Несколько меньшей производительностью характеризуется метод лазерного испарения и конденсации (ЛИК), который в то же время позволяет получать неагломерированные нанопорошки с более узким распределением по размерам.

Вместе с тем в процессе получения, сбора, хранения и последующего использования нанопорошков отдельные наночастицы неизбежно контактируют друг с другом, в результате чего они самопроизвольно образуют агрегаты, разрушение которых – дезагрегация, представляет собой отдельную задачу.

ТАБЛИЦА 1 | Характеристики нанопорошков

№	Маркировка	$S_{уд}$, $м^2/г$	Фазовый состав	Метод получения, производитель
1	Al_2O_3-2212	139	100 % γ	ЛИК, ИЭФ УрО РАН
2	Al_2O_3-140ns	39.4	10 % γ, 90 % δ	ЭВП, ИЭФ УрО РАН
3	Al_2O_3-117nfs	20.7	15 % γ, 85% δ	ЭВП, ИЭФ УрО РАН

В более ранних работах [1] были исследованы процессы агрегации в водных суспензиях при диспергировании воздушно-сухих нанопорошков Al_2O_3, полученных плазмохимическим и электровзрывным методами. Показано [1], что первичные агрегаты в количестве от 35 до 50 вес. % являются устойчивыми, т.е. их дальнейшего укрупнения в течение достаточно продолжительного времени не наблюдается. Было проведено варьирование pH системы и обнаружено, что наибольшая степень агрегации наблюдается вблизи ИЭТ суспензии. Было замечено, что создать суспензию изолированных наночастиц и избавиться от агрегатов очень трудно даже в условиях эффективной электростатической стабилизации. В связи с этим настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию закономерностей дезагрегирования и редиспергирования нанопорошков оксидов алюминия Al_2O_3, получаемых методами высокоэнергетического диспергирования в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошки Al_2O_3 были получены методами электрического взрыва проволоки и лазерного испарения [2].

Удельная поверхность порошков была определена методом БЭТ на автоматизированной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Фазовый состав был охарактеризован методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER, в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Микрофотографии порошков получали на ПЭМ электронном микроскопе JEOL JEM 2100. Характеристики исследованных порошков представлены в *табл. 1.*

Суспензии наночастиц концентрацией 10 г/л готовили ультразвуковой обработкой (УЗО) в дистиллированной воде с добавкой стабилизатора 5 мМ цитрата натрия с помощью погружного ультразвукового диспергатора Sonopuls HD 3200 (мощность 160 Вт) и ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН (мощность 240 Вт). Размер частиц в водных суспензиях измеряли методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе Brookhaven ZetaPlus. Центрифугирование суспензий нанопорошков после УЗО проводили с помощью центрифуги Hermle Z383 с центробежным ускорением порядка 18 000 g. Все измерения для суспензий проводили в изотермических условиях при 298 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованные в работе нанопорошки оксида алюминия неагломерированы и имеют сферическую форму (*рис. 1*), что позволяет построить кривые распределения частиц по размерам (*рис. 2*) методом оптического анализа микрофотографий.

ТАБЛИЦА 2 | Параметры логнормального распределения по размерам частиц для нанопорошков Al_2O_3 в сухом состоянии

№	Маркировка	d_0, нм	σ	$d_{ср}$*, нм	$d_{пов}$[2*], нм	$d_{взв}$[3*], нм	$d_{рас}$[4*], нм	$d_{БЭТ}$[5*], нм
1	Al_2O_3-2212	7.55	0.391	8.15	11.1	12.9	17.4	12.3
2	Al_2O_3-140ns	16.2	0.660	20.2	43.0	57.0	84.6	43.5
3	Al_2O_3-117nfs	28.2	0.736	36.7	85.7	110	144	82.8

*Среднее (арифметическое) значение диаметра частиц по выборке.
[2*]Значение диаметра, усредненное по поверхности частиц.
[3*] Средневзвешенное значение диаметра по выборке.
[4*]Значение диаметра, усредненное по интенсивности рассеяния света частицами.
[5*]Среднее значение, вычисленное из величины удельной поверхности.

ТАБЛИЦА 3 | Сопоставление характеристик дисперсности в сухом состоянии и в водной суспензии

№	Маркировка	$d_{рас}$, нм		σ	
		В порошке	В суспензии	В порошке	В суспензии
1	Al_2O_3-2212	17.4	109	0.391	0.489
2	Al_2O_3-140ns	84.6	178	0.660	0.340
3	Al_2O_3-117nfs	144	235	0.736	0.432

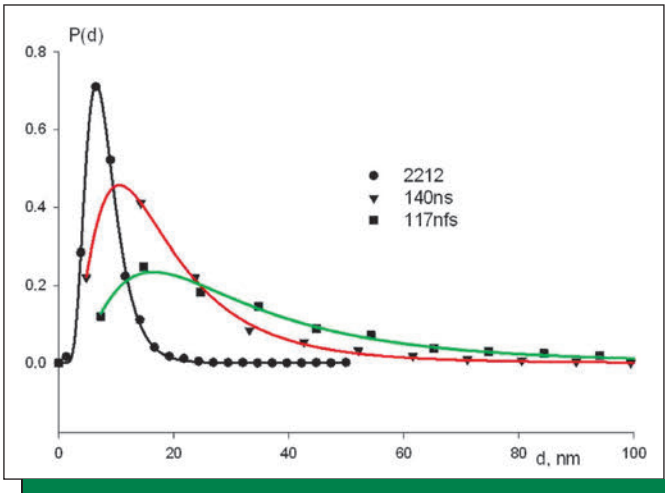


РИСУНОК 2 | Распределение по размерам для частиц нанопорошков Al_2O_3 в сухом состоянии

Все кривые распределения имеют логнормальный вид, что типично для дисперсных материалов, получаемых методами измельчения и дробления [3]:

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln d/d_0)^2}{2\sigma^2}},$$

где d_0 – наиболее вероятное значение диаметра, σ – дисперсия распределения.

Параметры d_0 и σ логнормальных распределений для нанопорошков приведены в *табл. 2.*

Из *рис.2* видно, что распределения по размерам частиц для наиболее высокодисперсного нанопорошка Al_2O_3-2212, полученного методом ЛИК, достаточно узкое и полностью укладывается в диапазон от 5 до 40 нм.

Рассчитанные на основании параметров распределения средние значения для исследованных нанопорошков приведены в *табл. 2.* Видно, что для высокодисперсного нанопорошка Al_2O_3-2212 различные средние значения размера (моменты распределения) достаточно близки. Это является признаком узкого распределения. Для широких распределений различные средние могут существенно различаться. Так, для образца Al_2O_3-117nfs, характеризуемого наиболее широким распределением, среднеарифметический размер и размер, усредняемый по рассеянию, различаются примерно в 4 раза.

В последнем столбце *табл. 2* приведен средний размер, рассчитанный из величины удельной поверхности для частиц сферической формы [4]:

$$d_{БЭТ} = \frac{6}{\rho S_{уд}},$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность порошка, ρ – плотность материала.

Методом ДРС были определены размеры частиц, распределение частиц по размерам в водных суспензиях нанопорошков Al_2O_3. Нанопорошки Al_2O_3 в водной суспензии образуют устойчивые суспензии в отсутствие специальных стабилизаторов. Это является следствием самостабилизации суспензий нанопорошков, получаемых методами ЭВП и ЛИК [5].

На *рис. 3* представлены унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния в водной суспензии для исследованных нанопорошков.

Представленные на *рис. 3* распределения характеризуют не число частиц данного размера, а относительную интенсивность рассеяния от фракции частиц данного размера, поэтому они не могут быть непосредственно сопоставлены с распределениями в сухом состоянии. Сопоставление может быть проведено по величинам среднего значения $d_{рас}$ и дисперсии распределения, которая не зависит от способа усреднения. Значения среднего размера частиц и дисперсии логнормального распределения приведены в *табл. 3.*

Из *табл. 3* видно, что размер частиц в суспензии в несколько раз превышает размер частиц в сухом порошке. Эти раз-

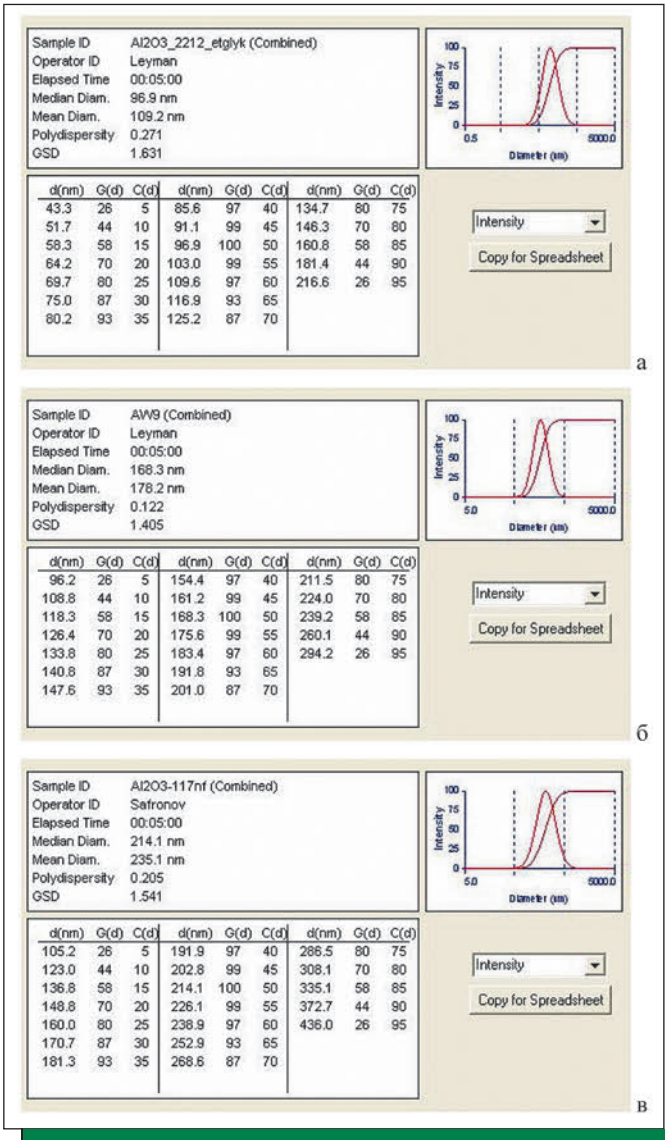


РИСУНОК 3 | Унимодальные распределения частиц по интенсивности рассеяния в водных суспензиях нанопорошков: а) Al_2O_3-2212; б) Al_2O_3-140ns; в) Al_2O_3-117nfs

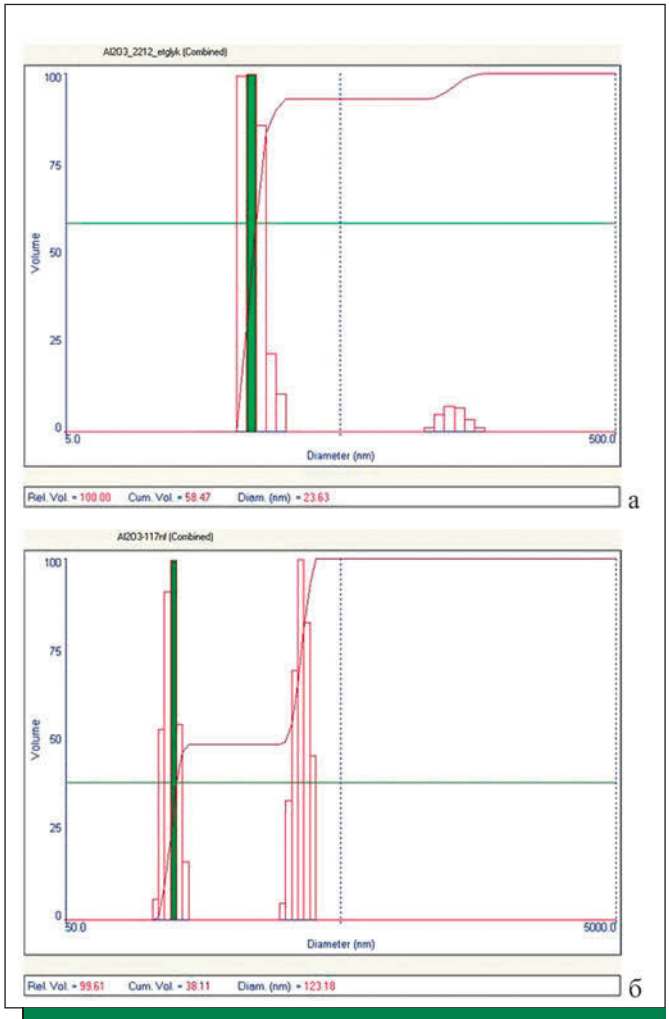


РИСУНОК 4 | Кривые взвешенного бимодального распределения, полученные методом ДРС для водных суспензий нанопорошков: а) Al_2O_3-2212; б) Al_2O_3-117nfs

личия сильно возрастают для высокодисперсного порошка Al_2O_3-2212. Эти отличия однозначно указывают на агрегацию наночастиц в водной суспензии.

Для всех суспензий было построено мультимодальное распределение по данным ДРС. Во всех случаях оно было однотипным и характеризовалось наличием двух фракций. На *рис. 4* представлены примеры взвешенного мультимодального распределения, полученные для образцов Al_2O_3-2212 и Al_2O_3-117nfs. Из рисунка видно, что размер первой фракции близок к величине $d_{взв}$, определенной по кривым распределения частиц по размерам в сухом порошке (*табл. 2*). Это указывает на то, что изолированные наночастицы присутствуют в суспензии в достаточном количестве. Однако наряду с ними в суспензии имеется значительная доля агрегатов, которым отвечает второй максимум на бимодальной кривой распределения.

По данным ДРС, весовая доля индивидуальных частиц Al_2O_3 в суспензиях составляет 40–80 % в зависимости от степени дисперсности исходного нанопорошка, а остальное составляют агрегаты, размер которых приблизительно втрое выше, чем размер индивидуальных частиц [1]. В то же время результаты показывают, что для получения суспензий, состоящих только из индивидуальных частиц, необходима дополнительная дезагрегация.

Ультразвуковая обработка суспензии представляет собой стандартный методический прием ее приготовления. Эффективность УЗО по отношению к суспензиям наночастиц исследовалась в литературе [6, 7]. Результатом этих и других исследований стал вывод о том, что методом УЗО не удается полностью дезагрегировать наночастицы, присутствующие в суспензии. Тем не менее, несмотря на общность данного вывода, конкретные значения степени дезагрегации при УЗО в разных источниках различаются весьма сильно. Поэтому для исследованных суспензий было исследовано влияние УЗО на степень агрегации частиц в суспензии.

При использовании УЗО для диспергирования нанопорошков в жидкой среде ограничивающим моментом является нагрев суспензии при обработке, что не позволяет проводить ее достаточно долго. При использовании мощных УЗ излучателей 3–5 мин обработки суспензии при мощности воздействия 100–300 Вт бывает достаточно для того, чтобы суспензия нагрелась до кипения. Повышение температуры в целом неблагоприятно сказывается на устойчивости водных суспензий [4]. Поэтому следует обеспечивать охлаждение суспензии в процессе УЗО. Оба эти подхода были опробованы по отношению к исследованным суспензиям.

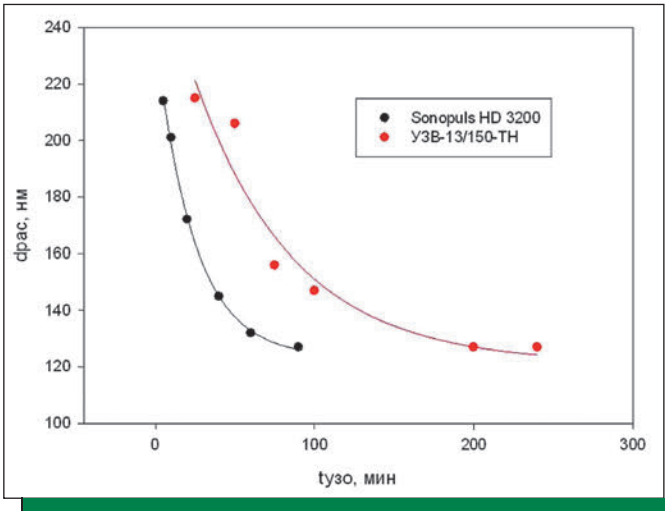


РИСУНОК 5 | Зависимость гидродинамического диаметра агрегатов от времени и типа непрерывной УЗ обработки суспензии Al_2O_3-140ns, стабилизированной 5 мМ раствором цитрата натрия

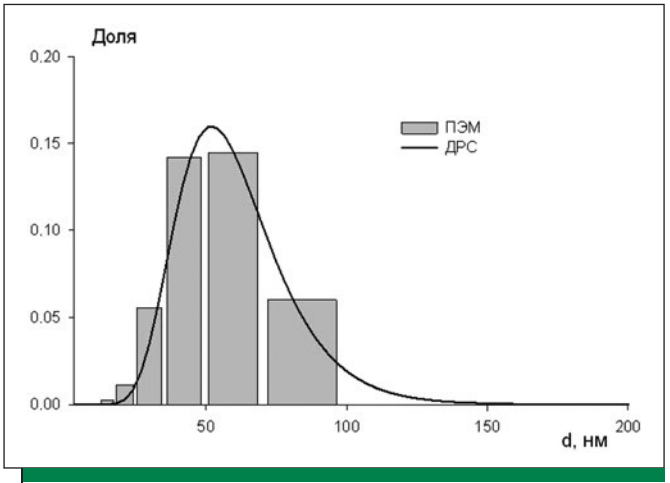


РИСУНОК 6 | Распределение размеров частиц в суспензии Al_2O_3-140ns по интенсивности рассеяния света

Суспензии нанопорошков оксидов алюминия готовили диспергированием в дистиллированной воде с добавлением стабилизатора цитрата натрия с помощью погружного ультразвукового диспергатора Sonopuls HD 3200 (мощность 160 Вт) и ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН (мощность 240 Вт).

На *рис.5* представлена зависимость среднего гидродинамического размера агрегатов $d_{рас}$ для суспензии Al_2O_3-140ns концентрацией 10 г/л, электростатически стабилизированной 5 мМ раствором цитрата натрия в зависимости от времени обработки и типа диспергатора с непрерывным охлаждением суспензии.

Видно, что в процессе УЗО размер агрегатов Al_2O_3-140ns закономерно снижается, выходя на насыщение. Минимальный предельный размер 127 нм достигается через 1.5–4 часа обработки в зависимости от типа диспергатора. Эту величину можно рассматривать как предельное значение дезагрегации наночастиц порошка Al_2O_3-140ns при УЗО. Эта величина довольно существенно отличается от $d_{рас}$ для данного образца, рассчитанного из распределения частиц по размерам в сухом порошке (*табл. 2*), который составляет 85 нм. Следовательно, УЗО действительно не позволяет дезагрегировать частицы полностью, однако гидродинамический размер агрегатов в процессе УЗО существенно понижается.

Неразрушенные агрегаты, присутствующие в суспензии, могут быть отделены центрифугированием. Центрифугирование проводили в режиме 5 мин при 10 000 об./мин. Центробежное ускорение составляло 18 000 g. На *рис. 6* представлены распределения частиц в водных суспензиях Al_2O_3-140ns по интенсивности рассеяния после центрифугирования. Средние значения $d_{рас}$ в суспензии Al_2O_3-140ns после УЗО и центрифугирования, по данным ПЭМ и ДРС, приведены в *табл. 4.*

Из *рис. 6* и *табл. 4* видно, что при сопоставлении распределений размеров частиц по интенсивности рассеяния света методами ДРС и ПЭМ в полученной сепарированной суспензии отсутствуют агрегаты, а присутствуют только индивидуальные частицы. Таким образом, показана принципиальная возможность и отработана методика получения дезагрегированных водных суспензий наночастиц оксида алюминия, получаемых высокопроизводительными методами высокоэнергетического физического диспергирования. Отсутствие агрегатов позволяет получать суспензии с узким распределением частиц.

ТАБЛИЦА 4 | Размеры частиц в суспензии Al_2O_3-140 ns

	Ср. интен.	Ср. взвеш.	Ср. числ.	GSD
ПЭМ (2027 частиц)	70.5	42.4	19.4	1.703
ДРС (Brookhaven)	70.4	52.8	37.8	1.432

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанопорошки Al_2O_3, взятые для проведения исследований, были получены методами электрического взрыва проволоки и лазерного испарения конденсации и, по данным ПЭМ, состояли из неагломерированных частиц сферической формы с логарифмически нормальным распределением по размерам. Нанопорошки характеризуются широким диапазоном дисперсности с удельной поверхностью от 20 до 140 $м^2/г$, позволяющим охарактеризовать специфику дезагрегации. По данным ДРС, устойчивые водные суспензии наночастиц, стабилизированные цитратом натрия концентрацией 5 мМ, содержат значительную долю агрегатов. Показано, что агрегаты в суспензии находятся в «равновесии» с индивидуальными наночастицами. Первичные агрегаты, обнаруживаемые в суспензии, по-видимому, изначально присутствуют и в воздушно-сухом порошке. Ультразвуковая обработка является эффективным способом дезагрегации нанопорошков в водной суспензии. Была исследована динамика изменения среднего размера частиц при продолжительной ультразвуковой обработке суспензий концентрацией 10 г/л в течение 1.5–4 ч для двух типов диспергирующих устройств. Было показано, что средний размер агрегатов в суспензии экспоненциально уменьшается в 1.5–2 раза, а доля индивидуальных частиц существенно возрастает с 45 до 85 %. Последующее центрифугирование суспензии при 18000 g позволяет отделить неразрушенные агрегаты и получить суспензии индивидуальных частиц Al_2O_3, в которых распределения по размерам, полученные методами ПЭМ и ДРС совпадают в пределах экспериментальной погрешности.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 10-08-00538 и 10-02-96015), а также проектом фундаментальных исследований Уральского отделения РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронов А.П., Лейман Д.В., Благодетелев Д.Н., Котов Ю.А., Багазеев А.В., Мурзакаев А.М. // Агрегация наночастиц воздушно-сухих порошков оксида алюминия в процессе повторного диспергирования в водной среде. Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 11–12. С. 73–79.
2. Котов Ю.А. // Вестник РАН. 2003. Т. 73. № 5. С. 435–437.
3. Колмогоров А.Н. // О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении. Доклады АН СССР. 1941. Т. 31. № 2. С. 99.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1976.
5. Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Смирнова Т.А., Лейман Д.В., Багазеев А.В. // Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом. Журн. физической химии. 2010. Т. 84. № 12. С. 2122–2127.
6. Sauter C., Pohl M., Schuchmann H.P. Ultrasound for dispersing nanoparticles. 12th Eur. Conf. on Mixing. Bologna. 2006.
7. Hwang Y., Lee J-K., Lee J-K., Jeong Y-M., Cheong S-I., Ahn Y-Ch., Kim S.H. // Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids. Powder Technology. 2008. V. 186. P. 145–153.

УДК 538.971; 681.2

Высокоточные меры линейных размеров в нанодиапазоне

Д.В. Щеглов[1,2], С.С. Косолобов[1,2], Л.И. Федина[1], Е.Е. Родякина[1], А.К. Гутаковский[1], С.В. Ситников[1], А.С. Кожухов[1], С.А. Загарских[3], В.В. Копытов[3], В.И. Евграфов[3], Г.В. Шувалов[3], В.Ф. Матвейчук[3], А.В. Латышев[1,2]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13
[2] Новосибирский государственный университет, 630090. Новосибирск, ул. Пирогова, 2
[3] Федеральное государственное унитарное предприятие «Сибирский государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт метрологии», 630004. Новосибирск, просп. Димитрова, 4
E-mail: sheglov@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию: 19.10.2012

Принята в печать: 11.04.2013

В статье проанализированы современные литографические методы создания мер нанометрового диапазона размеров и основные лимитирующие факторы применения таких мер. Показана перспективность создания высокоточных мер на основе атомно-структурированной кристаллической поверхности (содержащей моноатомные ступени), параметры которых привязаны (обеспечивают прослеживаемость размера длины) к кристаллографическим параметрам кристалла. Предложен метод создания таких мер, основанный на управлении морфологией поверхности монокристаллического кремния на атомном уровне за счет использования эффектов самоорганизации, возникающих на атомно-чистой поверхности при прогреве в сверхвысоком вакууме. Представлено описание комплекта высокоточных мер вертикальных размеров «СТЕПП-ИФП-1» в диапазоне размеров 0.31–31 нм с погрешностью во всем интервале измерений менее 0.05 нм. Разработанный комплект высокоточных мер после проведения государственных испытаний внесен в государственный реестр средств измерений как тип средства измерений № 48115-11 (Приказ Росстандарта № 6290 от 31.10.2011 г.).

HIGH-PRECISION LENGTH CALIBRATIONS AT NANOSCALE

In the article modern methods for creation of nanometer range measures and their major limiting application factors are analyzed. Outlook of measures based on atomically structured crystal surface (possessing with monoatomic steps) parameters of which are traceable to the natural constants of a crystal lattice are shown. The method of such measures creation is offered to be based on silicon crystal surface morphology guidance at an atomic level by using of self-organizing effects at the surface when it anneals in ultrahigh vacuum. Sets of high-precision vertical size measures STEPP-IFP-1 in a range of the sizes between 0.31–31 nanometers with an error in all interval of measurements less than 0.05 nanometers are described. These high-precision vertical size measures is brought in the state register of measuring instruments after carrying out the state tests, as measuring instrument № 48115-11 (Rosstandart № 6290 Order from 31.10.2011).

ИЗМЕРЕНИЕ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ

Современный мировой прогресс в области наноиндустрии стимулировал развитие инфраструктуры организаций национальной нанотехнологической сети РФ в виде научно-исследовательских организаций, научно-образовательных центров, центров коллективного пользования научным оборудованием, метрологических служб предприятий и других организаций, деятельность которых входит в сферу нанотехнологий и производства продукции наноиндустрии. Важнейшим составляющим звеном успешного развития нанотехнологической сети является решение проблемы обеспечения единства измерений в нанометровом диапазоне.

Проблема обеспечения единства линейных измерений в диапазоне размеров 0.05–30 нм обусловлена отсутствием стандартных образцов, носителей меры длины, пригодных для достижения требуемой точности измерений, производства и калибровок оборудования и стандартизации измерений в данном диапазоне. Необходимость создания таких мер обусловлена тем, что методы сканирующей электронной и зондовой микроскопии являются базовыми для разработки новых нанотехнологий и проведения исследований и измерений объектов с размерами, приближающимися к атомным, и требуют особо тщательной калибровки оборудования по стандартным образцам с предельно малыми размерными характеристиками, гарантирующими малую погрешность измерений. Это крайне важно для проведения прецизионных измерений.

Обеспечение единства измерений базируется на всеобщем принятии стандартного объекта в качестве первичного эталона, прослеживаемость к которому обеспечивают вторичные меры или средства измерений. Исторически стандартный первичный эталон метра, равный одной десятимиллионной доле четверти земного меридиана на долготе Парижа, был узаконен Национальным Собранием Франции 31 марта 1791 года. Позднее, в 1889 году, метр был принят равным расстоянию между двумя штрихами, нанесенными на металлическом стержне X-образного поперечного сечения. Погрешности сличения между собой платино-иридиевых штриховых метров находятся в пределах $\pm 1.1 \cdot 10^{-7}$ мм (± 0.11 мкм). Существовавший с 1889 года платино-иридиевый эталон метра обладал существенным недостатком, присущим вещественным эталонам, – изменение его формы и размеров вследствие старения металла автоматически приводило к изменению единицы длины по определению, то есть абсолютная линейка никаким образом не могла быть сама измерена и поверена.

Разработка микроинтерферометров по схеме измерений Майкельсона инициировала переход от вещественного к квантовому стандарту длины [1, 2]. В 1960 году на 11-й Генеральной международной конференции по мерам и весам метр был определен равным 1650763.73 длин волн излучения в вакууме, соответствующего переходу между уровнями $2p_{10}$ и $5d_5$ атома криптона-86. Точность определения метра таким способом составила величину около 4 нм.

Дальнейшее развитие в точности определения метра было связано с появлением лазеров и с прямым наблюдением излучения внутриатомных или внутримолекулярных переходов с отсутствием у этого излучения допплеровского уширения.

В 1983 году на 17 Генеральной международной конференции по мерам и весам метр был определен равным длине пути, проходимого светом в вакууме за 1/299792458 секунды. Это должно было позволить его применение в развивавшейся к тому времени квантово-механической теории описания атомных систем. Заметим, что до этого секунда и метр являлись независимыми единицами и скорость света представлялась посредством их отношения. Основной парадигмой нового определения метра является признание в качестве фундаментальной постоянной скорости света в вакууме и привязка к ней единицы длины через единицу времени, определенную в 1967 году на 13-й Генеральной международной конференции по мерам и весам равной 9192631770 периодов излучений переходов между сверхтонкими уровнями цезия-130 [3]. Такая привязка к скорости распространения света и определению секунды в 1983 году была актуальной, так как достаточно легко могла быть проверена посредством имеющихся интерферометрических методик с точностью до очень малых ошибок – в 7.2 пм для стабилизированного йодом He-Ne лазера [4, 5]. В 1997 году на 9-й Сессии консультативного комитета по длине были приняты рекомендации, утверждающие и узаконивающие с высокой точностью параметры излучения для стабилизированного йодом He-Ne лазера, что сделало возможным принимать в качестве эталона метр, воспроизведенный с точностью 20 пм с помощью такого прибора [6]. Однако такая точность была получена именно для «волнового» метра, – передача его через интерферометрическую привязку в реально измеряемые вещественные величины сразу же влекла ошибки, связанные с шероховатостью зеркал и призм, со спекл-шумами и другими инструментальными ошибками микроинтерфрометрических измерителей. Однако до самого последнего времени достигнутая ошибка в несколько десятков нанометров в передаче метра к реально измеряемым объектам позволяла уверенно обеспечивать единство измерений при создании и измерении объектов с размерами в десятки микрометров с ошибкой в доли процента.

Развитие науки и технологий за последние три десятка лет потребовало уверенного оперирования объектами с размерами в десятки нанометров или даже состоящими из отдельных атомов (~10^{-10}м). Приведем несколько примеров. Точное определение размера частиц катализаторов позволяет не только понять природу химического и физического механизма каталитической активности, но и создание более эффективных новых технологий и материалов [7, 8]. При исследовании возможностей генной доставки было обнаружено, что способность липидов стимулировать межклеточное накопление олигодезоксирибонуклеотидов и плазмидных ДНК напрямую связано с их способностью сформировать в растворе липидонуклеотидные комплексы с размерами, не превышающими несколько десятков нанометров [9]. Большое значение имеет характеризация размеров и для задач моделирования различных процессов, происходящих на нанометровом уровне масштабов, например, при исследовании процессов самоорганизации и самосборки наночастиц [10, 11].

Необходимо отметить, что в нанометровом диапазоне размеров и ниже из-за взаимодействия измерительного средства с объектом измерения становится трудно отличить эффекты возмущения, вносимые процессом измерения, от собственно измерений, и требуется анализ всего бюджета погрешностей измерений, учитывающего свойства средства измерения и объекта, а также взаимодействие инструмента измерений с измеряемым объектом. Поэтому измерение нанообъектов (например, элементов наноэлектроники, нанофотоники, спинтроники, наномеханики и т.д.) предъявляет особые требования к применяемым средствам измерений и их метрологическому обеспечению. Эти средства измерений должны обладать новыми функциональными возможностями, расширенными диапазонами измерений и повышенной точностью, что ужесточает требования к уровню обеспечения единства измерений.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ МЕРЫ НАНОМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА

На современном этапе развития нанотехнологий требуется обеспечение точности и достоверности измерений во всем нанометровом диапазоне линейных размеров (от размеров, сравнимых с атомными, ближнего нанометрового диапазона ~0.1 нм, до 100 нм – дальнего нанометрового диапазона) не хуже, чем размер атома. Это позволит перекрыть весь обозримый диапазон задач предельного конструирования наносистем из отдельных атомов. Только такая точность позволяет обнаружение тонких эффектов, связанных с упорядочением структуры наносистем, механических напряжений и иных свойств наноматериалов, критически влияющих на их функциональные применения.

Проблема обеспечения единства линейных измерений в диапазоне размеров 0.1–100 нм обусловлена чрезвычайной сложностью создания стандартных образцов – носителей меры длины, пригодных для достижения требуемой точности измерений (например, лучшей, чем 0.03 нм), производства и калибровок оборудования и стандартизации измерений в данном диапазоне. Такая сложность связана с особенностями передачи и прослеживания размеров эталонного метра в нанометровый диапазон размеров. Следует отметить два этапа создания стандартных мер нанометрового или субнанометрового диапазонов размеров: 1) создание самого объекта (нанометровой меры), передающего нанометровый размер при измерениях и 2) проведение работ по доказательству прослеживаемости такой меры к первичному эталону с наименьшей ошибкой.

В настоящее время работы по созданию таких мер в основном направлены на их применение для передачи размеров в микроскопических методиках: электронная, зондовая и микроинтерферометрическая микроскопии. Это связано с тем, что эти методы являются базовыми для разработки новых нанотехнологий и проведения исследований и измерений объектов с размерами, приближающимися к размерам атома, и требуют особо тщательной калибровки оборудования по стандартным образцам с предельно малыми размерными характеристиками, гарантирующими малую погрешность измерений [12, 13]. Это крайне важно, например, для проведения z-измерений (в вертикальном к поверхности направлении), поскольку изменение в размерах даже в несколько долей нанометра может повлечь за собой исчезновение функциональных свойств создаваемых нанообъектов.

Микроинтерферометрические методики востребованы по причине необходимости решения задач второго этапа – привязки и прослеживаемости передаваемого размера создаваемой меры к первичному эталону. Поскольку интерферометрические системы на основе He-Ne лазера успешно прошли привязку к первичному эталону с экстремальной точностью, то одним из активно развиваемых направлений практического применения передачи такого размера в измеряющие системы стало комбинирование лазерных интерферометров со сканирующими электронными и зондовыми микроскопами [14]. Данная парадигма подразумевала, что «линейкой», передающей размер, становится сам атомно-силовой микроскоп. Такой подход, с одной стороны, позволял проведение измерений посредством прослеживаемого к эталону метра метрологического объекта, с другой стороны, требовал

множества доказательств в передаточной функции прибора, так как прослеживаемое передаточное число (количество звеньев при прослеживании линейного размера) не позволяло обеспечить первоначально заявляемые параметры малости ошибок.

В России такой прецизионный стенд был создан в Научно-исследовательском центре по изучению свойств поверхности и вакуума (НИЦПВ) [15, 16]. Стенд позволил разработать эталонный комплекс средств измерений, обеспечивающий воспроизведение и передачу размера единицы длины в диапазоне 20–550 нм вещественным мерам длины с погрешностью 0.5 нм [17]. Аналогичные зарубежные разработки позволили передачу в диапазоне размеров от 7 до 1000 нм практически с такой же точностью [18–22].

Особенностью всех этих работ было применение метрологических стендов для осуществления взаимной поверки вещественных мер нанометрового диапазона, разрабатываемых различными лабораториями мира на основе литографических принципов, – когда посредством электронной литографии на поверхности кристаллов формировались периодически расположенные участки рельефа. По-видимому, ошибка поверки в 0.5–1 нм, продемонстрированная в вышеперечисленных работах, связана в основном с ошибкой электронной литографии, которая складывается из степени «точечности» сфокусированного пучка электронов, размытости границ литографии и химического травления. Проблеме создания и аттестации вещественных мер в ближнем нанометровом и субнанометровом диапазонах линейных размеров посредством методов сканирующей электронной микроскопии посвящен ряд работ [23–26].

Разработка мер с характерными передаточными размерами в субмикронной области происходила последовательно на основе комплекса сличительных мероприятий и попыток прямой привязки и прослеживания размеров таких мер к эталону метра. Первыми действиями по реальному созданию нанометровых компараторов (мер, передающих метр в нанометровую область) стала реализация программы некоторых европейских национальных метрологических центров в 1998 году по сертификации ряда мер с передаточными размерами от 290 до 1000 нм [27]. Однако эти работы не были востребованы, так как уже к тому времени требовались метрологические компараторы в области менее 100 нм. Лучшие результаты были представлены в сотрудничестве Национального метрологического института Японии (NMIJ/AIST) и Физико-технологического государственного института Германии (PTB) при проведении серии сличений для мер 100, 50 и 25 нм [28, 29] в Национальном институте стандартов и технологий США (NIST), которые провели сличение созданной литографическим способом меры 70-1DUTC с характерными размером в 70 и 35 нм [30]. Наилучший показатель по минимальному передаточному числу размера в 8 нм представили европейские специалисты [31].

В 2006 году на основе созданного лазерного измерителя наноперемещений в НИЦПВ были разработаны и сертифицированы отечественные литографические меры длины МШПС-2К, позволяющие калибровку вертикальных размеров 100 нм с точностью 1 нм [32]. Особенностью мер МШПС-2К стало высокое совершенство их формы и малая относительная ошибка в определении высоты (*рис. 1*). Разработчики меры предложили концепцию создания мер, когда кроме литографических операций было использовано свойство селективного травления кристалла вдоль выделенных кристаллографических направлений, – такое совмещение литографических операций по типу «сверху вниз» и процесса самоупорядочения «снизу вверх», когда трапецеидальная форма единичных элементов меры достигалась посредством травления вдоль выделенных направлений огранки кристалла, обеспечило высокое качество меры [33–35].

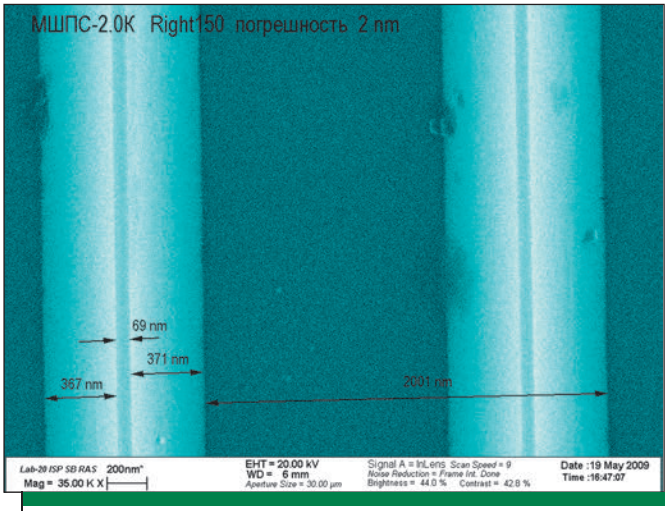


РИСУНОК 1 | СЭМ-изображение поверхности меры МШПС-2.0К с заявляемыми размерами латерального периода штрихов 2000 нм, шириной верхнего основания трапеции 70 нм

Одними из самых лучших на данный момент сертифицированных в России литографических компараторов нанометрового размера признаны в 2009 году литографические меры серии TGZ производства MikroMash [36], прошедшие сличение в NIST (TGS01C) и PTB (TGS1_PTB). Меры TGZ1 позволяют поверку вертикальных размеров 20 нм с точностью 0.5 нм. На *рис. 2* представлено типичное топографическое изображение поверхности меры TGZ1, которая предназначена для калибровки (поверки) сканеров атомно-силовых микроскопов в нормальном к поверхности направлении. Однако такая мера не позволяет напрямую гарантировать передачу размера при измерениях размеров меньших, чем 10 нм. Это связано с нелинейностью передачи размера из одного диапазона размеров в другой, особенно это актуально в метрологических измерениях в квантовых системах [37] или в измерениях космических масштабов [38] по причине определения метра через скорость света.

СУБНАНОМЕТРОВЫЕ МЕРЫ

Сложности создания мер нанометрового диапазона литографическими методами стимулировали разработку меры на основе прослеживаемости ее параметров к параметрам атомной структуры совершенных кристаллов, так называемым природным константам, таким как межатомные или межплоскостные расстояния. Это способствовало прогрессу в развитии методов сканирующей зондовой микроскопии, обеспечивающей высокое пространственное разрешение при анализе поверхности, включая атомное строение верхнего слоя грани кристалла [39–41]. Разрабатываются высокоточные меры и на основе такого элемента рельефа поверхности, как моноатомные ступени, разделяющие две соседние атомно-гладкие террасы на одно межплоскостное расстояние, размер которых привязан (обеспечивает прослеживаемость размера длины) к межплоскостному расстоянию в кристалле. Отметим, что парадигма применения размеров элементарных ячеек кристаллов в метрологии используется в подходе по созданию более точного эталона килограмма на основе кристаллов кремния или углерода [42, 43]. В этом смысле проведение работ по привязке межатомных расстояний в решетках этих кристаллов к эталону метра позволи-

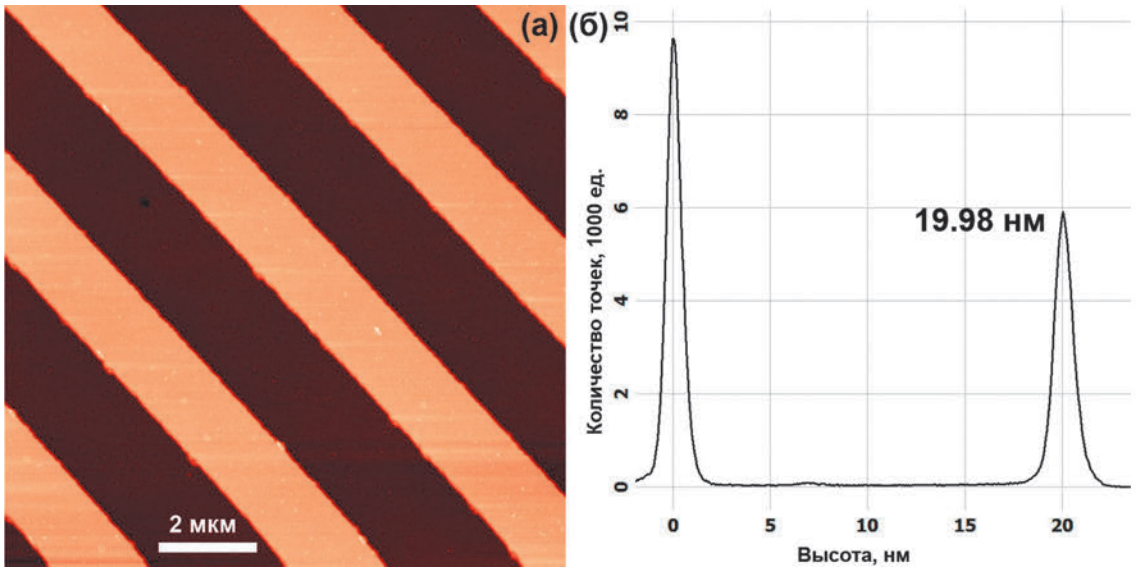


РИСУНОК 2| 10x10 мкм^2 топографическое АСМ-изображение поверхности меры TGZ1 (а) с заявляемыми размерами вертикального перепада высот в 20 нм. Спектр высот точек поверхности: перепад высот составил величину 19.98 нм с погрешностью 0.48 нм (б)

ло бы более точно определить размеры и, следовательно, массу кристаллического эталона килограмма.

В настоящее время при калибровке атомно-силовых микроскопов активно используются меры на основе кристаллической поверхности с моноатомными ступенями (например, на подложках графита, слюды, кремния), высота которых привязывается к межплоскостному расстоянию в кристалле. Однако такие меры не имеют прослеживаемости к эталону метра. Так, например, калибровка на основе поверхности высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) требует учета деформации поверхности при воздействии иглы сканирующего зондового микроскопа, что связано с мягкостью графита и наличия макродефектов поверхности, возникающих при скалывании графита [44]. Технология получения поверхности с моноатомными ступенями на графите путем скалывания не позволяет воспроизводимо получать регулярно расположенные моноатомные ступени с однозначной привязкой к одному межплоскостному расстоянию. Применение других поверхностей для калибровки, например сапфира [45], позволило решить проблему мягкости, но при этом задача доказательства высоты ступени не имеет однозначного решения.

Применение в качестве элементарного компаратора для передачи метра в субнанометровый диапазон высоты моноатомной ступени на поверхности кремния впервые было предложено в 1996 году [46]. Заметим, что при широком варьировании температуры параметр кристаллической решетки особо чистого кремния изменяется не более чем на 1 %, так как коэффициент температурного линейного расширения кремния составляет величину по модулю до 10^{-5} K^{-1} [47]. В NIST подтвердили возможности использования вициналь-ной поверхности кремния в качестве калибровочной меры для АСМ в субнанометровом диапазоне размеров [48–50].

ОПТИЧЕСКАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ В МЕТРОЛОГИИ

Непосредственная привязка высоты моноатомных ступеней на кристаллической поверхности к системному эталону длины может быть решена только на основе прямых измерений высоты ступени с помощью оптических интерферометров, сертифицированных или как эталонные ноль-компараторы единицы длины, или как прослеживаемые к ним измерительные средства.

Схема интерференционных измерений, предложенная Майкельсоном [1], была основана на использовании полупрозрачного светоделительного зеркала и двух опорных зеркал, находящихся на различных расстояниях от опорного зеркала (плечах). После прохождения полупрозрачного зеркала световой пучок расщепляется на два, которые, отражаясь от опорных зеркал, снова собираются опорным зеркалом в единый пучок. При этом суперпозиция таких двух пучков содержит информацию о разнице плеч, что выявляется интерференционной картиной (интерферограммой). В.П. Линник [2] адаптировал такую схему, заменив одно из зеркал на анализируемую подложку. Для известной длины волны света в такой схеме можно получить интерферограмму от исследуемой поверхности, которая после расшифровки позволяет присвоить численные значения профилю высот поверхности, то есть измерить перепад высот, например, в двух рядом стоящих точках поверхности. Такой способ в данное время активно используется в микроинтерферометрических измерениях в приборах МИИ-4 [51] и позволяет диагностику поверхности твердотельных материалов с разрешением по вертикали до 100 нм, что существенно меньше длины волны используемого излучения, однако гораздо больше, чем необходимо для измерений в ближнем нанометровом диапазоне длин.

В настоящее время наиболее востребованной оказалась схема использования малых пространственных сдвигов элементов оптической схемы относительно друг друга, когда последовательное сравнение интерференционных картин до и после сдвигов позволяло более точно получать информацию о координатах исследуемого рельефа, что позволило авторам улучшить точность измерений до нанометров [52–54]. Для осуществления привязки (измерения) высоты моноатомной ступени на поверхности кремния посредством сертифицированных интерферометров необходимо, чтобы диаметр пучка интерферометра составлял величину в несколько микрометров, то есть ступень должна разделять две атомногладких террасы с ширинами не менее 5–10 мкм.

При использовании ступенчатой поверхности для поверки или калибровки средств измерений (к примеру, атомно-

силовых микроскопов) ошибка измерений складывается из систематической ошибки измерений в одной точке (ошибка прибора) и ошибки измерений, связанной с шероховатостью поверхности. Систематическая ошибка измерений прибора зависит от уровня виброакустического и электромагнитного шума и ошибки самого измерительного контура. Шероховатость определяют как модульную или среднеквадратичную, согласно различным стандартам. Модульной шероховатостью Ra (DIN 4768) называется среднее по модулю отклонение от линии (плоскости) расположения измеряемой поверхности по N измеренным точкам:

$$R_a = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} |z|. \quad (1)$$

Среднеквадратичная шероховатость Rq (ISO 4287/1) определяется среднеквадратичным отклонением от линии (плоскости) расположения измеряемой поверхности по N измеренным точкам:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} (z)^2}. \quad (2)$$

В идеальном кристалле атомная плоскость на поверхности кристалла является абсолютно гладкой плоскостью, тогда как в реальном кристалле на ней существуют различные геометрические особенности в виде поверхностных точечных дефектов, примесных атомов, адсорбированного слоя молекул воды и других нарушений атомной структуры, увеличивающих шероховатость. Следовательно, для уменьшения ошибки измерений, связанной с шероховатостью данной атомной плоскости, необходимо увеличить количество точек измерений. Отметим, что точность определения пространственного положения плоскости кристалла относительно плоскости сканирования атомно-силового микроскопа будет уменьшаться с увеличением количества измерений N для модульной шероховатости – как 1/N, а для среднеквадратичной – как $1/\sqrt{N}$. Высота моноатомной ступени в этом случае может быть определена по разности высотных координат двух соседних атомных плоскостей, примыкающих к ступени, – атомно-гладких террас:

$$h = h_1 - h_2 = \frac{1}{N^1{}_x N^1{}_y} \sum_{i=1}^{N^1_x} \sum_{j=1}^{N^1_y} Z^1{}_{ij} - \frac{1}{N^2{}_x N^2{}_y} \sum_{i=1}^{N^2_x} \sum_{j=1}^{N^2_y} Z^2{}_{ij}. \quad (3)$$

Для уменьшения ошибки измерений следует увеличить количество измерений на каждой террасе, обрамляющей моноатомную ступень. Для проведения прецизионных измерений зонд атомно-силового микроскопа должен сдвигаться в латеральном направлении после каждого измерения на расстояние не меньшее, чем его собственный геометрический размер. Следовательно, увеличение количества измерений на каждой террасе достигается либо за счет увеличения ширины такой террасы, либо за счет улучшения остроты зонда атомно-силового микроскопа. Большинство современных атомно-силовых микроскопов использует зонды (кантилеверы) с эффективным радиусом кривизны острия 10–20 нм, а характерный размер области сканирования 10x10 мкм^2 [56]. Так как значительное уменьшение радиуса зонда затруднено, а латеральная разрешающая способность сканера атомно-силового микроскопа значительно ухудшается с увеличением диапазона его максимальных латеральных смещений, то предпочтительным на практике является увеличение количества измерений за счет увеличения ширины террас таких мер (N~d, где d – ширина террасы). Заметим, что ошибка при измерении высоты террасы (уравнение 3) в этом случае падает как $1/\sqrt{d}$.

КОМПЛЕКТ МЕР НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА «ИФП-СТЕПП-1»

Поверхность кристалла кремния с ориентацией (111) после отжига в сверхвысоком вакууме представляет собой систему моноатомных ступеней высотой 0.314 нм, разделенных плоскими участками – атомно-гладкими террасами [55]. Под моноатомной ступенью понимается непрерывная линия на поверхности кристалла, разграничивающая две полуплоскости, с разницей высот в одно межплоскостное расстояние. Количество моноатомных ступеней на единицу длины образца определяется углом разориентации поверхности от кристаллической плоскости, – чем больше угол разориентации, тем большая плотность ступеней на единицу длины. Современные технологии позволяют воспроизводимую резку полупроводниковых пластин с отклонением от точной ориентации плоскостей не менее нескольких минут.

В работе [57] впервые показано, что морфологическая структура поверхности кремния (111) нестабильна в условиях нагрева кристалла прямым пропусканием постоянного электрического тока. В зависимости от направления приложенного электрического поля и от температуры кристалла на поверхности формируется или система эквидистантных моноатомных ступеней, или система эшелонов ступеней, то есть участков поверхности с большой плотностью ступеней, разделенных участками поверхности с малой плотностью ступеней. Существует множество различных подходов, объясняющих наличие эффекта эшелонирования и существование температурных интервалов эшелонирования [58–61]. Нестабильность системы диффузно связанных моноатомных ступеней обусловлена эффектом электромиграции, вызванного приложением внешнего электрического поля и приводящего к анизотропии поверхностной диффузии адсорбированных атомов (адатомов) [62].

Количество ступеней в эшелоне, а также расстояние между ступенями в эшелоне зависят от температуры и времени отжига кристалла и определяются характером взаимодействия находящихся на поверхности адатомов со ступенью [59–61]. Важным представляется использование эффекта эшелонирования на вицинальных поверхностях кремния для формирования различного рода самоорганизованных систем без применения литографии, в том числе упорядоченных систем эшелонов ступеней [63], полосок примесно-индуцированных сверхструктур вдоль эшелонов ступеней [64] и латеральных поверхностных сверхрешеток [65].

Описанный выше механизм получения широких террас, основанный на эффекте кинетической нестабильности морфологии поверхности кремния в условиях нагрева прямым пропусканием электрического тока, был использован для разработки способа создания ступенчатых мер субнанометрового диапазона [66]. Большие атомно-гладкие террасы могут быть созданы на поверхности кремния посредством мезаструктурирования поверхности ямками глубиной более одного микрона и размером порядка нескольких десятков микрон и дальнейшего выглаживания при высокотемпературном отжиге [67]. Можно также использовать эффект нестабильности морфологии поверхности в условиях высокотемпературного осаждения атомов золота [68, 69] или экспозиции в кислородой атмосфере [70].

Условия, необходимые для управления морфологией поверхности кремния, были детально исследованы и реализованы в колонне уникального сверхвысоковакуумного отражательного электронного микроскопа (*in situ* СВВ-ОЭМ) [71].

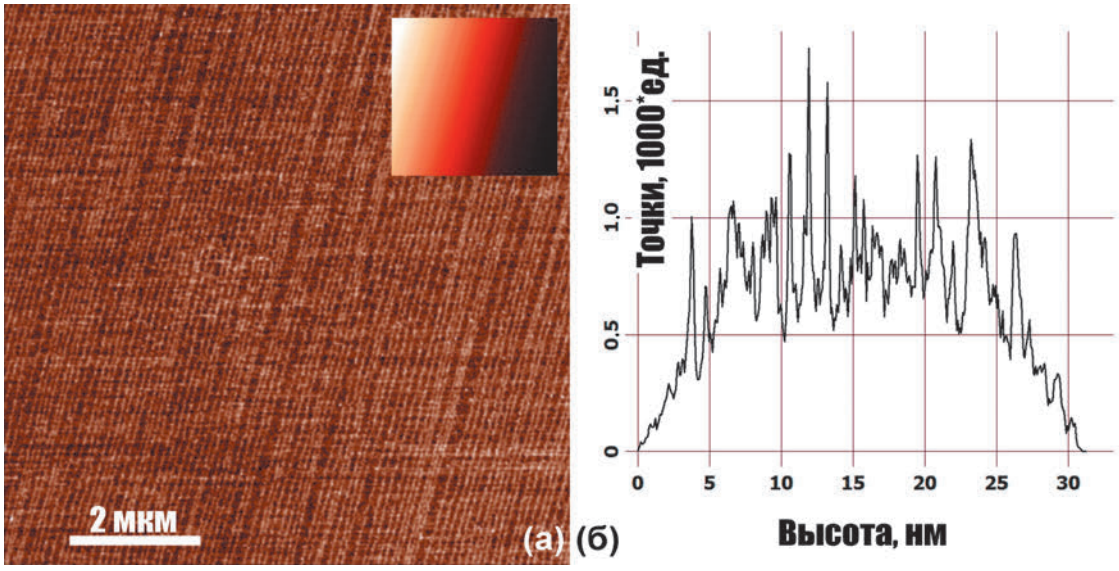


РИСУНОК 3 | 8x8 мкм^2 фазовое (во вкладке – топографическое) АСМ-изображение поверхности кремния (111) после отжига в сверхвысоковакуумных условиях и формировании на поверхности системы регулярных моноатомных ступеней с периодом расположения ступеней ~100 нм (а), спектр высот точек высоты поверхности, ошибка определения высоты ступени ~0.2 нм (б)

Этот метод позволяет визуализировать такие структурные элементы поверхности, как моноатомные ступени, реконструированные домены, точки выхода на поверхность дислокаций, двумерные и трехмерные островки роста, двумерные островки сублимации. СВВ-ОЭМ обладает большими возможностями по проведению *in situ* экспериментов, позволяя непосредственно в процессе наблюдения за структурой и морфологией поверхности производить нагрев образца прямым пропусканием постоянного или переменного электрического тока вплоть до температуры плавления без нарушения вакуума, свободно вращать образец в азимутальной плоскости.

На *рис. 3а* представлено АСМ-изображение, полученное в режиме сбоя фазы колебаний кантилевера (фазовый контраст), поверхности кремния, содержащей эквидистантно расположенные регулярные моноатомные ступени после высокотемпературного отжига в СВВ-ОЭМ. Ступени визуализируются в виде тонких светлых линий, разделенных террасами шириной около 100 нм. Во вкладке представлено топографическое АСМ-изображение этого же участка поверхности. Шкала высоты здесь отображается интенсивностью серого цвета – светлые области соответствуют более высоко расположенным ступеням, темные – более низким ступеням. Данное расположение атомных ступеней соответствует разориентации поверхности кремния от плоскости (111) в несколько угловых минут.

Для определения высоты моноатомной ступени – относительной разности высот примыкающих к ней террас, как правило, используется стандартная методика обработки данных АСМ. Анализу подвергается распределение полученных координат высоты по их мощности, то есть подсчитывается относительное количество точек, отвечающих в пределах ошибки за данную высотную координату на поверхности. Такой тип анализа позволяет выявлять области поверхности, находящиеся преимущественно на одной высотной координате (в пределах некоторой ошибки), и области поверхности, высота которых встречается редко. Первому случаю на измеряемой поверхности кристалла кремния максимально будет соответствовать параллельная направлению (111) плоскость, а второму, наоборот, ортогональные этому направлению участки поверхности. Таким образом, атомно-гладкие террасы, все точки которых лежат в пределах некоторой ошибки в одной плоскости, будут соответствовать на таком распределении некоторым максимумам (пикам), а сами моноатомные ступени будут вносить некоторый фоновый вклад. При этом ширина пиков, координаты максимумов которых отвечают за определение высоты той или иной атомно-гладкой террасы, будет соответствовать измерительной ошибке эксперимента. Ошибка обусловлена следующими факторами: параллельность взаимного расположения латеральных степеней свободы сканера и плоскости подложки (или степень вычитания непараллельности (наклона) при математической обработке), шероховатость поверхности атомно-гладких террас, внешние шумы и чувствительность измерительной системы. Необходимо подчеркнуть, что размер зонда может также значительно влиять на ошибку определения высотной координаты каждой отдельной атомно-гладкой террасы. Такой подход позволяет при анализе качества получаемых измерительных данных оперативно определять ошибку и точность определения высоты моноатомных ступеней по относительной высоте и форме пиков спектра высот, соответствующих атомно-гладким террасам.

На *рис. 3б* продемонстрирован спектр высот. Несмотря на то, что некоторые атомно-гладкие террасы однозначно идентифицируются пиками, фоновая ошибка, связанная с малым интервалом между ступенями (100 нм), по сравнению с латеральным разрешением для данного АСМ изображения (~10 нм) достигает половины амплитуды этих пиков, что значительно снижает доверительный интервал для определения высоты моноатомных ступеней. Для уменьшения погрешности измерения пиков необходимо значительно увеличить ширину атомно-гладких участков между моноатомными ступенями или, другими словами, создать участки с малой концентрацией моноатомных ступеней.

На *рис. 4а* представлено аксонометрическое АСМ-изображение поверхности с ориентацией (111) того же, что и на *рис. 3*, образца кремния, но после контролируемого перераспределения моноатомных ступеней с целью создания участков с более низкой их концентрацией. На участке

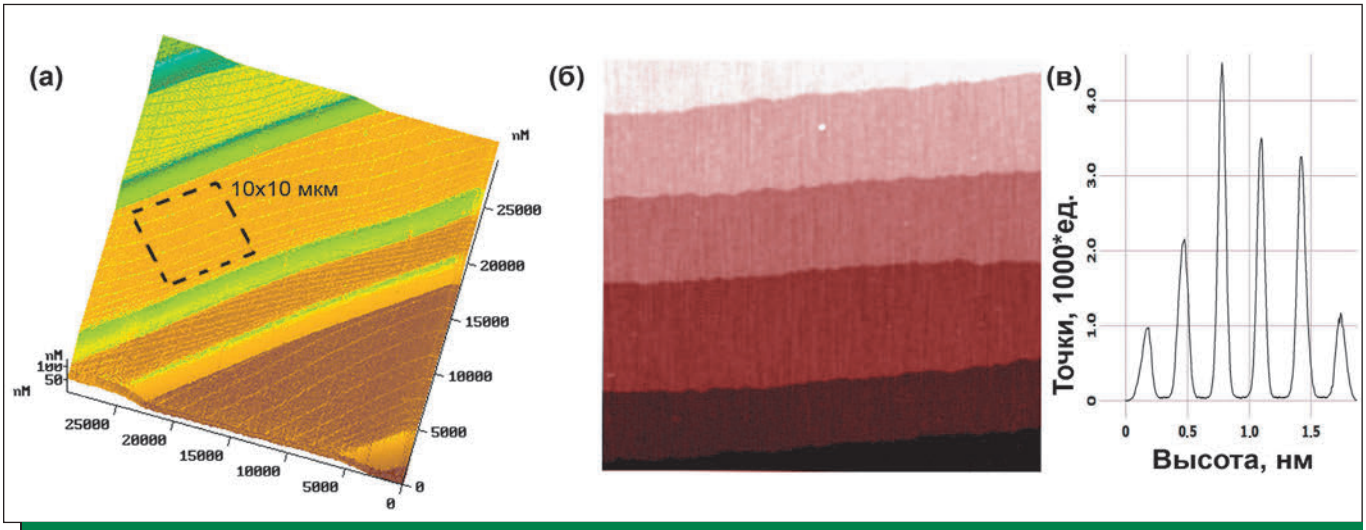


РИСУНОК 4| 30x30 мкм^2 аксонометрическое топографическое АСМ-изображение поверхности кремния (111), содержащей эшелоны ступеней (макроступени) и моноатомные ступени в виде тонких светлых линий, разделенных террасами шириной в несколько микрометров (а). Топографическое АСМ-изображение участка поверхности, обозначенного штриховым квадратом, с пониженной плотностью ступеней (б), спектр высот поверхности с ошибкой определения высоты террас – 0.07 нм (в)

поверхности с размерами 30x30 мкм^2 наблюдаются относительно гладкие области с малым количеством моноатомных ступеней (тонкие светлые линии), разделенные макроперепадами высот, состоящими из скоплений моноатомных ступеней, которые принято называть эшелонами моноатомных ступеней [72, 73]. На участках поверхности между эшелонами формируется более низкая по сравнению с поверхностью, представленной на *рис. 3*, плотность моноатомных ступеней (величина периода ступеней увеличилась в 20 раз, достигнув значения около 2 мкм (см. *рис. 4б*)). При этом спектр высот точек от плоского участка поверхности демонстрирует отсутствие фонового сигнала, поскольку области моноатомных ступеней занимают очень малую площадь поверхности. Ошибка определения высотной координаты атомно-гладкой террасы составляет величину 0.07 нм (см. *рис. 4в*). Для достижения еще больших размеров атомно-гладких террас этот же образец кремния подвергался дополнительному отжигу (в условиях эшелонирования ступеней), что позволило снизить плотность ступеней еще в 5 раз (в совокупности около 100 раз) и улучшить точность определения высотной координаты одиночной атомно-гладкой террасы до величины 0.04 нм.

Заметим, что такая поверхность может быть использована для привязки к оптическому излучению, так как атомно-гладкие зоны, отвечающие за разные высотные координаты, представляют собой области с размерами более 5x5 мкм^2, что сравнимо с площадью сечения пучка оптического (лазерного) излучения, то есть при проведении измерений с помощью интерферометрических методик такая поверхность позволит реализовать условия, когда полезный сигнал будет поступать на анализатор только от каждой отдельной атомной террасы, чего нельзя было сделать в работах авторов, представленных выше, или при измерении поверхности, представленной на *рис. 3*.

Однако ошибка определения атомной высоты даже для лучших интерферометрических комплексов составляет величину в несколько ангстрем, что неприемлемо для измерения межплоскостного расстояния в кристаллах кремния. Мы предлагаем использовать в качестве калибровочной меры не отдельную моноатомную ступень, а макроступень (эшелон) – как счетный кластер моноатомных ступеней. Ошибка измерения высоты такой макроступени делится на количество ступеней в ней, и получаемая таким образом ошибка измерения высоты единичной моноатомной ступени была бы в среднем на два порядка меньшей, чем при прямом ее измерении.

Подсчет плотности ступеней на единицу длины образца (в зонах между эшелонами ступеней), выполненный на основе *рис. 4г* и *д*, показывает уменьшение плотности ступеней более чем в несколько десятков раз по сравнению с первоначальной плотностью (см. *рис. 3*). На поверхности возможно формирование эшелонов ступеней с противоположным знаком наклона (антиэшелонов ступеней), которые наблюдались при сублимации [74]. Плотность ступеней в антиэшелоне и линейное натяжение ступеней проанализировано при различных условиях [75, 76].

На *рис. 5* продемонстрированы АСМ-изображения фазового контраста участка поверхности кремния с ориентацией (111) между эшелонами ступеней (вертикальные широкие черные полосы). Слева направо показаны последовательные стадии формирования антиэшелона ступеней. На *рис. 5д* показан эшелон, содержащий более 100 моноатомных ступеней. Для реализации последнего применялся метод термического отжига в капилляре с целью создания термодинамического квазиравновесия [76]. Таким образом, разработана технология создания мер высоты, содержащих эшелоны с известным количеством моноатомных ступеней и атомно-гладкие участки поверхности, достаточные для набора статистических данных [77, 78].

На основе описанной выше технологии разработан комплект высокоточных мер вертикальных размеров «СТЕПП-ИФП-1», который после проведения государственных испытаний внесен в государственный реестр средств измерений, как тип средства измерений №48115-11 (Приказ Росстандарта № 6290 от 31.10.2011 г.). На *рис. 6* представлены фотография и АСМ-данные комплекта мер с заводским номером 434 в упаковке. Диапазон размеров этих мер составил 0.31–31 нм с погрешностью во всем интервале измерений менее 0.05 нм, и количество ступеней в эшелоне однозначно считается.

На *рис. 7* представлено распределение более 250 измеренных отдельно ступеней по их высоте. Среднеквадратичное отклонение (ошибка) от средней высоты в 0.314 нм, составила величину менее 0.002 нм (статистический разброс).

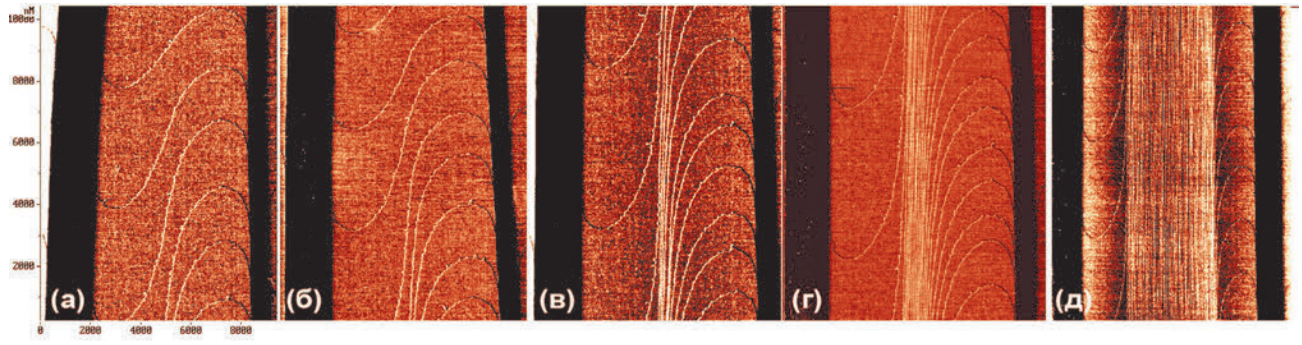


РИСУНОК 5 | 10x9 мкм^2 фазовые АСМ-изображения поверхности кремния (111), демонстрирующие последовательные стадии формирования антиэшелона в центре изображений в процессе термического отжига в плоском капилляре. Антиэшелон с 100 моноатомными ступенями в центре участка поверхности между эшелонами в виде черных полос по вертикальным краям изображения (д)

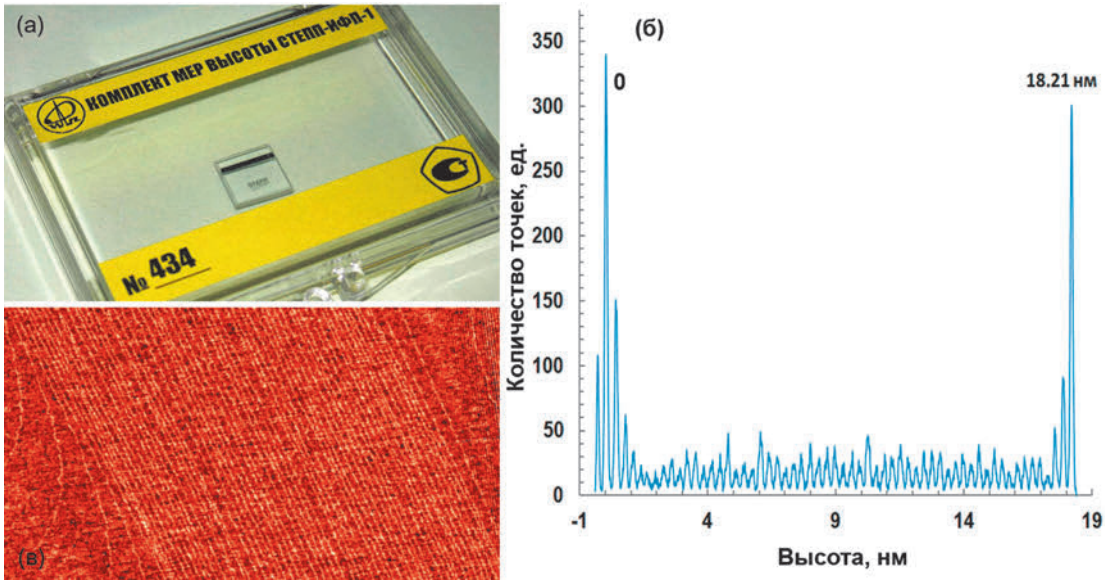


РИСУНОК 6 | Фотография комплекта мер с заводским номером 434 в упаковке (а). Фазовое АСМ-изображение участка поверхности комплекта с мерой из 58 моноатомных ступеней на поверхности кремния (111), что соответствует высоте 18.21±0.05 нм (б)

РЕЛЬЕФ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ И ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА КРЕМНИЙ-ОКСИД

Одним факторов возможного искажения результатов измерений созданной меры является наличие у кристалла кремния тонкой пленки естественного оксида, который формируется в атмосферных условиях. Влияние оксидной пленки на метрологические параметры кремниевой подложки, например шероховатости, как правило, анализировалось посредством интегральных по площади методов. При исследовании структурных дефектов на поверхности Si (100) было установлено, что оксидная пленка воспроизводит (реплицирует) структурные дефекты поверхности, включая атомные ступени высотой в одно межплоскостное расстояние [79]. Известно, что окисление поверхности кремния происходит послойно, при этом скорость окисления одинакова для любой террасы на данной поверхности [80, 81]. В работе [82] было проведено сравнение морфологии ступенчатой поверхности кремния сразу после перемещения из сверхвысоковакуумных условий (время окисления несколько минут) и через 5 лет экспозиции на воздухе. Шероховатость поверхности образцов совпала в пределах точности измерений АСМ и составила величину 0.05 нм, тогда как толщины слоя окисла на образцах составляли 10 и 20 Å, соответственно.

Дополнительным подтверждением однородности окисления поверхности может служить визуализация методом АСМ сверхструктурных доменов (7x7) на поверхности кремния (111) после быстрого охлаждения с 1200 °С до комнатной температуры (закалки) в сверхвысоковакуумных условиях и последующего выноса из вакуумной камеры. На такой поверхности одновременно сосуществуют сверхструктурные домены (1x1) и (7x7), обладающие различной упаковкой поверхностных атомов, при этом разница высот между областями различных типов доменов составляет 0.8 Å [83]. Моноатомные ступени под пленкой естественного оксида также наблюдаются на поверхности GaAs (100) [84].

Пленки естественного оксида кремния на ступенчатой поверхности кремния нами были исследованы на атомарном уровне методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Для измерения методом ВРЭМ высоты моноатомной ступени и точности ее репликации оксидным слоем использовались поперечные срезы ступенчатой поверхности кремния (111), которые были приготовлены по стандартной технологии склеивания двух поверхностей лицом к лицу и последующего травления тонкого среза склейки сфокусированным ионным пучком.

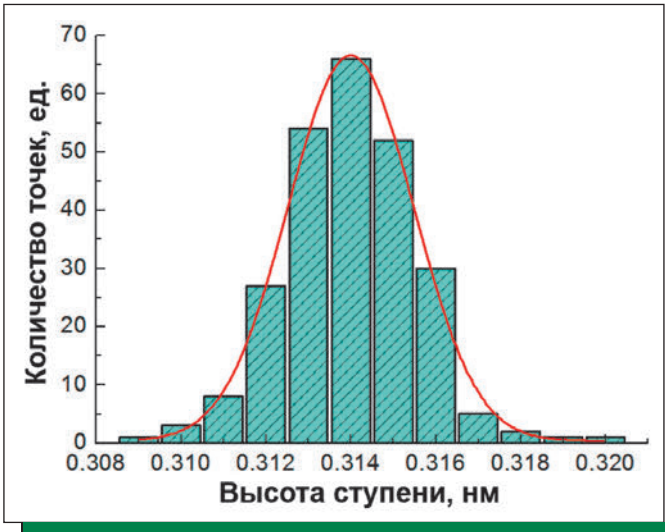


РИСУНОК 7 | Распределение измеренных ступеней по их высоте. Среднеквадратичное отклонение (ошибка) от средней высоты в 0.314 нм составила величину 0.002 нм

Для ВРЭМ измерений использовался электронный микроскоп JEM-4000EX с ускоряющим напряжением 400 кэВ, который характеризуется пространственным разрешением по точкам 0.16 нм и по линиям 0.1нм. Чтобы визуализировать пленку оксида кремния, на исследуемый образец наносился слой титана толщиной 9 нм методом вакуумного осаждения перед изготовлением поперечного среза. Это позволило усилить ВРЭМ-контраст от границы оксид-титан. Исследования показали, что визуализация моноатомной ступени на поверхности кремния (Si-ступень) и оксида сильно зависит от толщины области, просвечиваемой электронами. Первая хорошо видна в сравнительно тонком образце (~10 нм), тогда как вторая визуализируется лишь в относительно толстом образце (~30 нм) за счет различия в поглощении электронов в оксидной и титановой пленке. В последнем случае, кроме того, за счет исключительной гладкости границы раздела кремний-оксид и наличия слабых деформаций возникает скачок контраста на Si-ступени, так что ее высота также может быть измерена. Из *рис. 8* видно, что высота Si-ступени соответствует величине расстояния между плоскостями (111) в объеме кремния с точностью, достижимой при анализе ВРЭМ-изображений.

Цифровой анализ ВРЭМ-изображения, полученного в толстом кристалле (*рис. 8а*), позволяет не только существенно повысить точность измерения высоты Si-ступени, но и измерить высоту оксидной ступени. Для этого использовалась коммерческая программа Digital Micrographs (DM). Результаты анализа представлены на *рис. 8а–в*. Расчетный фурье-спектр ВРЭМ изображения от кристалла кремния показывает, что параметры кремния могут быть измерены с точностью ±0.001нм, то есть высоты обеих ступеней на поверхности кремния и оксидном слое могут быть измерены с такой же точностью (*рис. 8б*). На профилях интенсивностей, взятых ниже и выше от ступени перпендикулярно поверхности, слой оксида визуализируется в виде высокого сдвоенного пика с последующим провалом, соответствующим положению границы раздела оксид-кремний (*рис. 8а*). Поэтому смещение этих пиков на совмещенных профилях показывает высоту моноатомной ступени, которая равна 0.314±0.001нм. При этом мелкие пики от кристаллической структуры кремния на наложенных профилях совпадают с большой точностью. Отдельно стоит подчеркнуть визуализацию окисного слоя как состоящего из явно выраженных двух пиков, что свидетельствует об окислении лишь двух поверхностных слоев кремния. Результаты измерений, представленные на *рис. 8*, свидетельствуют, что в пределах точности измерений высота моноатомной ступени на поверхности кремния и оксидном слое совпадает с межслоевым расстоянием в объеме кремния.

Проведенные исследования подтверждают тот факт, что естественный оксид на поверхности кремния имеет однородную толщину и реплицирует межплоскостное расстояние на моноатомных ступенях. Следовательно, пленка естественного оксида на поверхности кремния может использоваться в качестве меры, так как она с точностью ±0.001нм повторяет

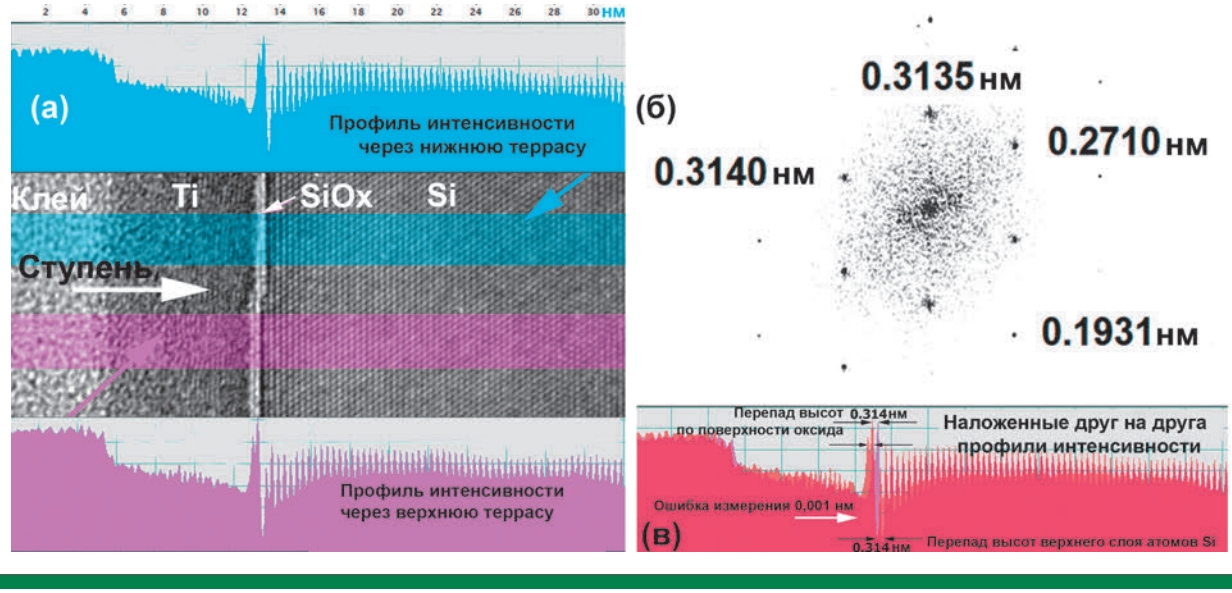


РИСУНОК 8 | ВРЭМ-изображение поперечного сечения положки кремния с пленкой титана, нанесенной на слой естественного оксида кремния с моноатомной ступенью на поверхности (а), с соответствующим фурье-спектром (б) и наложенные профили интенсивности, взятые ниже и выше от моноатомной ступени (в)

рельеф чистой поверхности кремния в условиях сверхвысокого вакуума.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе управления распределением моноатомных ступеней по поверхности монокристалла кремния созданы комплекты высокоточных мер вертикальных размеров «СТЕПП-ИФП-1» в диапазоне размеров 0.31–31 нм с погрешностью во всем интервале измерений менее 0.05 нм, который после проведения государственных испытаний внесен в государственный реестр средств измерений как тип средства измерений №48115-11 (Приказ Росстандарта № 6290 от 31.10.2011 г.).

Работы выполнены с использованием оборудования ЦКП «Наноструктуры» при поддержке программ Министерства образования и науки Российской Федерации, Росстандарта, а также грантов РФФИ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Michelson A.A. // The Relative Motion of the Earth and the Luminiferous Ether by. American Journal of Science 1881. V. 22. P. 120–129.
2. Линник В.П. // Прибор для интерференционного исследования отражающих объектов под микроскопом («микроинтерферометр»). ДАН СССР. 1933. № 1. С. 18–23.
3. ГОСТ 8.417-2002.
4. Jennings D.A., Pollock C.R., Peterson F.R., Drullinger R.E., Evenson K.M., Wells J.S.,. Hall J.L., Layer H.P. // Direct frequency measurement of the I2-stabilized He-Ne 473-THz (633 nm) laser. Optics Letters. 1983. V. 8. № 3.
5. Quinn T.J. // Mise-en-pratique of the definition of the meter. Metrologia. 1994. V. 30. № 5. P. 523.
6. Recommendation CCL1 (BIPM Com. Cons. Long.). 9th Meeting. 1997.
7. Bukhtiyarov A.M., Kvon R.I., Nartova A.V., Bukhtiyarov V.I. // An XPS and STM study of the size effect in NO adsorption on gold nanoparticles. Russian chemical bulletin. 2012. V. 60. № 10. P. 1977.
8. Бухтияров А.В., Косолобов С.С., Нартова А.В., Квон Р.И. // Адсорбция оксида азота на модельных золотых катализаторах. Вестник НГУ. Специальный выпуск. 2009. Т. 2. С. 14–17.
9. Medvedeva D.A., Maslov M.A., Serikov R.N., Morozova N.G., Serebrenikova G.A., Sheglov D.V., Latyshev A.V., Vlassov V.V., Zenkova M.A. // Novel Cholesterol-Based Cationic Lipids for Gene Delivery. Journal of medicinal chemistry. 2009. V. 52. № 21. P. 6558.
10. Алфимов М.В., Кадушников Р.М., Штуркин Н.А., Алиевский В.М., Лебедев-Степанов П.В. // Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц. Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 127–133.
11. Лебедев-Степанов П.В., Кадушников Р.М., Молчанов С.П., Рубин Н.И., Штуркин Н.А., Алфимов М.В. // Моделирование самосборки ансамблей микро- и наночастиц в испаряющейся микрокапле раствора. Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 1–2. С. 83–88.
12. Латышев А.В. // Диагностика и литография полупроводниковых структур для наноэлектроники. Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 78–96.
13. Ткаченко О.А., Ткаченко В.А., Квон З.Д., Латышев А.В., Асеев А.Л. // Интроскопия квантовых наноэлектронных устройств. Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 9–10. С. 117–127.
14. Manske E., Jager G., Hausotte T., Fussl R. // Recent developments and challenges of nanopositioning and nanomeasuring technology. Measurement science & technology. 2012. V. 23. № 7. P. 074001.
15. Тодуа П.А. // Метрология в нанотехнологии. Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 61–69.
16. Тодуа П.А., Быков В.А., Волк Ч.П., Горнев Е.С., Желкобаев Ж., Зыкин Л.М., Ишанов А.Б., Календин В.В., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Плотников Ю.И., Прохоров А.М., Раков А.В., Саунин С.А., Черняков В.Н. // Метрологическое обеспечение измерений длины в микрометровом и нанометровом диапазонах и их внедрение в микроэлектронику и нанотехнологию. Микросистемная техника. 2004. № 1. С. 38–44. № 2. С. 24–39. № 3. С. 25–32.
17. Тодуа П. // Метрология и стандартизация в нанотехнологиях. Технологическое оборудование и технологии. 2010. № 1.
18. Hrabina J., Lazar J., Klapetek P., Cip O. // Multidimensional interferometric tool for the local probe microscopy nanometrology. Measurement science & technology. 2011. V. 22. № 9. P. 094030.
19. Guo T., Wang S., Dorantes-Gonzalez D.J., Chen J., Fu X. // Development of a hybrid atomic force microscopic measurement system combined with white light scanning interferometry. Sensors. 2012. V. 12. № 1. P. 175–188.
20. Ducourtieux S., Poyet B. // Development of a metrological atomic force microscope with minimized Abbe error and differential interferometer-based real-time position control. Measurement science & technology. 2011. V. 22. № 9. P. 094010.
21. Korpelainen V., Seppa J., Lassila A. // Measurement strategies and uncertainty estimations for pitch and step height calibrations by metrological atomic force microscope. Journal of micro-nanolithography MEMS and MOEMS. 2012. V. 11. № 1. P. 011002.
22. Dai G., Dziomba T., Pohlenz F., Danzebrink H.-U., Koenders L. // Metrological AFMs and its application for versatile nano-dimensional metrology tasks. Proceedings of SPIE. 2010. V. 7544. P. 754446.
23. Cresswell M.V., Allen R.A., Guthrie W.F., Dixson C.E., Ronald G., Hunt A. // Comparison of SEM and HRTEM CD measurements extracted from test structures having feature linewidths from 40 to 240 nm. IEEE transactions on instrumentation and measurement. 2008. V. 57. № 1. P. 100–109.
24. Toth M., Lobo C.J., Knowles W.R., Phillips M.R., Postek M.T., Vladar A.E. // Nanostructure fabrication by ultra-high-resolution environmental scanning electron microscopy. NANO LETTERS. 2007. V. 7. № 2. P 525–530.
25. Данилова М.А., Митюхляев В.Б., Новиков Ю.А., Озерин Ю.В., Раков А.В., Тодуа П.А. // Тест-объект с шириной линии менее 10 нм для растровой электронной микроскопии Измерительная техника. 2008. № 8. С. 20–23.
26. Заблоцкий А.В., Батурин А.С., Бормашов В.С., Кадушников Р.М., Штуркин Н.А. // Компьютерное моделирование растрового электронного микроскопа для целей нанометрологии. Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 11–12. С. 40–48.
27. Meli F. // International comparison in the field of nanometrology: pitch of 1D gratings (Nano4). Proceedings of the 2nd Euspen (European Society for Precision Engineering) International Conference. Turin. Italy. 2001. P. 358–361.
28. Misumi I., Dai G., Peng G.-S. // Final report on Supplementary Comparison APMP.L-S2: Bilateral comparison on pitch measurements of nanometric lateral scales (50 nm and 100 nm) between NMIJ/AIST (Japan) and PTB (Germany). Metrologia. 2007. V. 44. P. 04006.
29. Misumi I., Dai G., Lu M., Sato O., Sugawara K., Gonda S., Takatsuji T., Danzebrink H. S., and Koenders L. // Bilateral comparison of 25 nm pitch nanometric lateral scales for metrological scanning probe microscopes. Measurement science & technology. 2010. V. 21. № 3. P. 035105.
30. Dixson R., Chernoff D.A., Wang S., Vorburger T.V., Tan S.L., Orji N., Fu J. // Multilaboratory comparison of traceable atomic force microscope measurements of a 70 nm grating pitch standard, Journal of micro/ nanolithography, MEMS and MOEMS. 2011. V. 10. P. 013015.
31. Garnaes J., Kofod N., Jorgensen J.F., Kuhle A., Besmens P., Ohlsson O., Rasmussen J.B., Lindelof P.E., Wilkening G., Koenders L., Mirande W., Hasche K., Haycocks JNunn., J., Stedman M. // Nanometre scale transfer standards. Precision engineering, nanotechnology. 1999. V. 2 P. 134–137.
32. ГОСРЕЕСТР СИ № 33598-06.
33. Novikov Yu.A., Ozerin Yu.V., Rakov A.V., Todua P.A. // Method for linear measurements in the nanometre range. Measurement science & technology. 2007. V. 18. № 2. P. 367–374.
34. Novikov Yu.A., Gavrilenko V.P., Rakov A.V., Todua P.A. // Test objects with right-angled and trapezoidal profiles of the relief elements. Instrumentation, Metrology, and Standards for Nanomanufacturing II Book Series: Proceedings of the society of photo-optical instrumentation engineers (SPIE). 2008. V. 7042. P. 704208.
35. Gavrilenko V.P., Novikov Yu.A., Rakov A.V., Todua P.A. // Test objects for calibration of SEMs and AFMs operating at the nanoscale. Optical micro- and nanometrology III Book Series: Proceedings of SPIE. 2010. V. 7718. P. 77180Y.
36. ГОСРЕЕСТР СИ № 41678-09.
37. Datta A., Shaji A. // Quantum metrology without quantum entanglement. Modern physics letters B. 2012. V. 26. № 18. P. 1230010.
38. Junk V., Komatsu E. // Cosmic microwave background bispectrum from the lensing-Rees-Sciama correlation reexamined: Effects of nonlinear matter clustering. Physical review D. 2012. V. 85. № 12. P. 123524.
39. Binnig G., Rorer H., Gerber Ch., Weibel E. // Physical review letters. 1982. V. 49. P. 57.
40. Binnig G., Quate C.F. and Gerber Ch. // Atomic force microscope. Physical review letters. 1986. V. 56. № 9. P. 930–933.
41. Eigler D.M. and Schweizer E.K. // Nature. 1990. V. 344. P. 524.
42. Andreas B., Azuma Y., Bartl G., Becker P., Bettin H., Borys M., Busch I., Fuchs P., Fujii K., Fujimoto H., Kessler E., Krumrey M., Kuetgens U., Kuramoto N., Mana G., Massa E., Mizushima S., Nicolaus A., Picard A., Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Valkiers S., Waseda A., Zakel and S. // Counting the atoms in a 28Si crystal for a new kilogram definition. Metrologia. 2011. V. 48. № 2. P. 1–13.
43. Hill T.P., Miller J. and Censullo A.C. // Towards a better definition of the kilogram. Metrologia. 2011.V. 48. № 2. P. 83–86.
44. Atamny F. et all. // On the imaging mechanism of monatomic steps in graphite. Applied physics A, 2000.V. 71. P. 441.
45. Fujii T., Imabori K., Kawakatsu H., Watanabe S., Bleuler H. // Atomic force microscope for direct comparison measurement of step height and crystalline lattice spacing. Nanotechnology. 1999. V. 10. № 4. P. 380–384.
46. Suzuki M., Aoyama S., Futatsuki T., Kelly A.J., Osada T., Nakano A., Sakakibara Y., Suzuki Y., Takami H., Takenobu T., Yasutake M. // Standardized procedure for calibrating height scales in atomic force microscopy on the order of 1nm. J. Vac. Scie. Technol. A. 1996. V.14. № 3. P. 1228.
47. Wolf H.F. // Silicon semiconductor data. Oxford. N. Y. 1965.

48. Tsai V.W., Vorburger T., Dixson R., Fu J., Koning R., Silver R., Williams E.D. // The study of silicon stepped surfaces as atomic force microscope calibration standards with a calibrated AFM at NIST. Characterization and metrology for ULSI technology. AIP conference proceedings.1998.V. 449. P. 839–842.
49. Dixson R., Orji N.G., Fu J., Tsai V., Williams E.D., Kacker R., Vorburger T., Edwards H., Cook D., West P., Nyffenegger R. // Silicon single atom steps as AFM height standards. Metrology, inspection, and process control for microlithography. XV Proceedings of SPIE. 2001. V. 4344. P. 157–168.
50. Orji N.G., Dixson R.G., Fu J., Vorburger T.V. // Traceable pico-meter level step height metrology. Wear. 2004. V. 257. № 12. P. 1264–1269.
51. http://www.mikroskope.ru/lomo_micro_mii4m.html.
52. Noguchi M., Oono M. // US Patent №5432606. 1995.
53. Cohen D.K., Caber P.J., Brophy C.P. // US Patent № 5355221. 1993.
54. Сысоев Е.В. и др. // Патент РФ № 2245515. 2005.
55. Bergamin A., Cavagnero G., Mana G., Zosi G. // Lattice parameter and thermal expansion of monocrystalline silicon. Journal of applied physics. 1997. V. 82. № 11. P. 5396–5400.
56. http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden.html.
57. Latyshev A.V., Aseev A.L., Krasilnikov A.B., Stenin S.I. // Surf.Sci. 1989. V. 213. P. 157.
58. Stoyanov S. // Jpn.J.Appl.Phys. 1990. V. 29. P. L659.
59. Natori A., Fujimura H.and Yasunaga H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 1164.
60. Khare S.V., Einstein T.L., Bartelt N.C. // Surf.Sci. 1995. V. 339. P. 353.
61. Kandel D., Weeks J.D // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 1678.
62. Latyshev A.V., Minoda H., Tanishiro Y., Yagi K. // Applied Surface Science 1998. V. 130–132. P. 60–66.
63. Latyshev A.V., Litvin L.V., Aseev A.L. // Peculiarities of step bunching on Si(001) surface induced by DC heating.Applied Surface Science. 1998. V. 130–132 P. 139.
64. Latyshev A.V., Minoda H., Tanishiro Y., Yagi K. // Electromigration and gold-induced step bunching on the Si(111) surface. Surface Science. 1998. V. 401. P. 22.
65. Latyshev A.V., Aseev A.L., Krasilnikov A.B., Stenin S.I. // Surface Science. 1990. V. 227. P. 24.
66. Щеглов Д.В., Косолобов С.С., Родякина Е.Е., Латышев А.В. // Способ изготовления ступенчатого высотного калибровочного стандарта для профилометрии сканирующей зондовой микроскопии. Патент RU 2371674.
67. Lee D., Blakely J. // Formation and stability of large step-free areas on Si(001) and Si(111). Surface Science 2000. V. 445. P. 32.
68. Косолобов С.С., Латышев А.В. // Атомные ступени на поверхности кремния (111) при субмонослойной адсорбции золота. Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72. С. 193.
69. Косолобов С.С. и др. // Нестабильность распределения атомных ступеней на Si(111) при субмонослойных покрытиях золотом при высоких температурах. Письма в ЖЭТФ. 2005 Т. 81. № 3. С. 149.
70. Kosolobov S.S., Aseev A.L., Latyshev A.V. // In Situ Study of Interaction of Oxygen with the Si(111) Surface by Ultrahigh-Vacuum Reflection Electron Microscopy. Semiconductors. 2001. V. 35. P. 1038.
71. Latyshev A.V., Krasilnikov A.B. and Aseev A.L. // Microsc.Res.Technique. 1992. V. 20. P. 34.
72. Latyshev A.V., Aseev A.L., Krasilnikov A.B., Rzhanov A.V. // Behavior of monoatomic steps on silicon(iii) surface during the sublimation under conditions of the electric-current heating. Doklady Akademii Nauk SSSR. 1988. V. 300. № 1. P. 84–88.
73. Уизем Дж. // Линейные и нелинейные волны. МИР. 1977.
74. Latyshev A.V., Krasilnikov A.B., Aseev A.L. // UHV REM study of anti-band structure on the vicinal Si(111) surface under heating by direct electric current. Surf. Sci. 1994. V. 311. P. 395–403.
75. Thurmer K., Liu D.-J., Williams E.D. and Weeks J.D. // Onset of Step Antibanding Instability due to Surface Electromigration. Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. P. 5531–5534.
76. Родякина Е.Е., Косолобов С.С., Латышев А.В. // Электромиграция адатомов кремния на поверхности кремния (111). Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. 2011. Т. 6. № 2. С. 65–76.
77. Федина Л.И., Щеглов Д.В., Гутаковский А.К., Косолобов С.С., Латышев А.В. // Автометрия. 2010. Т. 46. № 4. С. 5–18.
78. Fedina L.I., Sheglov D.V., Kosolobov S.S., Gutakovskii A.K., Latyshev A.V. // Measurement science and technology. 2010. Т. 21. № 5. С. 054004.
79. Watanabe H., Baba T., Ichikawa M. // Reflection high-energy electron diffraction intensity oscillation during layer-by-layer oxidation of Si(001) surfaces. Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. P. 3284.
80. Hasunuma R., Nishioka Y., Ando A., Miki K. // Interface states of SiO_2/Si(111) observed by an atomic force microscope. Surface Science. 1999. V. 443. P. L1055.
81. Ando A., Sakamoto K., Miki K., Matsumoto K., Sakamoto T. // Characterization of ultrathin SiO_x layers formed on a spatially controlled atomic-step-free Si 001 surface. Applied Surface Science. 1999. V.144–145. P. 589.
82. Kosolobov S.S., Nasimov D.A., Sheglov D.V., Rodyakina E.E., Latyshev A.V. // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. V. 5/6. P. 231.
83. Nasimov D.A. et al // AFM and STM Studies of Quenched Si(111). Surfac. Phys. Low-Dim. Struct. 2003. V. 3–4. P. 157–166.
84. Alperovich V.L., Tereshchenko O.E., Rudaya N.S., Sheglov D.V., Latyshev A.V., Terekhov A.S. // Surface passivation and morphology of GaAs(100) treated in HCl-isopropanol solution. Applied Surface Science. 2004. V. 235. P. 249.

УДК 620.187, 539.27

Просвечивающая и растровая аналитическая электронная микроскопия: приборы и методы нанодиагностики и нанометрологии

В.Г. Пушин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18
E-mail: pushin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию: 19.10.2012

Принята в печать: 11.04.2013

В данном обзоре рассматриваются основные методические подходы к определению и визуализации наноструктурных состояний в компактных объемных и тонкомерных или порошковых материалах. Обсуждается классификация наноструктурных и нанофазных материалов. Описаны основные методы структурных исследований наноматериалов, в том числе прямых электронно-микроскопических исследований. Анализируются общие закономерности и специфические особенности структурной и фазовой нанодиагностики, описаны основные измеряемые фазовые и структурно-морфологические параметры и характеристики анализируемых материалов, их типичные погрешности и способы представления. Рассмотрены основные типы современных электронных просвечивающих и сканирующих аналитических микроскопов, приведены их технические характеристики и функциональные возможности, включающие различные приставки по элементному анализу, структурным и текстурным исследованиям, *in situ* экспериментам по изучению структурных и фазовых превращений при нагреве, охлаждении, облучении и деформации. Приведены различные примеры электронно-микроскопических исследований разных материалов (металлических, керамических и композиционных, магнитных), их изучения методами электронной дифракции и другими методиками (анализа элементного состава и текстуры). Представлен 25-летний опыт работы Центра коллективного пользования по электронной микроскопии УрО РАН и ИФМ УрО РАН.

TRANSMISSION AND SCANNINING ANALYTICAL ELECTRON MICROSCOPY: APPARATURES AND METHODS OF NANODIAGNOSTICS AND NANOMETROLOGY

In this review we pay attention to the main method-related approaches to determination and visualization of the nanostructured states one has to encounter in the bulk, film, or powder-compacted materials. A classification of nanostructure- and nanophase- type materials is discussed. The main methods of structure investigations including direct electron-microscopy studies of nanomaterials are described. We analyze the fundamental approaches and specific features of the structure and phase nanodiagnostics and give description of the main phase, chemical, structure, substructure, and morphological parameters or characteristics of studied materials together with the ways of their representation and estimation of the errors of their determination. We consider the main types of modern transmission and scanning microscopes from the view-point of their technical characteristics and capabilities, such as elemental, structure, texture and *in situ* heating-, cooling-, radiation- and deformation-induced phase and structure transformation analyses feasible due to availability of various attachments. A wide presentation is given to various examples of electron-microscopy studies of metallic, ceramic, composite, magnetic materials via methods of electron diffraction, texture and elemental analyses. A generalization of 25-year experience of scientific researches at the Electron-microscopy Center for collective using in the Ural Division of RAS and Institute of metal physics is presented.

ВВЕДЕНИЕ

Начиная со второй половины XX века наука о материалах испытывает все более заметный прогресс, определяемый рядом экспертов как «материаловедческая революция». Разрабатываются все новые материалы, как металлические, так и неметаллические (различные металлические сплавы и соединения, керамики, полимеры, композиционные материалы, поверхностные покрытия). Отдельный этап, называемый «нанотехнологической революцией», связан с бурным развитием наноиндустрии – созданием различных наноматериалов и осуществляющих их нанотехнологий.

Очевидно, что прогресс в развитии материаловедения и все более широкое и разнообразное применение различных новых материалов и технологий были бы невозможны без постоянного создания и мощного совершенствования методов исследований и аппаратной техники. Среди большого разнообразия экспериментальных методов современного материаловедения электронная микроскопия безусловно занимает особое, основополагающее место. В ней используются локальные методы высокого разрешения для комплексного исследования и анализа тонкой внутренней структуры и ее дефектов, фазового и химического состава самых различных веществ.

История электронной микроскопии, ставшей сегодня основным аппаратным средством исследования тонкой структуры материалов и наноматериалов, берет свое начало еще с XIX века от установления аналогии между прохождением световых лучей в оптических системах и траекториями частиц в силовых полях и корпускулярно-волновой теории де Бройля. В начале XX века обнаружено явление дифракции электронов, создаются электромагнитные фокусирующие линзы, формируются основы электронно-лучевых приборов и представления о контрасте на электронно-микроскопических изображениях. В 1928 г. Э. Руска начал работы по созданию первого просвечивающего электронного микроскопа, и в 1931 г. в Германии было получено первое изображение объекта. Через 10 лет, в 1937 г., М. фон Арденне был разработан первый растровый электронный микроскоп, изображение в которым формировали электроны, обратно рассеянные от приповерхностного слоя массивного образца при его последовательном сканировании сфокусированным электронным пучком – зондом. Сразу после Второй мировой войны просвечивающие и растровые электронные микроскопы создаются в ряде стран Западной Европы, США, Японии, и начинается эра электронной микроскопии. В СССР в 1945 г. первые два электронных микроскопа появились в Москве и Свердловске (ныне Екатеринбурге).

Современные электронные микроскопы последнего поколения являются универсальными аналитическими инструментальными комплексами, фактически целыми лаборатори-

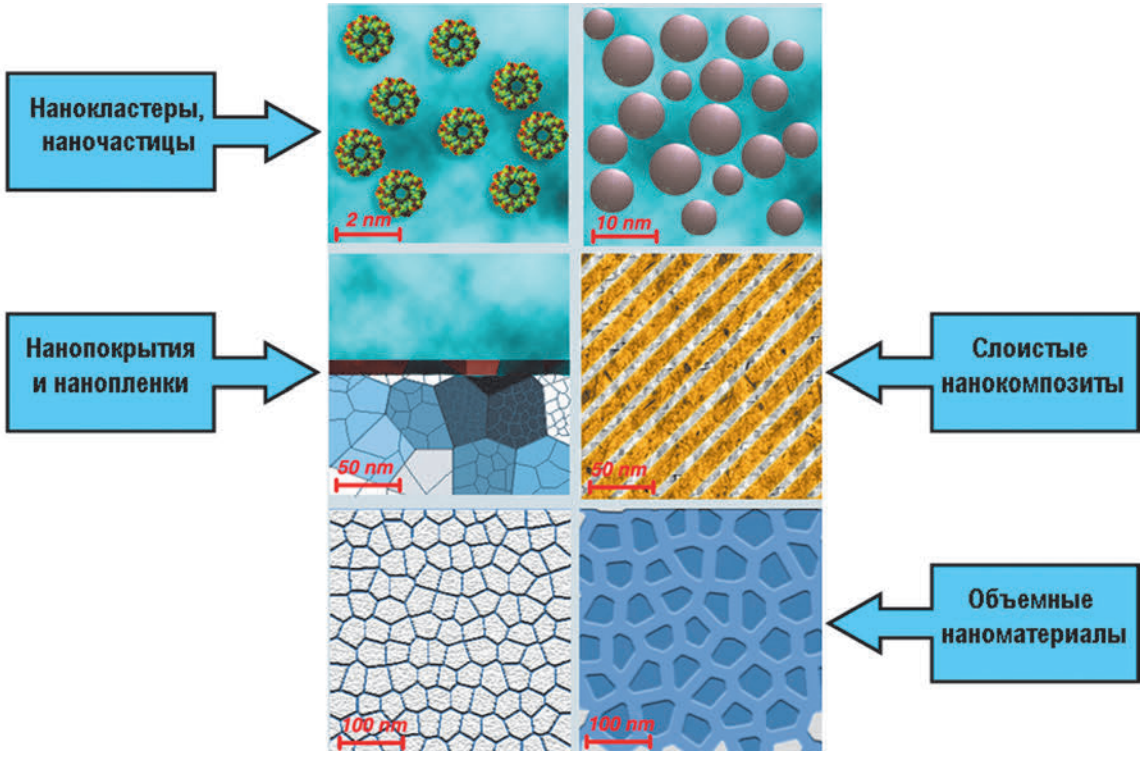


РИСУНОК 1 | Классификация наноструктурных порошковых и объемных материалов [2]

ями не только по исследованию и контролю, но и производству новых материалов и различных устройств. Наряду с наиболее «старыми» классическими методами изучения тонких фольг «на просвет» по светло- и темнопольным изображениям и картинам обычной микродифракции электронов, методами сканирующей микроскопии «на просвет или отражение», развиваются и в комплексе широко применяются методы *in situ* высокого разрешения, вплоть до наблюдения расположения отдельных атомов, зондовой и сканирующей техники, в том числе двух пучков (электронов и ионов), высоколокального рентгеноспектрального анализа (энергодисперсионного и волнового) с картированием распределения химических элементов, спектроскопией характеристических потерь энергии электронов с картированием регистрируемых сигналов и целый ряд других вплоть до техники пробоподготовки *in situ* в приборе. Использование различных микроаналитических методов просвечивающей и растровой микроскопии при исследовательской работе на разнообразных и дорогостоящих приборах последнего поколения особо требует специальной высокопрофессиональной междисциплинарной подготовки операторов-исследователей и, в частности, понимания физико-технических принципов устройства и функционирования микроскопов, научно обоснованной интерпретации получаемых результатов с учетом специфики объектов исследования и возможных погрешностей. Вначале кратко изложим основные принципы и классификацию нанофазных и наноструктурных материалов, исследование которых просто невозможно без использования методов электронной микроскопии.

ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разработка инновационных конструкционных и функциональных материалов нового поколения и новых прорывных технологий их создания и применения и прежде всего нанокристаллических, нанофазных и нанокомпозитных материалов с заданными механическими, физическими, химическими и другими, в том числе эксплуатационными характеристиками, является одной из важнейших приоритетных проблем современной мировой материаловедческой науки и технологии. Как известно, эти материалы чрезвычайно перспективны как в научном, так и в практическом отношениях, обладая весьма необычными и подчас уникальными, важными для практики характеристиками [1–5].

Особое внимание ученых, занимающихся разработкой и изучением новых материалов, вызывают наноструктурные (НС) материалы и технологии их получения. Среди них к нанокристаллическим (НК) материалам относят, согласно принятой терминологии, нанокластеры, нанопорошки и массивные (или объемные) поликристаллические материалы со средним размером кристаллитов или зерен менее 100 нм хотя бы в одном из трех измерений. Непосредственно примыкают к ним субмикрокристаллические (СМК) или ультрамелкодисперсные (УМД) материалы, размеры зерен в которых не превышает 1 мкм (1000 нм). Их характерной особенностью является малый размер кристаллитов-зерен и, следовательно, большая протяженность поверхностей раздела (границ зерен). Двух- и многофазные наноструктурные материалы иногда называют нанофазными (НФ) или нанокомпозитными (*рис. 1*). Еще одной модификацией являются материалы с градиентными структурными состояниями (с хаотическим или пространственно направленным, текстурованным распределением по морфологии и кристаллографической, магнитной, электрической ориентации структурных и фазовых нано- и субмикрокристаллических доменов или других элементов разного типа: дислокаций, их скоплений, дефектов укладки, границ и субграниц и т.п.). Многие из таких материалов обладают уникальной структурой и свойствами. Все рассмотренные материалы представляют несомненный прак-

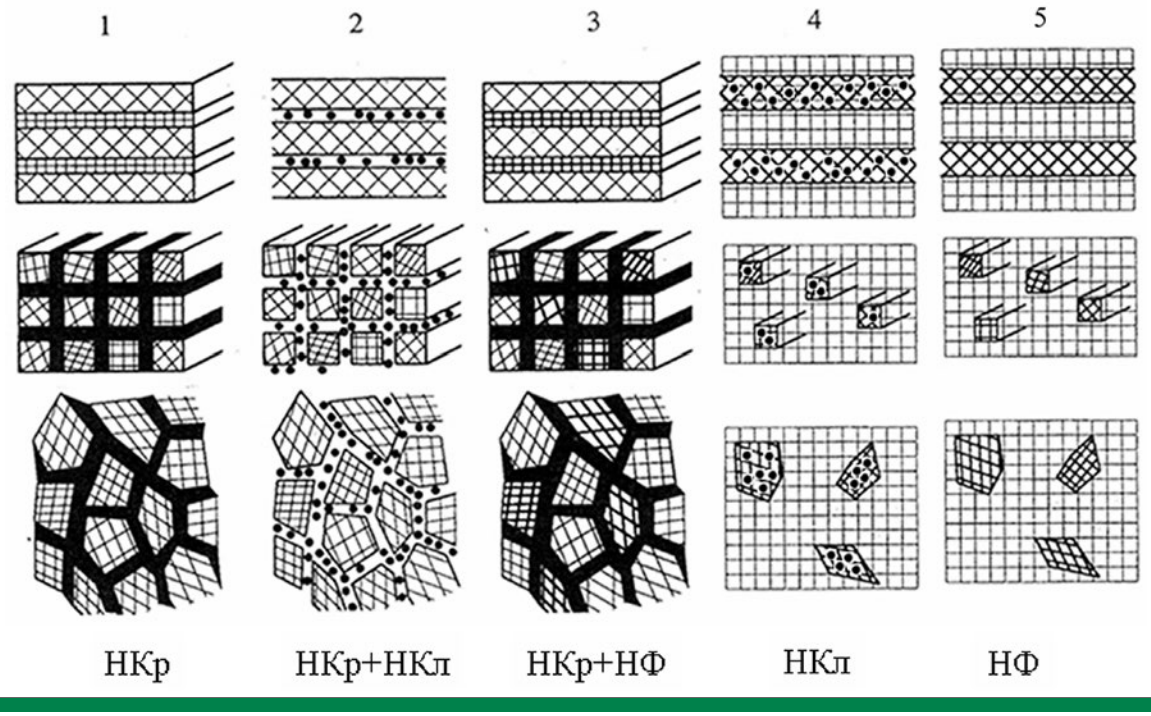


РИСУНОК 2 | Классификация объемных наноструктурных и нанофазных материалов: 1 – металлы, 2 – нанокристаллические с кластерным расслоением, 3 – нанокристаллические с нанофазным расслоением, 4 – нанокластерные, 5 – нанофазные;
по способу получения: верхний ряд – послойное распределение, средний ряд – столбчатое распределение, нижний ряд – объемное равноосное распределение (по Г. Гляйтеру [1])

тический интерес для различных наукоемких технических направлений (электроники и электротехники, машиностроения, энергетики и транспорта, аэрокосмической техники, медицины и ряда других). Технические требования к ним, обусловленные развитием новых производств, непрерывно возрастают и нуждаются в том числе в научно-методическом и метрологическом обеспечении.

Методы получения наноструктурных (СМК и НК) материалов могут быть дифференцированы в соответствии с реализованными в них подходами и технологическими приемами и, как следствие, методами диагностики на четыре основных вида:

– получение исходных нанокластеров или нанопорошков и при необходимости их последующие консолидация или компактирование в вакууме или на воздухе, в жидкости или в твердом состоянии, с использованием разных технологий прессования (статического, динамического, импульсного) и спекания, в том числе жидкофазного спекания массивных заготовок или изделий;

– сверхбыстрое неравновесное затвердевание расплава с образованием субмикро- и нанокристаллических наноструктурных или аморфных материалов, в последнем случае нанокристаллизация может быть осуществлена соответствующим отжигом;

– интенсивная многократная пластическая деформация массивных заготовок, сочетанная с последующей прецизионной термической или термомеханической обработкой;

– создание покрытий, слоев, мультислоев или ламинатов поверхностным плавлением, наплавлением, облучением, распылением, осаждением из газовой или жидкой фаз, механотермической обработкой и т.п. (*рис. 1*).

В многочисленных исследованиях показано, что основными структурными элементами объемных наноматериалов являются зерна малого размера, большая протяженность их неравновесных границ, высокая дефектность, наличие сегрегаций (кластеров) или избыточных (гомогенных или гетерогенных) нанофаз различной морфологии (*рис. 2, позиции 1, 2, 3*). Кроме того, как уже отмечалось, к таким материалам могут быть отнесены и нанофазные материалы, наномерным масштабом в которых обладают избыточные фазы (с*м. рис. 2, позиция 4, 5*). Важно, что материалам с нанокристаллической зеренной структурой присуще привлекательное поведение не только структурно-чувствительных свойств, как для конструкционных материалов, но и ряда функциональных, обычно слабо структурно-чувствительных свойств (упругих модулей, внутреннего трения, температуры Дебая и Кюри, электрических и магнитных характеристик, низкотемпературной зернограничной диффузии, химической растворимости, коррозии, биоактивности). Эти «аномалии» обусловлены не только малым, далеким от равновесного размером зерен, но и в значительной степени специфической дефектной структурой, связанной в основном с неравновесным состоянием зеренных границ очень большой протяженности.

В этой связи развиваются, начиная от работ Гляйтера [1], особые структурные модели поверхности наночастиц или зерен и их границ в наноструктурных материалах [2–5]. Пожалуй, главным в них является представление о неравновесных границах кристаллитов и зерен с предельно высокой плотностью внесенных дефектов, высокой избыточной энергией и дальнодействующими упругими напряжениями. Модель, особенно для механически синтезированных объемных наноструктурных материалов, предусматривает наличие в границах практически всех видов дефектов: вакансий, примесных атомов, их комплексов, сидячих и скользящих зернограничных дислокаций и стыковых дисклинаций в тройных и четверных стыках зерен и, наконец, избыточных фаз. В известном смысле в наноструктурных материалах возможно выделить относительно слабо искаженные центральные

части нанозерен и сильно искаженные зоны вдоль границ (поверхностей кристаллитов или зерен) шириной в несколько нанометров, что рядом авторов условно обозначается как разделение на две «фазы»: внутризеренную и зернограничную (см. *рис. 2, позиция 1*). Их количественное соотношение становится немалым, очевидно, при наномерном масштабе зерен (менее 100 нм). Если же их размер уменьшается еще на порядок (до 10–20 нм), сильные дисторсии и дилатации кристаллической решетки действительно охватывают все кристаллы, и такой материал явно приобретает особое «псевдоаморфное» строение [1–5].

Поведение физико-механических свойств является безусловно важной характеристикой наноструктурных материалов. Систематизируя известные данные, можно твердо заключить, что исследованные при разных схемах механических испытаний (растяжение, сжатие, изгиб, кручение, наноиндентирование) наноструктурные металлы, их сплавы, соединения и композиты демонстрируют значительно более высокие (в разы) значения прочностных свойств. Однако в ряде случаев они имеют заметно менее выраженное деформационное упрочнение на стадии пластической деформации при испытаниях и, как следствие, меньший прирост упрочнения, меньшую пластичность и большую хрупкость. Данные обстоятельства, как и нарушения выполнения соотношения Холла–Петча, обусловлены, очевидно, «включением» в наноструктурных материалах новых механизмов деформации на основе зернограничного некристаллографического сдвига или ротационного проскальзывания, уже при относительно низких или даже при любых температурах конкурирующих с действием стандартного кристаллографического дислокационного скольжения и двойникования или их сменяющих и игнорирующих.

Особую роль состояния границ нанозерен в объемных наноматериалах подтверждают, во-первых, эксперименты с кратковременными низкотемпературными отжигами, в результате которых средний размер нанозерен практически не растет, но происходит некоторый возврат дефектной структуры и повышение ее совершенства и прежде всего на границах зерен. После таких тепловых обработок механическое деформационное поведение наноструктурных материалов радикально изменяется: кривые $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ приобретают вполне нормальный вид, фиксируя высокий предел текучести, стадию заметного деформационного упрочнения и существенно большее относительное удлинение и сужение [2–4].

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Кратко рассмотрим основные принципы электронной микроскопии. Как уже отмечалось, появление просвечивающего (трансмиссионного) электронного микроскопа (ПЭМ) в 30-х годах XX века стало возможным благодаря открытиям явлений дифракции электронов и их фокусирующего действия электростатическими и электромагнитными линзами. В основе методов ПЭМ лежит дифракция упруго рассеянных электронов с энергией, как правило, 100–400 кэВ [6–10]. Если источником электронов в пушке микроскопа является нагретая вольфрамовая нить, то она создает распространяющийся в вакуумированной колонне пучок электронов с плотностью тока до $5 \cdot 10^4$ А/м^2. Катод с кристаллом гексаборида лантана (LaB_6) позволяет повысить плотность тока до 10^6 А/м^2, а пушка с полевой эмиссией электронов (field emission gun) обеспечивает плотность тока до 10^{10} А/м^2 и яркость на три порядка выше.

Пучок высокоэнергетических электронов в ПЭМ фокусируется электромагнитными линзами системы конденсора за счет регулировки тока линз. Гониометрический держатель объекта представляет собой устройство, обеспечивающее фиксацию, контролируемые наклоны на большие углы и перемещение образца по разным траекториям. Электронно-микроскопическое изображение в основном упруго рассеянными электронами на просвет структуры образца или его дифракционная картина от локального объема (selected area diffraction, SAD) формируются системой объективных электромагнитных линз путем регулировки их токов. Затем они последовательно увеличиваются ниже расположенной системой промежуточных и проекционной электромагнитных линз. Суммарное увеличение есть произведение увеличений этих линз. Визуализируются конечное изображение или микродифракционная картина (включая диффузное рассеяние электронов) на флуоресцентном экране или на экране монитора при использовании фото- и видеокамер. Их регистрация осуществляется на фотопленку или в цифровом формате. Малая длина свободного пробега электронов в воздухе диктует жесткие требования к вакууму в колонне микроскопа. Обычно это 10^{-6} торр (мм ртутного столба) для вольфрамового катода, при самых высоких разрешениях необходим вакуум – 10^{-7}–10^{-10} торр (для катода LaB_6 и эмиссионнополевых пушек соответственно). При этом всегда применяется также антиконтаминационое криогенное охлаждение.

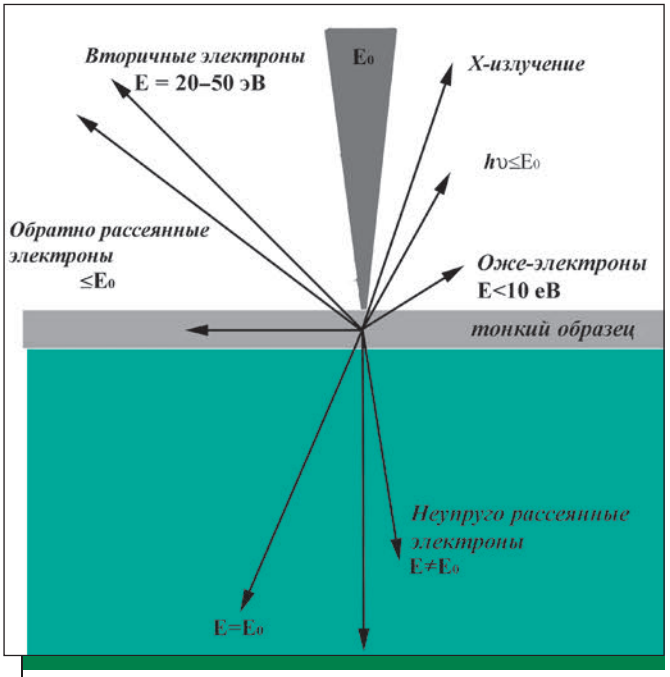


РИСУНОК 3 | Схема взаимодействия электронов с веществом [5]

В растровом (или сканирующем) электронном микроскопе при съемке на отражение (РЭМ) наряду с конденсорными линзами имеется дополнительная электромагнитная управляющая система, сводящая в узкий зонд и обеспечивающая сканирование электронного пучка по поверхности массивного образца. Управляющая сканирующая линза в РЭМ выполняет функцию, аналогичную объективной линзе в ПЭМ, и поэтому она определяет окончательное латеральное разрешение микроскопа. Но изображение в РЭМ создается обратно упруго рассеянными электронами или вторичными электронами, появляющимися при взаимодействии первичных электронов с образцом. Энергия последних в РЭМ значительно ниже, чем в ПЭМ, и равна 5–30 кэВ, хотя иногда ее для повышения разрешающей способности снижают и до 200 эВ.

Важная особенность электронной микроскопии обусловлена наличием широкого диапазона регистрируемых и анализи-

ТАБЛИЦА 1 | Возможности электронной микроскопии и подготовки образцов

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	Пробоподготовка
Амплитудный контраст в режиме светлого поля	Изображение в обратно рассеянных электронах	Механические методы (в том числе сколом в микротоме)
Амплитудный контраст в режиме темных полей	Изображение во вторичных электронах	Химические методы
Фазовый контраст высокого разрешения	Изображение в характеристическом излучении	Электролитические методы
Контраст в режиме сканирования	Фрактография изломов и рельефа	Методы утонения ионным пучком
Микродифракция электронов	Исследование текстуры и микроструктуры	Методы реплик
Высоколокальный элементный анализ	Локальный элементный анализ	Напыление
In situ ПЭМ при нагреве, охлаждении, деформации, облучении	*In situ* РЭМ при нагреве, охлаждении и деформации	Радиационное воздействие пучками
Спектроскопия потерь энергии электронов и картирование	Двухпучковая сканирующая микроскопия (изображение во вторичных ионах)	Микрообработка и резка ионным пучком

руемых сигналов, которые появляются при взаимодействии пучка электронов с образцом (*рис. 3*). Они включают в себя: тормозное и характеристическое рентгеновское излучение, возникающее вследствие выбивания электронов внутренних глубоких уровней атомов; катодолюминесценцию в диапазоне частот видимого света, связанную с возбуждением электронов валентной зоны и зоны проводимости; инициированный электрический ток в образце; упруго отраженные электроны и т.д. Наиболее часто для получения сканируемого изображения, как уже отмечалось, применяют сигнал низкоэнергетичных вторичных электронов, выбиваемых из образца первичным пучком – зондом. В РЭМ их собирают и усиливают, чтобы затем построить изображение, разрешение которого ограничено лишь диаметром зонда первичного пучка. Кроме того, регистрация характеристического рентгеновского излучения обеспечивает локальный элементный анализ в режимах волнового (ВС) и энергодисперсионного спектрометров (ЭДС), а также картирование локальных распределений химических элементов по поверхности сканирования и их количественный анализ. Недостатком является малая вероятность возбуждения излучения легкими ($z \leqslant 5$) атомами. Решением является анализ спектра энергетических потерь неупруго рассеянных электронов (EELS). В *табл. 1* сведены основные методы и методики электронно-микроскопических исследований.

Основное различие принципов работы электронных микроскопов в режимах просвечивающем и растровом связано со сбором данных и природой формирующегося изображения. Как и в оптическом металлографическом микроскопе, в просвечивающем электронном микроскопе информацию собирают непрерывно и одновременно со всей изучаемой параллельным пучком электронов области, а изображение фокусируют и увеличивают при помощи линз. В РЭМ и СПЭМ (ПЭМ, модифицированном системой сканирования) в режиме сканирования информация собирается последовательно по времени и дискретно для каждой «точки» по мере последовательного движения узкого первичного пучка – зонда. На это требуется время, необходимое для получения статистически значимого сигнала от каждой точки. Основное различие заключается в отличии дифракционного изображения, формируемого одновременно всей областью, ограниченной полем объективной диафрагмы, и сканируемого изображения, создаваемого последовательно «точка за точкой». (В данном случае под точкой понимается сигнал зонда от информационного объема вблизи поверхности объекта.)

Возможность явлений дифракции и интерференции электронного пучка обусловлена дуализмом электронов, обладающих свойствами частиц и волн, в соответствии с соотношением де Бройля ($\lambda = h/mV$). Релятивистская длина волны λ электрона в ПЭМ зависит от ускоряющего напряжения, так, при 200 кВ она равна 0.0025 нм, что в 100 раз меньше характерных межатомных расстояний. При типичном для РЭМ ускоряющем напряжении в 10 кВ длина волны λ равна 0.012 нм, что также намного меньше межатомных расстояний. Следует подчеркнуть, что в магнитном поле электромагнитных линз электронного микроскопа электронные пучки, двигаясь по траекториям, близким к спиралям, собираются во вращающемся фокусе. Изображение, получаемое фокусировкой электронов, вращается относительно оптической оси электромагнитной линзы при изменении тока линзы, определяющего ее увеличение.

Критерий Рэлея для точечного источника определяет дифракционный предел разрешения $\delta = 0.61\lambda/\alpha < 30\lambda$, с учетом расхождения пучка в ПЭМ менее 1°. Латеральное разрешение ПЭМ, например, равно 75–50 пм (0.075–0.050 нм) при высоких ускоряющих напряжениях (300–400 кВ). Конечно, ухудшают разрешение сферическая и хроматическая аберрация и астигматизм, борьба с которыми разработчиков самых новых микроскопов определила успех в повышении разрешающей способности до значений размеров, вплотную приблизившихся к предельному. (Латеральное разрешение в современных РЭМ уже меньше 1 нм.) Глубина резкости в плоскости объекта $d \approx \delta/\alpha$ (α– угловая апертура). Поэтому обе поверхности фольги в ПЭМ будут в фокусе, если даже толщина пленки превышает 150–200 нм. Глубина резкости в плоскости изображения оценивается по формуле $D = M^2d$, и даже при степени увеличения $M = 10000$ она имеет порядок метров, поэтому регистрирующие системы обычно располагаются существенно ниже флуоресцирующего экрана. Таким образом, первичное изображение, которое в ПЭМ создает объективная линза, а другие линзы его увеличивают, является плоской проекцией трехмерного (3D) объема.

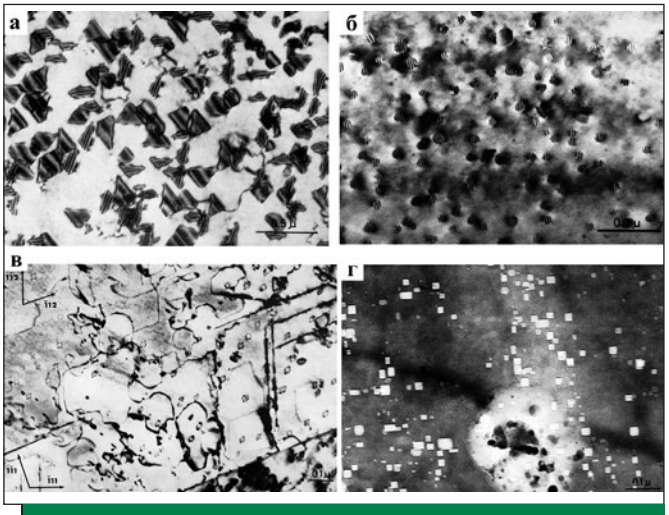


РИСУНОК 4 | ПЭМ-изображения радиационных дефектов при облучении в высоковольтном (1 МэВ): а) петли в меди; б) петли в германии; в) дислокации в нержавеющей стали; г) нанопоры в никеле

Контраст изображения в ПЭМ определяется главным образом упругим рассеянием электронов. По технике исполнения и природе различают: амплитудный дифракционный контраст (светлопольный, когда он формируется первичным пучком, выделенным диафрагмой; темнопольный, формируемый одним дифрагированным пучком) и фазовый контраст (формируемый несколькими дифрагировавшими пучками и обеспечивающий высокое, вплоть до атомного, разрешение). Принципиальное значение в электронной микроскопии имеет качественная подготовка образцов для исследования. В зависимости от вида образцов применяют различные методы механической обработки, электрохимического и ионного травления, напыления покрытий, реплик (см. *табл. 1*).

Именно с успехами и широким применением современной электронной микроскопии связаны основные достижения в понимании природы реальных дефектов, особенностей тонкого внутреннего структурного строения, фазового состава, фазовых и структурных превращений в разных материалах. Электронно-микроскопические исследования, и в том числе эксперименты *in situ*, по изучению структурных и фазовых превращений при нагреве, охлаждении, облучении и деформации, являются мощным и пока незаменимым практически единственным прямым и комплексным методом изучения закономерностей формирования и эволюции дефектов, изменений тонкой структуры при фазовых и структурных превращениях и прежде всего их самых ранних стадий. Безусловно, такие исследования были проведены в огромном количестве и проводятся на самых различных материалах. Они позволяют анализировать возможные механизмы образования дефектов точечных (вакансий, межзеренных атомов, атомов внедрения и замещения) и линейных (дислокаций), дефектов упаковки, двойников, кристаллов мартенсита и выделяющих фаз, тонкие особенности их нано- и микроструктуры и морфологии, локальные ориентационные соотношения, специфические закономерности структурных и фазовых превращений (бездиффузионных мартенситных превращений, диффузионно-контролируемых процессов старения и атомного упорядочения, полигонизации и рекристаллизации, аморфизации и расстекловывания). Далее рассмотрим некоторые ключевые примеры исследований реальной структуры различных материалов и характерные виды возможных дефектов в них [11–16].

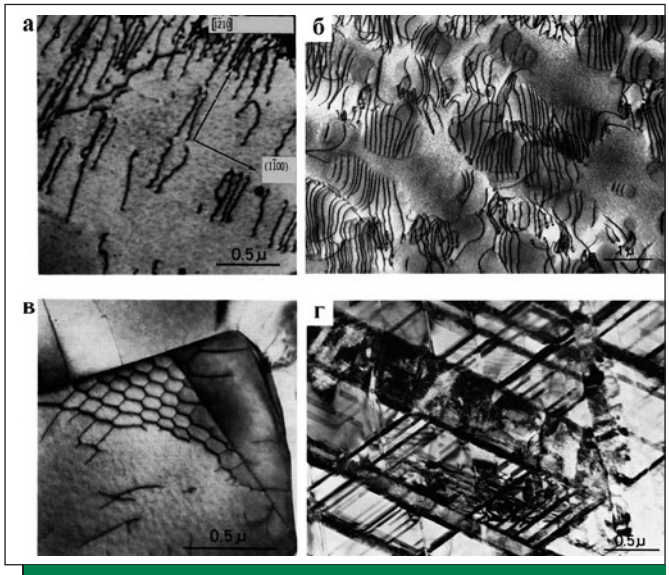


РИСУНОК 5 | ПЭМ-изображения планарных скоплений дислокаций в титане (а), их скоплений на межфазных γ/γ' границах в никелевом суперсплаве (б); полигональных дислокационных стенок наклонной субграницы в титановом сплаве (в); механических двойников в стали (г)

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ

Точечные дефекты (одиночные вакансии решетки или даже примесные атомы) при помощи ПЭМ прямо обнаружить не удается, однако кластеры таких дефектов идентифицируются. На электронно-микроскопических изображениях обнаруживаются дефекты трех типов: радиационные дефекты, обусловленные смещением атомов в результате внедрения в решетку высокоэнергетической частицы, вакансионные петли или поры, появившиеся путем консолидации вакансий. Слияние точечных вакансий может привести к появлению плоских дислокационных петель различного типа, часто сопровождаемых контрастом типа полос смещения или муара (*рис. 4*). Если энергия повреждения очень высока, наряду с нанопетлями могут появиться более протяженные одиночные дислокации (см. *рис. 4в*). Наконец, как уже отмечалось, слияние большой концентрации радиационно-индуцированных вакансий происхождения может привести к образованию нанопор (*рис. 4г*). Во всех демонстрируемых примерах радиационные дефекты возникли в образцах при их длительном облучении электронами сверхвысокой (1 МэВ) энергии. При обычных энергиях электронов (100–300 кэВ), как правило, в обычных металлических материалах радиационные дефекты не возникают в отличие от органических материалов, менее радиационно стойких.

ДИСЛОКАЦИИ И ДВОЙНИКИ

ПЭМ является уникальным методом идентификации основных структурных дефектов: дислокаций, дефектов упаковки и двойников. Она впервые позволила не только выявить данные дефекты, но и определить их количественные структурные параметры (тип, вектор Бюргерса, наличие, вид и протяженность расщепления, плоскости залегания, линию дислокации, плотность и т.п.) и морфологические особенности (*рис. 5*). Их разрешение определяется в основном формированием амплитудного контраста и является наилучшим при использовании метода слабого пучка. Используются методы погасания контраста и следового анализа при совместном изучении электронно-микроскопических изображений в светлом и темном полях и микродифракции, при накло-

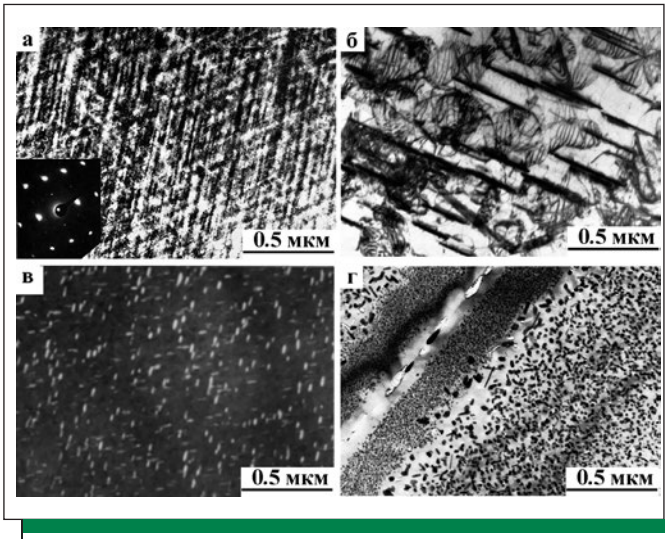


РИСУНОК 6 | ПЭМ-изображения структурно-морфологических особенностей выделения избыточных фаз в металлических сплавах: а) Cu – 2 % Be; б) Al – 4 % Cu; в) Ti – 51 % Ni; г) Al–Zn–Mg–Cu

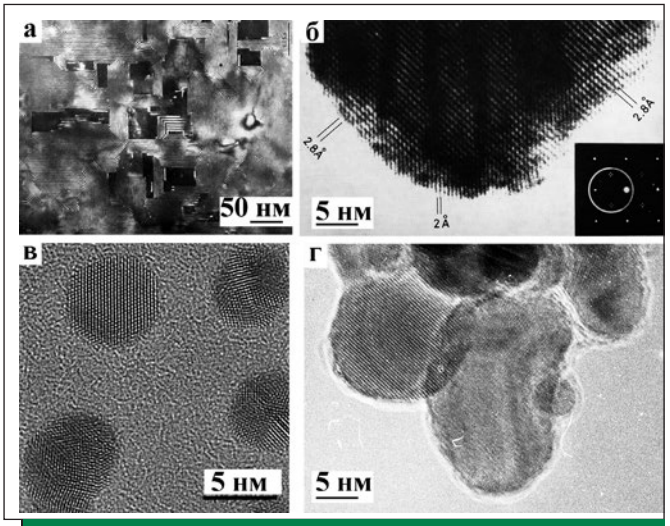


РИСУНОК 7 | ПЭМ-изображения методом прямого разрешения антифазных доменных границ в AuCuII (а) и атомно-кристаллической решетки в порошке AuCuII (б), в наночастицах золота (в) и карбиде Fe-Ni-C (г)

нах образца в гониометре. Другим наиболее прямым методом визуализации данных дефектов, особенно двойников, является фазовый контраст прямого атомного разрешения.

ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗБЫТОЧНЫХ ФАЗ И АТОМНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ

ПЭМ и РЭМ стали также фактически единственными методами структурной и фазовой идентификации высокодисперсных выделений фаз в неоднофазных материалах, доменной структуры в атомно упорядоченных сплавах и магнитной доменной структуры, при использовании лоренцевой ПЭМ. Они позволяют визуализировать частицы (или домены) фаз, определить размерно-ориентационные соотношения их с окружающей матрицей, механизмы их образования (гомогенный или гетерогенный), тип межфазных или междоменных границ (когерентных или дислокационных), идентифицировать их структурно-морфологические и текстурные характеристики, локальный химический и фазовый состав (*рис. 6, 7*). При этом используются при изучении амплитудного контраста методы его погасания, следового и количественного анализа при совместном рассмотрении электронно-микроскопических изображений в светлом и темном полях и микродифракции, а также при наклонах образца в гониометре. Прямым методом определения характера сопряжения частиц и типа сверхструктуры является фазовый контраст атомного разрешения, хотя и весьма трудоемкий и требующий специальных приборов.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Просвечивающая и растровая электронная микроскопия и микроанализ играют важную роль и в исследовании природы тонких структурно-морфологических и фазовых особенностей широко распространенных мартенситных превращений. Она позволяет идентифицировать форму мартенситных кристаллов, характер их сопряжения, ориентационно-морфологическую иерархию на микроструктурном уровне, определить размерно-ориентационные соотношения кристаллов мартенсита с окружающей аустенитной матрицей и друг с другом, вскрыть механизмы их образования (гомогенный или гетерогенный), установить тип межфазной границы (когерентной или дислокационной), наличие внутренних дефектов, а при наличии особенностей, химический и фазовый состав (*рис. 8*). При формировании амплитудного контраста используются те же методы погасания контраста, следового и количественного анализа при наблюдении электронно-микроскопических изображений в светлом и темном полях и микродифракции, а также наклоны образца в гониометре. Наиболее прямым методом анализа тонких особенностей структуры является фазовый контраст атомного разрешения.

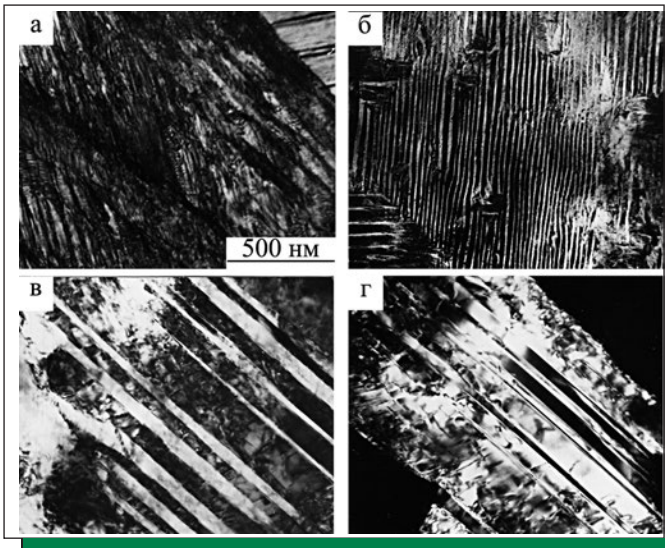


РИСУНОК 8 | Структурно-морфологические особенности мартенсита в никелиде титана: а) реечный тип; б) тонко-пластинчатый пакетный; в) пакетный внутренне двойникованный в светлом поле; г) пакетный внутренне двойникованный в темном поле

ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ (ПРЕДМАРТЕНСИТНЫЕ) СОСТОЯНИЯ

Только электронно-микроскопические и электронно-дифракционные исследования, в том числе эксперименты *in situ*, являясь локальными методами высокого разрешения, позволяют уточнить микроскопические аспекты структуры предпереходных (предмартенситных) состояний в сплавах [12–14]. Электронно-микроскопически в метастабильных сплавах наблюдается характерный и закономерно прогрессирующий и погасающий дифракционный контраст типа «соль-перец»

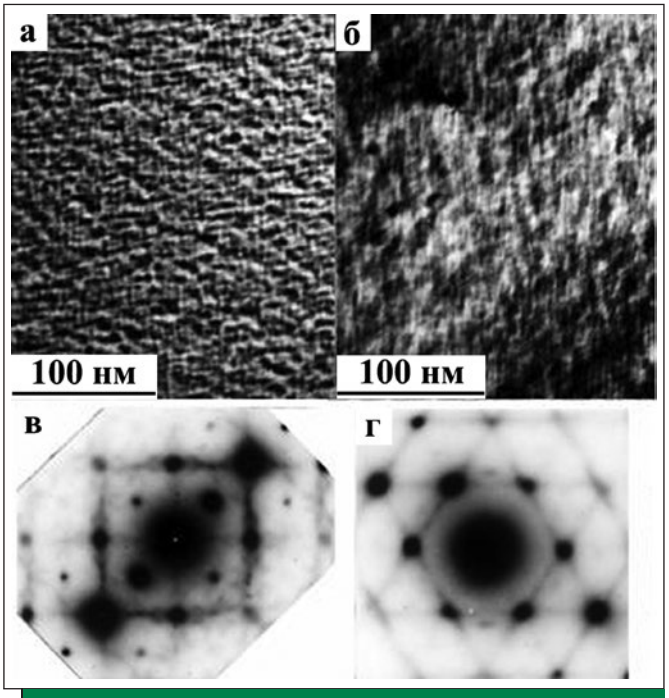


РИСУНОК 9 | Типичные твидовый контраст (а, б) и диффузное рассеяние электронов на микроэлектронограммах (в, г) никелида титана: светлое поле (а), темное поле (б)

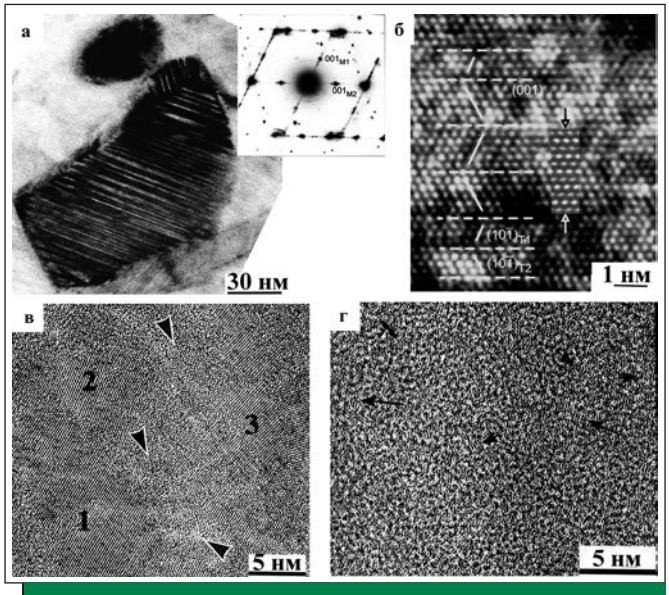


РИСУНОК 10 | ПЭМ-изображение никелида титана в нанокристаллическом или аморфном состояниях: обычное изображение нанозерен (а), прямое разрешение двойникованного мартенсита (б) в нанозерне, частично (в) или полностью аморфного (г) состояний

или твида деформационного происхождения (см. *рис. 9а*). На темнопольных изображениях, полученных в диффузных тяжах по <110>* и <112>*, и особенно в сателлитах «светятся» локальные области, размер которых вблизи M_s может достигать 10–30 нм (*рис. 9б*). По сравнению с твидовым контрастом на светлопольных изображениях они сгруппированы менее правильно. Обращает на себя внимание ряд обстоятельств. На электронограммах (*рис. 9в, г*) обнаруживается сложная картина диффузного рассеяния электронов, реконструкция которого (например, для никелида титана) в обратном пространстве показала наличие плоских диффузных слоев по {111}*, проходящих через брэгговские рефлексы, исключая центральные плоскости (проходящие через начало обратной решетки 000). Распределение интенсивности рассеяния в этих слоях неоднородно и закономерно изменяется в зависимости от положения в пространстве обратной решетки. Рассеяние более интенсивно вблизи рефлексов (узлов обратной решетки), чем между ними. Рассеяние отсутствует (за исключением случаев двойной дифракции), когда вектор обратной решетки **g** направлен параллельно плоскости {111}* (когда вектор **g** лежит в центральных плоскостях {111}*, проходящих через начало обратной решетки). Наиболее интенсивные диффузные тяжи располагаются вдоль <110>* и <112>*. Особенностью рассеяния при увеличении угла дифракции является то, что по сравнению с брэгговскими рефлексами оно остается достаточно интенсивным. Такое рассеяние имеет место при температурах на 100–150 градусов выше температуры прямого мартенситного перехода M_s. При изменении температуры или концентрации легирующих элементов по мере приближения к температуре M_s интенсивность тяжей по <110>* и <112>* начинает нарастать, и, кроме того, на них усиливаются экстра-рефлексы (или сателлиты) в положениях, близких $\pm1/3\langle110\rangle^*$ и $\pm1/3\langle112\rangle^*$, или эффекты типа $\approx1/2\langle110\rangle^*$ и $\approx1/2\langle112\rangle^*$.

В целом сателлиты типа «1/3» и «1/2» находятся вблизи положений некоторых брэгговских рефлексов будущих мартенситных фаз. Их появление предшествует ожидаемой мартенситной фазе. «Сателлитная» стадия может быть выделена как самостоятельное состояние, сменяющее БПС и характеризуемое промежуточными структурами двух типов ПСС-1 и ПСС-2. Поскольку существуют все кристаллографически эквивалентные варианты ПСС-нанодоменов (ориентационных и антифазных), расположенных по объему B2-матрицы достаточно произвольно, структура сплавов в среднем сохраняет кубическую симметрию. Но появление порядка в перетасовочных преимущественно плоскостных смещениях, локализованных в нанодоменах, следует рассматривать как своеобразное структурное превращение – внутрифазовый переход. Его аналогом являются ранние стадии распада пересыщенных твердых растворов или атомного упорядочения при относительно низких температурах, когда зародыши новой фазы еще не идентичны конечной фазе по своей атомно-кристаллической структуре.

В физическом и кристаллогеометрическом смысле ПСС-домены являются структурными зародышами и играют роль возможных центров зарождения кристаллов мартенсита. Так, при синхронизации трех поперечных волн статических смещений атомов, описывающих структуру доменов ПСС-1, $1/3\langle110\rangle_k\langle1\bar{1}0\rangle_e$ образуются структуры, которые с учетом атомного упорядочения описываются в гексагональных координатах периодами, близкими элементарной ячейке R-мартенсита в TiNi. Сочетание соответствующей однородной дисторсии с одной модой периодических перетасовочных смещений типа удвоения $1/2\langle110\rangle_k\langle1\bar{1}0\rangle_e$, формирующих структуру доменов ПСС-2, обеспечивает перестройку B2→B19. С учетом кристаллографических данных модель перетасовочных атомных смещений для описания B2→B19' перестройки сложнее: она должна предполагать суперпозицию двух мягких поперечных мод типа удвоения $(01\bar{1})[011]$ и (011)[100], характерных для ПСС-2, а также наличие развитой субструктуры ПСС-1.

НАНОСТРУКТУРНЫЕ СПЛАВЫ С ЭФФЕКТАМИ ПАМЯТИ ФОРМЫ, ТЕРМИЧЕСКИ- И МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМИ

Наши исследования [15, 16] впервые показали, что интенсивная пластическая деформация кручением под высо-

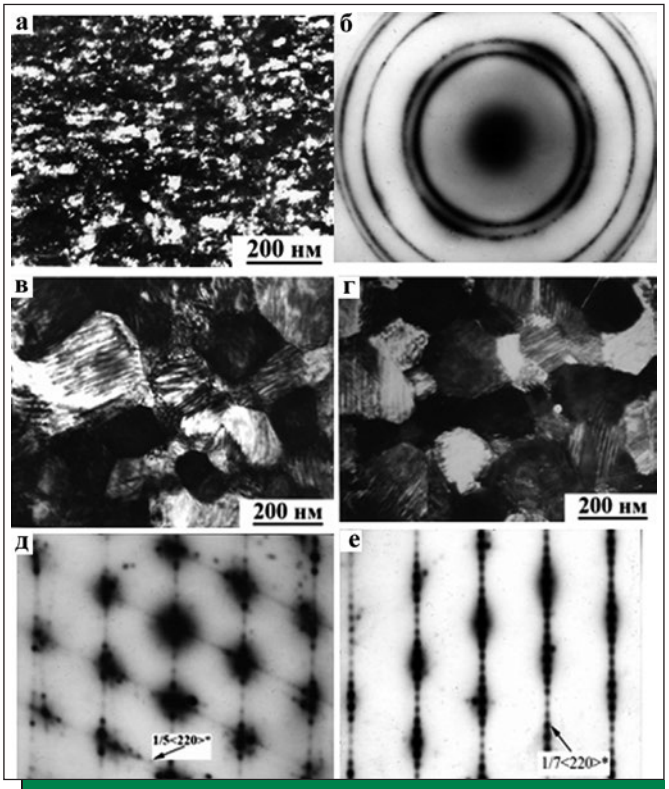


РИСУНОК 11 | ПЭМ-изображения нанозерен (а) и соответствующей кольцевой микроэлектронограммы (б), тонкодвойникованного наномартенсита 5М (в, д) и 7М (г, е) и их электронограмм в сплавах Гейслера $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ с магнитоуправляемой памятью формы

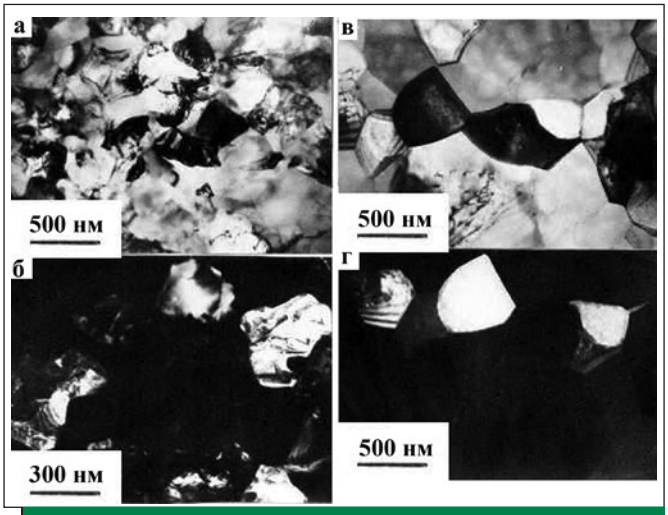


РИСУНОК 12 | Типичные светло- (а, в) и темнопольные (б, г) ПЭМ-изображения наноструктурного никелида титана, полученного методом равноканального углового прессования

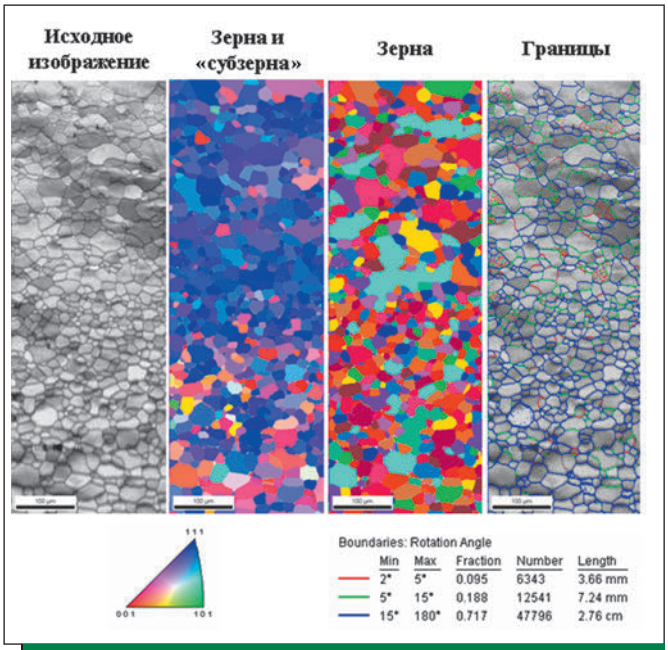


РИСУНОК 13 | Картины морфологии зеренной структуры в зависимости от их разориентации, полученные методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) при текстурных исследованиях

ким давлением (КВД) сплавов на основе никелида титана и никель-марганец-галлий с эффектами памяти формы (ЭПФ) уже на 1 оборот приводит к их сильной фрагментации. Электронно-микроскопически при этом наблюдается сильно измельченная полосовая субструктура с шириной полос деформации близкой 0.2–0.32 мкм, полосы которой содержат фрагменты субзерен и нанозерен со средним размером ~40–50 нм, а рефлексы на электронограммах распределены по кольцам, указывая на наличие высокоугловых разориентаций между фрагментами субструктуры деформационных полос. Деформация кручением на 5 и 10 оборотов приводит к практически полной аморфизации сплавов никелида титана и нанокристаллизации сплавов никель-марганец-галлий (*рис. 10, 11*). Электронографически при этом в первом случае наблюдаются типичные для аморфных материалов характерные диффузные эффекты, а электронно-микроскопически – типичный контраст типа «соль-перец», а во втором – типичные для наноструктур светло- и темнопольные электронно-микроскопические изображения и микродифракции с кольцевым распределением рефлексов после КВД.

Последующий отжиг обеспечивает контролируемый процесс роста нанозерен. ПЭМ *in situ* показала также, что исследованные наноструктурные сплавы испытывают последовательные мартенситные переходы. При этом обнаружено, что в нанозернах реализуется совершенно иной структурный механизм мартенситных превращений: по типу «монокристалл-монокристалл», без двойников и дефектов упаковки, а в более крупных субмикрокристаллических зернах – однопакетный мартенсит.

Использование техники интенсивной пластической деформации методом равноканального углового прессования (РКУП) позволяет получить объемные заготовки без изменения их поперечного сечения. Это обеспечивает возможность их многократного интенсивного деформирования для получения субмикро- и наноструктурного состояния. На *рис. 12* приведен пример наноструктурированного никелида титана после РКУП и отжига. Последующий отжиг 250 °С, 20 мин мало изменяет средний размер зерна, но четкость контраста извилистых неравновесных границ становится выше (*рис. 12 а, б*). Лишь после отжига при 450 °С, 20 мин размер зерен вдвое увеличился (*рис. 12 в, г*). Электронно-микроскопические исследования *in situ* показали также, что в исследованных сплавах TiNi после РКУП имеют место те же последовательности термоупругих мартенситных переходов B2↔R↔B19', но мартенситы R и B19' имеют однопакетную двойниковоподобную морфологию кристаллов в пределах нанозерна, которые в соседних зернах ориентированы под большими углами.

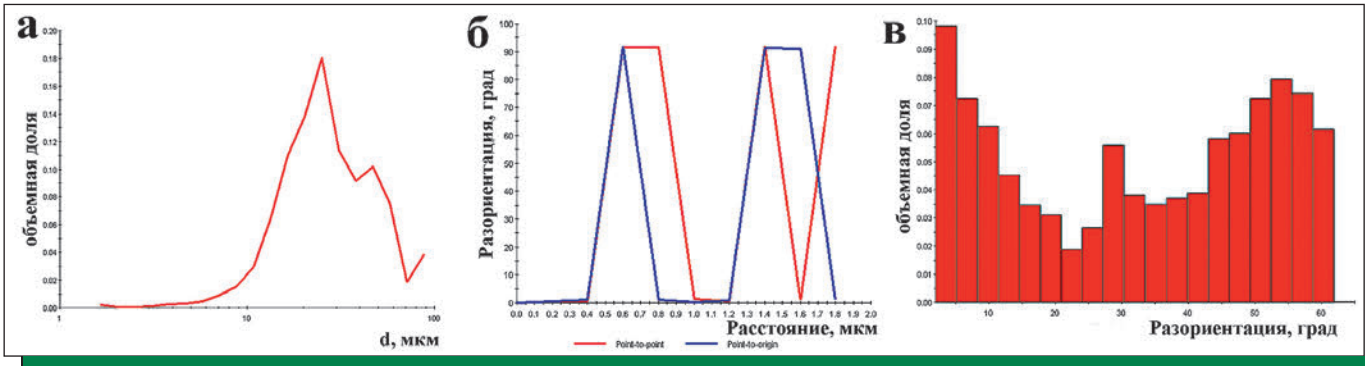


РИСУНОК 14 | Гистограммы распределения объемной доли в зависимости от размера зерна (а) и разориентации (в) и распределение кристаллитов по ориентациям (б)

ПРЯМОЕ АТОМНОЕ РАЗРЕШЕНИЕ

Типичные примеры электронно-микроскопических изображений структуры объемных сплавов и нанопорошков с прямым атомным разрешением за счет фазового контраста представлены на *рис. 7* совместно с микродифракцией. На *рис. 7 а* виден характерный полосчатый контраст от антифазных доменных границ в атомно-упорядоченном сплаве CuAu. Рядом приведены снимки с атомным разрешением «по точкам» отдельных наночастиц CuAu (*рис. 7 б*), золота (*рис. 7 в*) и карбидов FeNiC (*рис. 7 г*). На *рисунке 10* аналогичные результаты представлены для сплавов никелида титана.

СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

Ранее описанные возможности современных сканирующих электронных микроскопов при изучении структуры, фазовых, структурных и текстурных превращений иллюстрируют *рис. 13* и *14*. Колоссальные по информации и экспрессности результаты дает метод текстурных исследований по дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD), локализованных в линиях Кикучи. На *рис. 13* представлены изображения зерен и их границ «в цвете» по разориентациям на разную угловую величину (от 2° до 5° от 5° до 15°, от 15° до 180°), а на *рис. 14* эти данные сведены в виде графиков текстурных распределений по ориентации размера зерна и их объемной доли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В завершение отметим следующее. С появлением в 1945 г. в лаборатории фазовых превращений Института физики металлов УрО РАН настольного американского электронного микроскопа в практику микроструктурных исследований института и в целом на Урале прочно вошел метод просвечивающей электронной микроскопии, сначала на репликах, а затем с появлением в 1965 г. японского микроскопа JEM 150 и на тонких фольгах. Спустя еще 20 лет, в 1986 г. на базе Института физики металлов УрО РАН был создан Центр коллективного пользования «Электронная микроскопия» (ЦКПЭМ) УрО РАН. Это событие стало еще одним важным шагом на пути массового применения методов электронной микроскопии в ИФМ и других институтах УрО РАН. В настоящее время ЦКПЭМ УрО РАН оснащен уже пятью электронными микроскопами высшего класса, хорошо укомплектованными различными приставками. В их числе Tecnai G^2 30 Twin, CM-30 SuperTwin, JEM 200 CX, Quanta 200 с системой Pegasus (EDS+EBSD), Inspect F50. ЦКПЭМ представляет собой мощный центр нанодиагностики и комплексных электронно микроскопических исследований материалов в Уральском регионе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. // Nanostructured materials. Progress mater. Sci. 1989. V. 33. P. 223–315.
2. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос. 2000.
3. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск: Наука. 2001.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007.
5. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит. 2010.
6. Goldstein J.I. and Yakowitz H. (eds) Practical Scanning Electron Microscopy. Plenum. New York. 1975.
7. Spence J.C.H. Experimental High-Resolution Transmission Electron Microscope. Clarendon Press. Oxford. 1981.
8. Williams D.B., Carter C.B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Plenum. New York. 1996.
9. Buseck P., Cowley J. Eyring (eds) High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques. Oxford University Press. 1998.
10. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. Москва: Техносфера. 2004.
11. Гринберг Б.А., Пушин В.Г. Физика прочности и пластичности металлов и сплавов. Свердловск: изд. УРГУ. 1986.
12. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана: структура и свойства. М.: Наука. 1992.
13. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН. 1998.
14. Пушин В.Г., Прокошкин С.Д., Валиев Р.З. и др. Сплавы никелида титана с памятью формы. Ч. I. Структура, фазовые превращения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 2006.
15. Пушин В.Г., Валиев Р.З., Валиев Э.З., Коуров Н.И., Куранова Н.Н., Макаров В.В., Пушин А.В., Уксусников А.Н. // Фазовые и структурные превращения в сплаве с эффектом памяти формы $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$, подвергнутом кручению под высоким давлением.. ФММ. 2012. Т. 113. № 3. С. 271.
16. Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Korolev A.V., Kourov N.I., Kuntsevich T.E., Valiev E.Z., Yurchenko L.I. // Severe Plastic Deformation of Melt-Spun Shape Memory Ti_2NiCu and Ni_2MnGa Alloys. Mat. Trans. 2006. V. 47. № 03. P. 546.

УДК 57.083.3:543.544:006.091

Разработка метрологического комплекса для аттестации существующих и вновь разрабатываемых экспресс-тестов. Метод градуировочных характеристик для построения калибровочных кривых экспресс-тестов

С.С. Голубев[1], Ю.А. Кудеяров[1], В.М. Малюченко[1], А.В. Жердев[2], Н.И. Смирнова[2], Д.В. Сотников[2]

[1]Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, 119361, Москва, ул. Озерная, 46
[2]Институт биохимии им. А.Н. Баха РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 33, стр. 2
E-mail: sergolub@mail.ru; kudeyarov@vniims.ru; vmaluchenko@gmail.com

Поступила в редакцию: 19.10.2012

Принята в печать: 11.04.2013

В настоящей работе описывается созданный метрологический комплекс для аттестации иммунохроматографических экспресс-тестов. Он позволяет определять градуировочные характеристики экспресс-тестов, вычислять риски ложного срабатывания и определять параметры компонентов создаваемых тест-систем. Его применение позволяет говорить о результатах количественных экспресс-тестов как о метрологически обеспеченных величинах. Кроме того, в настоящей работе детально рассмотрен алгоритм построения градуировочных характеристик экспресс-тестов, изложенный в соответствующей методике измерений, входящей в состав метрологического комплекса на примере двух тест-систем для бензодиазипинов и для маркеров туберкулеза.

METROLOGICAL COMPLEX FOR EXISTING AND DEVELOPING IMMUNOASSAY TEST-SYSTEMS. METHOD OF CALIBRATION CURVES FOR IMMUNOASSAY TEST SYSTEMS

In this paper the developed metrological complex for certification of immunoassay test-systems is described. This complex allows to measure the calibration curves, the probability of false-results and to measure the parameters of immunoassay test-systems components. The using of this complex provides the metrological support for the results of immunoassay analysis. Also in this paper the algorithm of plotting and measuring of calibration curves for immunoassay test-systems is described in details. This algorithm is described in the measurement guideline included in metrological complex. The calibration curves for benzodiazepines and tuberculosis markers, measured by the developed algorithm, are used as an experimental base for the described method.

Одним из быстро развивающихся в настоящее время способов анализа концентрации различных соединений в организме человека можно считать иммунохроматографические экспресс-тесты. Данный метод является примером успешного внедрения нанотехнологий в повседневную жизнь. Принцип действия экспресс-тестов основан на взаимодействии антиген-антитело, представляющем собой процесс, идущий между нанообъектами – макромолекулами. Несмотря на такую сложность системы и физико-химических принципов, лежащих в основе ее работы, конечный пользователь получает возможность проводить удобный и простой анализ концентрации веществ по низкой себестоимости. Используя экспресс-тесты, пользователь имеет возможность проведения доврачебной диагностики ряда заболеваний: сердечных, инфекционных, онкологических; выявления состояния алкогольного или наркотического опьянения; проведения допинг-тестов; обнаружения беременности и т.д. [1, 2, 3].

Принцип работы экспресс-тестов основан на диффузии раствора пробы вдоль мембраны тест-системы и способности специфического связывания искомого вещества антителами. Данные конъюгаты из иммунореагентов и маркеров (с характерными размерами до 100 нм) локализованы в специфических зонах мембраны, тем самым позволяя определить концентрацию искомого соединения в пробе. В качестве маркеров могут выступать различные коллоидные частицы (например, золота) или получающие в последнее время все более широкое применение квантовые точки.

Существует два способа проведения анализа с использованием экспресс-тестов: конкурентный и неконкурентный. Механизмы работы каждого метода детально описаны во многих литературных источниках [1, 2, 3], поэтому подробно останавливаться на этом нецелесообразно. Однако необходимо отметить их основную особенность, влияющую на обработку результатов измерений: при конкурентном методе зависимость степени окрашиваемости аналитической зоны полоски экспресс-теста от концентрации анализируемого вещества обратная, т.е. с увеличением концентрации степень окрашиваемости уменьшается; при неконкурентном методе данная зависимость прямая.

Для работы с тест-системами, позволяющими измерять концентрацию, необходимо наличие портативного устройства, способного фиксировать показания тест-полоски и приводить их к понятной для оператора форме. Такими устройствами являются специальные анализаторы – ридеры экспресс-тестов.

Изображения аналитической и контрольной зон тест-полоски получаются в результате оптической фиксации с помощью специального сенсора прибора. Аналоговый сигнал от сенсора преобразуется в цифровую форму и поступает на ПК оператора или выводится на дисплей ридера. При этом основной измеряемой физической величиной для микроанализатора служит коэффициент светового отражения (КСО) аналитической зоны тест-полоски.

Чтобы перейти от качественных измерений к количественным, требуется установить функциональную взаимосвязь



СХЕМА 1 | Схема метрологического комплекса для аттестации существующих и вновь разрабатываемых экспресс-тестов

между коэффициентом светового отражения аналитической зоны тест-полоски и концентрацией искомого соединения. Для этого необходимо воспользоваться методом градуировочных характеристик.

Изложенное выше позволяет сделать вывод о необходимости метрологического обеспечения для иммунохроматографических экспресс-тестов. Актуальность проблемы и государственная поддержка нанотехнологий в РФ позволили поставить вопрос о создании метрологического комплекса для иммунохроматографических экспресс-тестов, который был разработан в рамках выполнения Государственного контракта 120/170 от 26 мая 2011 года (ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы»). При этом в связи со сложностью объектов и самого процесса измерения концентрации биологически активных соединений ясно, что методическая составляющая рассматриваемого комплекса будет включать достаточно большое количество специальных методик измерений. Кроме того, решение таких новых для отечественной метрологии задач потребует подключения специалистов в области биохимии и иммунологии.

Метрологический комплекс решает задачу метрологического обеспечения систем экспресс-тестов. При этом необходимо разработать метрологическое обеспечение как для применения готовых экспресс-тестов, так и для производства новых типов тест-систем. Последнее подразумевает решение измерительных задач, связанных с определением размеров и оптических характеристик цветовых маркеров, а также размерных параметров применяемых в тест-полосках мембранных носителей с разными диаметрами и структурой пор.

Рассмотрим более подробно, из чего состоит созданный метрологический комплекс (*схема 1*). Задачи измерения геометрических размеров компонентов нанотехнологической продукции на сегодняшний день достаточно хорошо изучены [4, 5, 6]. Для их решения в состав метрологического комплекса включены зондовый микроскоп SmartSPM (Государственный реестр СИ № 39221-08) и электронный микроскоп JEOL (Государственный реестр СИ № 48090-11).

Для построения градуировочных характеристик используется универсальный анализатор рефлектометрический «РЕФЛЕКОМ» (Государственный реестр СИ № 24584-11). Он позволяет измерять интенсивность сигнала в аналитической зоне тест-полоски, при этом обладает определенной универсальностью по отношению к разным изготовителям экспресс-тестов. Данное средство измерений (СИ) является основным, используемым в методиках измерений по определению градуировочных кривых.

Для передачи единицы от эталона к анализатору «РЕФЛЕКОМ» и его поверки используются специально разработанные меры светового коэффициента отражения МСКО-1 (Государственный реестр СИ № 24585-11). Для передачи единицы СИ пользователей в связи со специфичностью анализаторов различных производителей применяются стандартные образцы светового коэффициента отражения (Государственный реестр СО № 9956-2011). Данный стандартный образец также входит в состав метрологического комплекса, так как решает задачу метрологического обеспечения (поверки/калибровки) рефлектометрических анализаторов пользователей.

В части методической составляющей метрологический комплекс включает следующие методики измерений:

- методика измерений по определению градуировочных характеристик экспресс-тестов с прямой и обратной зависимостью сигнала на основе коллоидного золота;
- методика измерений по определению градуировочных

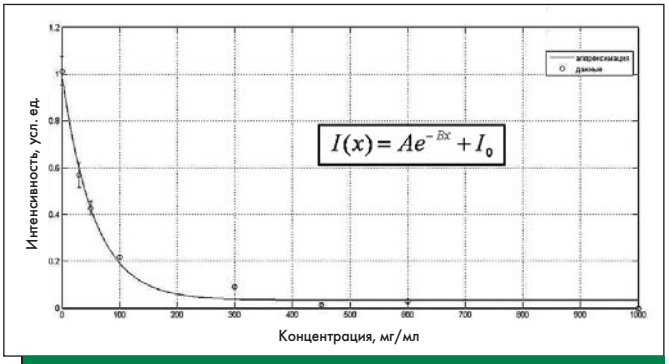


РИСУНОК 1 | На рисунке показана градуировочная характеристика (обратная зависимость) для бензодиазипина (наркотическое вещество)

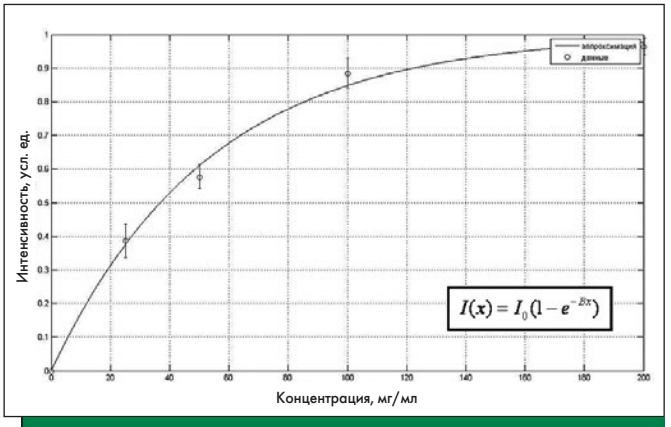


РИСУНОК 2 | На рисунке показана градуировочная характеристика (прямая зависимость) для маркеров туберкулеза

характеристик экспресс-тестов с прямой и обратной зависимостью сигнала на основе квантовых точек;

- методика измерений по определению рисков ложного срабатывания тест-систем;
- методика измерений по определению метрологических характеристик иммунохроматографических тест-систем;
- методика измерений по определению метрологических характеристик иммунохроматографических тест-систем для одновременного содержания нескольких соединений;
- методика измерений по определению метрологических характеристик квантовых точек и реагентов на их основе;
- методика измерений по определению метрологических характеристик тест-систем на основе квантовых точек;
- методика измерений по определению метрологических характеристик тест-систем на основе квантовых точек для одновременного содержания нескольких соединений.

Помимо перечисленных методик измерений комплекс включает пять программ испытаний по определению метрологических характеристик компонентов тест-систем (мембран, квантовых точек, частиц коллоидного золота).

Ввиду того, что одной из основных задач комплекса является определение градуировочных характеристик тех или иных тест-систем, более подробно остановимся на проделанной работе по разработке соответствующих методик измерений.

Как сказано выше, градуировочная характеристика дает связь между концентрацией искомого соединения *n* и КСО аналитической зоны полоски экспресс-теста. При этом ридером измеряется интенсивность отраженного оптического сигнала аналитической зоны *I*. Однако ввиду того, что КСО для определенной длины волны света равен отношению отраженной интенсивности сигнала к интенсивности падающего излучения и того, что интенсивность падающего излучения и его спектральный состав постоянны и зависят от параметров ридера, КСО пропорционален интенсивности отраженного сигнала, который и измеряет ридер. Следовательно, при построении градуировочной кривой для удобства ее использования можно ее строить в координатах (*n, I*).

Для опробования предложенного метода и экспериментальной проверки предложенных аналитических зависимостей были проведены измерения интенсивности светимости *I* для проб с известной концентрацией искомого антигена *n*, данные в виде точек наносились на плоскость (*n, I*) и проводилась аппроксимация. Для аппроксимации полученных данных был выбран метод наименьших квадратов (МНК).

Построение градуировочной характеристики включало в себя четыре этапа:

1. Экспериментальная часть, включающая в себя нахождение точек на плоскости *(n, I)*, описываемых неизвестной на этом этапе функциональной зависимостью КСО от концентрации искомого соединения. При этом подготовка проб и измерения известных концентраций проводятся в строгом соответствии с процедурой, в дальнейшем вошедшей в методику измерений (ФР.1.39.2011.11003) [7].

2. Проведение обработки результатов измерений в соответствии с рекомендациями ГОСТ 8.207-76 [8].

3. Аппроксимация полученных данных с использованием метода наименьших квадратов функциональной зависимостью, достаточно точно описывающей эксперимент.

4. Оценка погрешности построения градуировочной характеристики по ГОСТ 8.207-76 и Рекомендации Р 50.2.028-2003 [9].

Измерение КСО аналитических зон тест-полосок проводилось с помощью микроанализатора «РЕФЛЕКОМ» при известных концентрациях искомого соединения в пробах. Концентрация при этом выражалась через пороговый уровень искомого антигена (ПУ), т.е. концентрации, при которой происходит регистрация изменения сигнала в аналитической зоне тест-полоски, свидетельствующая о наличии антигена. Для прямой зависимости ПУ – это максимальная концентрация, при которой сигнал еще отсутствует, для обратной зависимости ПУ – концентрация, при которой сигнал уже отсутствует. Концентрация антигена в пробе измеряется в мг/мл.

В экспериментах использовались экспресс-тесты для выявления наличия бензодиазипина и маркера туберкулеза (обратная и прямая зависимости соответственно) [10]. Измерения в каждой точке (при каждой концентрации) проводились по 20 раз, далее вычислялись средние значения интенсивности свечения I и проводилась оценка СКО S_I.

$$S_I = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(I_i - \overline{I})^2}{n-1}}, (n = 20). \quad (1)$$

Грубые ошибки и промахи находились с помощью критерия 3σ и исключались из совокупности результатов измерений. После этого производился перерасчет СКО.

Следующим этапом была проверка принадлежности результатов измерений концентрации в одной точке нормальному распределению. Для этого использовался d-критерий, который применяется при числе измерений n<50. Было выявлено, что нормальное распределение с большой точностью описывает полученные ранее результаты измерений.

Доверительные границы случайной погрешности оценивались по формуле

$$\varepsilon = 2.1 \cdot \frac{S_I}{\sqrt{n}}, \qquad (2)$$

где 2.1 – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности P = 0.95 и числе измерений n = 20.

В данном случае (основываясь на погрешности средства измерений) можно утверждать, что проводимые измерения являются неравноточными, и в зависимости от значения концентрации в пробе случайная составляющая погрешности измерений колеблется от 0.005 до 0.025 условных единиц для обратной зависимости. Для прямой зависимости такой закономерности замечено не было.

Полученные таким образом градуировочные характеристики приведены на *рис. 1* и *рис. 2*.

Суммарная погрешность измерения степени окрашиваемости в основном определяется систематической составляющей, в которую входят погрешность средства измерений, погрешность, вносимая оператором при проведении измерений, и методическая погрешность приготовления проб, определяемая погрешностями взвешивания антигенов и измерения объема воды с помощью пипеток. В случае, если для приготовления взято достаточное количество антигена и воды, то систематическая составляющая суммарной погрешности приблизительно равна 15 %. В такой ситуации неравноточность измерений не учитывается.

При работе было решено использовать упрощенный подход к проблеме построения градуировочных характеристик, который, с одной стороны, должен обладать минимальной погрешностью аппроксимации, а с другой – должен учитывать хотя бы в самых общих чертах кинетику происходящих в системах реакций.

Первая задача решается использованием при аппроксимации метода наименьших квадратов (МНК), поскольку он обладает минимальной дисперсией [11].

Рассмотрение функциональной зависимости на уровне бесконечно малых величин типа $dI = -B \cdot I \cdot dn$ приводит к следующей зависимости между КСО тестовой полоски и концентрацией анализируемого вещества

$$I(n) = A \cdot e^{-Bn} + C, \qquad (3)$$

где A – степень окрашиваемости полоски при нулевой концентрации антигена, B – константа, описывающая наклон линейной зависимости $y = -B \cdot n$ после линеаризирующего преобразования

$$y = \ln\frac{I - C}{A},$$

а константа C введена для учета фонового сигнала. Константу C в ряде случаев можно считать равной нулю, и тогда зависимость (3) становится двухпараметрической.

Аналогично, с учетом особенностей для прямого варианта анализа, получаем

$$I(n) = A(1 - e^{-B \cdot n}), \qquad (4)$$

где теперь A – асимптотическое значение степени окрашиваемости при больших концентрациях антигена, B – наклон линейной зависимости $y = -B \cdot n$ при линеаризирующем преобразовании

$$y = \ln(\frac{A - I}{A}).$$

При этом константы для бензодиазипина (обратная зависимость), определенные МНК, принимают значения A = 0.966, B = 0.020[*1/n*], C = 0.036. В ряде случаев полагается, что $C = 0$. Для маркера туберкулеза (прямая зависимость) A = 1.000, B = 0.019[*1/n*]. Расчеты проводились в программном пакете Matlab.

Дисперсия S_0^2, характеризующая разброс измеренных средних значений интенсивности свечения относительно вычисленных по формулам (3), (4) методом наименьших квадратов, выражается формулой

$$S_0^2 = \frac{\sum_{j=1}^{m}(I_j - \overline{I}_j)^2}{f - 1}, \qquad (5)$$

где $m=6...10$ – число проб анализируемого вещества, при которых производились многократные (n = 20) измерения интенсивности свечения полосок, f–1 – число степеней свободы линейных зависимостей, получившихся после линеаризирующих преобразований (в рассматриваемом случае f=2), Ij – вычисленное по МНК значения интенсивности свечения при j-й пробе, $\overline{I}_j$ – измеренное среднее значение интенсивности свечения при j-й пробе. Относительная погрешность вычисления параметров A и B как для прямой, так и для обратной зависимости, определяется дисперсией (5), равной 0.1 %, и составляет сотые доли процента. Это значение существенно меньше погрешности измерения, что и ожидалось.

Оценить погрешность измерения концентрации методом градуировочных характеристик можно при рассмотрении выражений (3) и (4) как функций, косвенно определяющих концентрацию. Получаем следующие выражения для оценки погрешностей измерения концентраций при обратной зависимости:

$$\delta_n = \frac{1}{y}(\delta_I + \delta_A) + \delta_B, \qquad (6)$$

где $y = \ln\frac{I}{A}$.

Вычислительная погрешность при расчетах коэффициентов аппроксимации мала по сравнению с погрешностью измерения степени интенсивности свечения зоны, поэтому ее можно не учитывать. По этой причине упрощенную оценку погрешности измерения концентрации методом градуировочных характеристик для обратной зависимости можно проводить по формуле

$$\delta_n = \frac{1}{y}\delta_I. \qquad (6')$$

Погрешность для прямой зависимости можно оценить так:

$$\delta_I = \frac{I}{y(A - I)}(\delta_I + \delta_A) + \delta_B, \qquad (7)$$

где $y = \ln(1 - \frac{I}{A})$.

Для упрощенной оценки получаем

$$\delta_n = \frac{I}{y \cdot (A - I)}\delta_I. \qquad (7')$$

В рабочем диапазоне концентраций с учетом того, что значение параметра A порядка единицы, а степени окрашиваемости I малы, формула (7′) совпадает с (6′).

Таким образом, опираясь на полученные формулы, можно утверждать, что погрешность измерения концентраций мето-

дом градуировочных характеристик существенно зависит от измеренного значения интенсивности свечения.

Приведенные результаты показывают, что достоверность результата измерений главным образом определяется методической погрешностью. Соответственно для повышения точности данного метода необходимо в первую очередь повысить точность приготовления проб на этапе получения градуировочной характеристики для той или иной тест-системы.

Описанный в настоящей работе метрологический комплекс, состоящий из набора СИ с известными экспериментально определенными метрологическими характеристиками, набора методик измерений, аттестованных в установленном порядке, программ испытаний и комплекта стандартных образцов позволяет говорить об успешной разработке концепции метрологического обеспечения для иммунохроматографических количественных экспресс-тестов. Метрологическое обеспечение экспресс-тестов необходимо, например, при контроле наркотических веществ данным методом или допинг-контроле – т.е. там, где заключение, принимаемое по результатам измерений, имеет юридическую силу.

Работа выполнена за счет государственного контракта 120/170 от 26 мая 2011 года в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008–2011 годы». Заказчик – Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дзантиев Б.Б., Жердев А.В. Иммуноаналитические методы. В сб. Проблемы аналитической химии Т. 12. М.: Наука. 2010. 391 с.
2. Егоров А.М., Осипов А.П., Дзантиев Б.Б., Гаврилова Е.М. Теория и практика иммуноферментного анализа. Т. 33. М.: Высш. шт. 1991. 288 с.
3. Edwards R. Immunoassays Essential Data. NETRIA, St Brttholomew's Hospital, London, UK.
4. Голубев С.С., Голубев С.Н. // Прослеживаемость результатов измерений в нанометровом диапазоне к единицам Международной системы единиц физических величин. Измерительная техника. 2010. № 11. С. 13–17.
5. Гоголинский К.В., Губский К.Л., Решетов В.Н., Голубев С.С. и др. // Исследование метрологических характеристик измерительного сканирующего зондового микроскопа с применением решеток типа TGZ. Измерительная техника. № 4. 2012. С. 18–21.
6. ГОСТ Р 8.630-2007 Государственная система обеспечения единства измерений. Микроскопы сканирующие зондовые атомно-силовые измерительные. Методика поверки.
7. Методика измерений. Определение калибровочных кривых иммунохроматографических тест-систем, включая тест-системы с прямой и обратной зависимостью детектируемого сигнала от концентрации определяемого соединения. ФР.1.39.2011.11003. ФГУП «ВНИИМС». Москва, 2011.
8. ГОСТ 8.207-76. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
9. Рекомендация по метрологии. Р 50.2.028-2003. ГСИ. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов.
10. Инструкция по применению полоски иммунохроматографической для выявления бензодиазепинов в моче (Регистрационное удостоверение № 29/24050502/4785-02 от 24.12.2002 г.).
11. Кузнецов В.А., Исаев Л.К., Шайко И.А. Метрология. М.: Стандартинформ. 2005.

УДК535.34.535.37

Формирование филаментных структур из наночастиц благородных металлов в прозрачных диэлектриках под воздействием непрерывного лазерного излучения

А.О. Рыбалтовский[1], В.Н. Баграташвили[2], С.С. Илюхин[2], Д.А. Леменовский[3], Н.В. Минаев[2], В.В. Фирсов[1], В.И. Юсупов[4]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2

[2]Учреждение Российской академии наук Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, 142190, Московская обл., Троицк, ул. Пионерская, 2

[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

[4]Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН, 690041, Владивосток, ул. Балтийская, 43

E-mail: alex19422008@rambler.ru

Поступила в редакцию: 20.11.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Образование нитеподобных филаментных структур (длиной до 5 мм и толщиной 5–90 мкм нитей) из наночастиц золота и серебра было изучено в пористых стеклах Vycor и полимерных материалах типа сшитого олигоуретанметакрилата, легированных соответствующими органическими и неорганическими прекурсорами этих металлов ($H[AuCl_4]x4H_2O$, $AgNO_3$, Ag(hfac)COD), под воздействием непрерывного лазерного излучения видимого диапазона длин волн мощностью 5–100 мВт. Формирование подобных структур вдоль направления лазерного луча с $\lambda_{изл}$ = 473 нм было рассмотрено как во время самого воздействия излучения, так и после его окончания на образцах, содержащих молекулы $H[AuCl_4]$. Механизм появления филаментов из наночастиц металла связан с фотолизом молекул прекурсора, находящихся в зоне облучения, выделением атомов металла и их сборкой в наночастицы. Сам процесс сборки частиц в филаменты упорядочивается за счет эффектов самофокусировки лазерного излучения на возникающих микролинзах в веществе и его каналирования в среде с изменяющимся показателем преломления. На примере наночастиц золота обсуждаются особенности формирования структур из них в данных матрицах при воздействиях излучений с $\lambda_{изл}$ = 405, 473 и 532 нм.

THE FORMATION OF FILAMENT STRUCTURES OF NOBLE METALS NANOPARTICLES IN TRANSPARENT DIELECTRICS UNDER THE ACTION OF CONTINUOUS LASER RADIATION

The formation of filamentary structures (up to 5 mm in length and 5–90 mm in thickness) of gold and silver nanoparticles was studied in porous Vycor glass and polymer material (crosslinked oligouretanmetakrilate) doped with appropriate organic and inorganic precursors of these metals ($H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$, $AgNO_3$, Ag(hfac)COD) under the action of continuous laser radiation in the visible wavelength range of 5–100 mW power. The formation of such structures along the direction of laser beam was observed both in the course of laser exposure, and after its end. The mechanism of the self-assembling of filaments from metal nanoparticles is rationalized by the photolysis of precursor molecules in the zone of irradiation, the release of metal atoms and their assembly into nanoparticles. The very process of assembly of particles in the filaments are ordered by the effects of self-focusing of laser radiation on micro lens arising in the matter, and channeling it into a medium with varying refractive index. The features of the formation of filamentary structures in the matrices under laser irradiation with different wavelengths are discussed.

ВВЕДЕНИЕ

Упорядоченные структуры из плазмонных наночастиц (НЧ) (в первую очередь серебра и золота) в различных прозрачных материалах представляют значительный интерес для фотоники, плазмоники, сенсорики (см., например, [1–4]). Синтез таких структур базируется на развитии технологии «снизу-вверх» для получения НЧ [5] с интенсивными плазмонными резонансами (ПР), что позвляет с их помощью получать структуры с изменяющимся показателем преломления. Именно таким путем были получены полимерные пленочные периодические структуры, включающие НЧ золота, которые могут применяться в качестве сенсорных устройств для органических растворителей [1]. В [6] был предложен подход к созданию сенсорных устройств на основе дырчатых световодов, где часть полых каналов заполнена наночастицами серебра (НЧ Ag), а другая часть тестируемым раствором. Отметим также работы по созданию плазмонных структур из НЧ Ag в силикатных стеклах с использованием избирательного воздействия фемтосекундного лазерного излучения (см., например, [7]).

Перспективность лазерно-индуцированного формирования упорядоченных структур из НЧ Ag в полимерных матрицах, содержащих прекурсоры серебра, была продемонстрирована нами в недавних работах для матриц сшитого олигоуретанметакрилата (ОУМ) [2] и фторакрилатных полимеров (ФАП) [8, 9]. В последнем случае был обнаружен ранее не наблюдавшийся эффект образования структур из НЧ Ag с периодом 90–120 нм, расположенных в плоскости пленки ФАП, которые возникали под воздействием непрерывного лазерного излучения видимого диапазона длин волн. Образцы предварительно легировались молекулами Ag(hfac)COD путем их импрегнации в растворе сверхкритического диоксида углерода (СК ДУ).

Образование упорядоченных структур из НЧ Ag под действием непрерывного лазерного излучения ближнего ИК диапазона (970 нм), которые образуются в водных растворах комплексов Ag/альбумин в виде тонких нитей (филаментов) вдоль оси лазерного излучения, было продемонстрировано нами в [10]. Наблюдаемое формирование таких фила-

ментов из НЧ Ag мы связываем с особенностями лазерно-индуцированных гидродинамических процессов, развивающихся в воде, и образованием жидких оптических волокон.

В нашем недавнем сообщении [11] было показано, что филаментарные структуры из НЧ (Au) могут формироваться под действием непрерывного видимого лазерного излучения и в твердых матрицах (пористые стекла, полимеры). В настоящей работе представлены результаты наших исследований динамики самосборки и самоорганизации филаментарных структур из НЧ благородных металлов под действием непрерывного лазерного излучения в различных средах (стеклоподобных и полимерных), легированных прекурсорами серебра и золота, а также исследуются механизмы этого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ И ОБРАЗЦЫ

В экспериментах по исследованию лазерно-индуцированного формирования филаментных структур из наночастиц золота и серебра нами использовались два типа прозрачных образцов: из полимера ОУМ и пористого стекла Vycor, выполненные в виде пластинок толщиной 1 мм и линейными размерами 5x5 или 5x10 мм. При этом, по крайней мере, одна из узких граней пластинки из стекла была полирована. Выбор образцов такого типа был не случаен, поскольку оба обладают достаточно большим свободным внутренним объемом для их насыщения методом диффузионного насыщения через растворы прекурсоров благородных металлов, а образование наночастиц в них достаточно подробно изучено в наших предыдущих работах [12–14]. Пластинки из ОУМ были синтезированы методом фотоинициированной полимеризации в присутствии 0.5–1.0 % фотоинициатора Дарокур 4265, и их свойства описаны в [12]. Нанопористые стекла Vycor были получены от фирмы Bioanalytical Systems Inc., USA, имели связанные поры размером в ~4 нм с узким монодисперсным распределением по размерам [15]. Такого типа образцы уже неоднократно использовались нами в экспериментах по насыщению различными металлоорганическими соединениями (МОС) через раствор в СК ДУ [13, 14, 16].

Оба типа образцов, полимерных и нанопористых стекол, импрегнировались при комнатной температуре в растворах этанола, содержащих неорганические соли $H[AuCl_4]x4H_2O$ (прекурсор золота, мелкокристаллический гидрофильный порошок желто-коричневого цвета) и $AgNO_3$ (прекурсор серебра, мелкокристаллический бесцветный порошок), в течение 1–5 сут. Содержание прекурсора в растворе составило 5–20 мг на 1 мл этанола. Учитывая, что в растворе этанола молекулы воды замещаются на молекулы спирта, мы в дальнейшем будем прекурсор золота обозначать как $H[AuCl_4]$.

Другой способ импрегнации органического прекурсора Ag(hfac)COD (порошок серого цвета) через раствор в СК ДУ в данные образцы также использовался, и эта процедура описана в [12, 13, 16]. Отметим, что сам процесс импрегнации в этом случае осуществлялся при температуре 60 °C в течение двух часов при давлении 20 МПа, содержание используемого прекурсора составило 10 мг на объем камеры в 7–8 $см^3$.

При облучении импрегнированных образцов использовалось три типа твердотельных лазеров с рабочей длиной волны $\lambda_{изл}$ = 532 нм (KLM-532-200, Россия) с максимальной мощностью излучения 200 мВт, а также с $\lambda_{изл}$ = 473 нм (KLM-473-50, Россия) с максимальной мощностью излучения 50 мВт и $\lambda_{изл}$ = 405 нм (KLM-405-200, Россия) с максимальной мощностью излучения 200 мВт. Для получения и исследования филаментных структур из наночастиц благородных металлов лазерный луч фокусировался на переднюю (ближайшую к лазерному пучку) узкую грань пластинки. В случае использования излучения с $\lambda_{изл}$ = 405 нм из-за его пространственной неоднородности пучок предварительно диафрагмировался с помощью круглого отверстия в металлической пластинке диаметром 1 мм. Такое диафрагмирование позволяло выделить наиболее однородную по интенсивности часть пучка и в то же время сохранить достаточно высокую мощность излучения для наблюдения процессов, связанных с фотолизом молекул прекурсоров. При использовании лазеров с $\lambda_{изл}$ = 473 и 532 нм нами использовался весь пучок. Для лазера с $\lambda_{изл}$ = 473нм, как наиболее часто употребляемого источника облучения, был снят профиль распределения интенсивности излучения вдоль оси луча. Знание такого параметра необходимо для правильной интерпретации результатов по механизмам фотообразования наночастиц и структур из них. Было установлено, что в этом случае распределение интенсивности в центральной части пучка вдоль направления луча достаточно неплохо аппроксимируется гауссовой функцией. Средняя плотность мощности излучения на поверхности образцов в данных экспериментах при отсутствии специальной фокусировки с помощью линзы варьировалась от 5 $Вт/см^2$ в случае применения $\lambda_{изл}$ = 405 нм, до 80 $Вт/см^2$ в случае с $\lambda_{изл}$ = 473 и 532 нм.

При изучении динамики формирования и изменения наведенного лазерным излучением поглощения в образцах стекла Vycor и ОУМ использовалась схема, в которой лазерное излучение являлось одновременно источником фоторазложения молекул прекурсора, находящихся в матрице образца, и зондирующим сигналом, который мог фиксировать изменения наведенного поглощения, во время облучения. В проводимых экспериментах регистрировался сигнал от твердотельного лазерного источника, прошедшего через образец на ПЗС (прибор с зарядовой связью) – линейку, состоящую из 4096 пикселей по одной из осей. В зависимости от условий облучения сигнал, прошедший через образец на ПЗС линейку, ослаблялся с помощью нейтральных светофильтров, расположенных непосредственно перед ней. Сам электрический сигнал с линейки подавался на компьютер, где регистрировался с помощью специального программного обеспечения, а затем обрабатывался с учетом его интегральной интенсивности для каждого определенного временного промежутка после начала облучения.

Измерение спектров поглощения образцов в диапазоне 200–900 нм проводилось на спектрофотометре Specord M-40 (Карл Цейс, Германия). Для определения размеров НЧ Au и их распределения по сечению филаментов в облученных образцах использовались либо просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) LEO912AB Omega (Карл Цейс, Германия), либо сканирующий (СЭМ) LEO1430VP. Методики измерения образцов с помощью этих микроскопов подробно описаны в наших работах [8, 12].

Полученные структуры из наночастиц в образцах наблюдались с помощью оптического микроскопа MC300 (Micros, Австрия), снабженного цветной видеокамерой и выходом на компьютер.

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР ИЗ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗНЫХ ПРЕКУРСОРОВ И ИСТОЧНИКОВ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Результаты воздействия непрерывного лазерного излучения видимого диапазона длин волн на процесс формирования НЧ серебра и золота внутри объема прозрачных диэлектриков, содержащих прекурсоры этих металлов, проявляются визуально. Такая ситуация имеет место при возможности эффективного фотолиза молекул прекурсора с выделением атомов металла и их последующей сборкой в более крупные

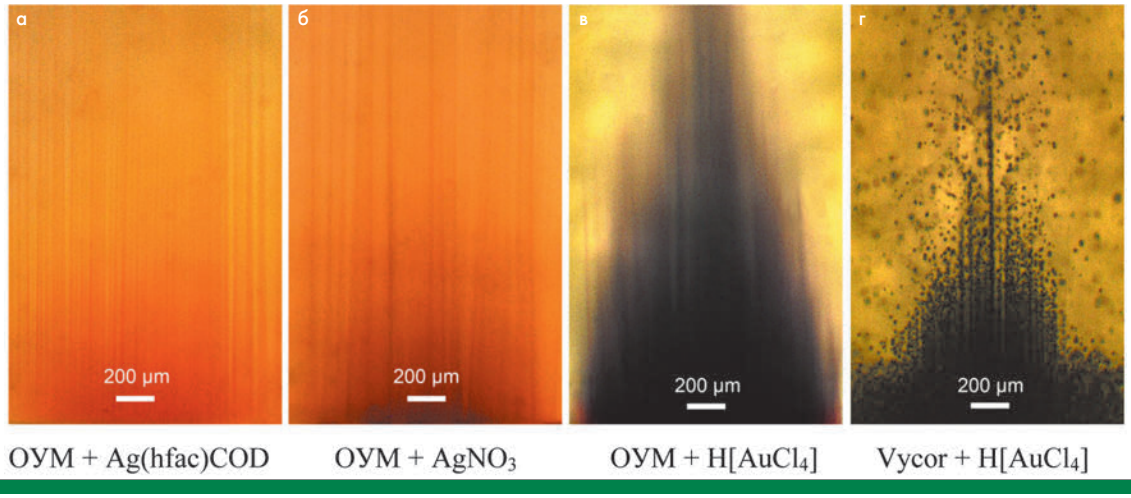


РИСУНОК 1 | Фотографии импрегнированных образцов ОУМ (Ag(hfac)COD) – а, ОУМ ($AgNO_3$) – б, ОУМ($H[AuCl_4]$) – в, Vycor ($H[AuCl_4]$) – г, полученные при воздействии несфокусированного лазерного излучения с $\lambda_{изл}$ = 473 нм (45мВт) и снятые сразу после облучения

кластеры и наночастицы, которые имеют характерные полосы плазмонного резонанса (ПР) в видимой области спектра [5, 17]. Поэтому появление НЧ металлов вдоль направления лазерного излучения будет в первую очередь наблюдаться по созданию определенного окрашенного следа внутри объема прозрачного материала. Именно такие проявления продемонстрированы на фотографиях с оптического микроскопа (*рис. 1* и *2*), полученных для образцов стекла Vycor и полимера ОУМ после их облучения в узкую грань пластинки излучением от лазера с $\lambda_{изл}$ = 473 нм. В данном рассмотрении представлены образцы, в которые вводились неорганические молекулы $H[AuCl_4]$ или $AgNO_3$, а также органическое соединение типа Ag(hfac)COD, импрегнированное через раствор СК ДУ. На полученных фотографиях обращает внимание в первую очередь появление нитеобразных так называемых филаментных структур на общем окрашенном фоне, который возникает вдоль направления лазерного излучения внутри объема образца. Появление подобных структур под воздействием непрерывного лазерного облучения данных образцов впервые отмечалось нами для НЧ Au при фотолизе молекул $H[AuCl_4]$ излучением с $\lambda_{изл}$ = 473 нм [11]. Наиболее четкая и контрастная картина для филаментных структур наблюдается именно в этом случае для легированных образцов стекла Vycor, значительно слабее она проявляется в образцах ОУМ, содержащих молекулы $H[AuCl_4]$ или $AgNO_3$, и в тех же образцах в случае использования в качестве прекурсора органического соединения Ag(hfac)COD.

В последних двух ситуациях, кроме филаментных структур, в образце вдоль направления лазерного излучения образуется неструктурированный широкий след из НЧ Ag, имеющий характерную коричневую окраску, которая связана с формированием наночастиц с плазмонным поглощением в области 420–430 нм [13]. Отметим, что в случае использования несфокусированного излучения в образцах реализуется многофиламентная структура (*рис. 1*), а с применением сфокусированного на переднюю грань излучения можно эффективно создавать более четкие однофиламентные структуры из НЧ, как это продемонстрировано на *рис. 2*.

Использование более длинноволнового ($\lambda_{изл}$ = 532 нм) и коротковолнового ($\lambda_{изл}$ = 405 нм) лазерного излучения в экспериментах с подобными образцами также приводит к формированию НЧ Au и структур из них. Только в первом случае мощность лазерного излучения, необходимая для появления таких структур, должна быть в 5–10 раз больше, чем во втором, т.е. составлять 50–100 мВт при несфокусированном излучении. Этот факт является вполне очевидным, если обратиться к спектрам поглощения спиртовых растворов, используемых для прекурсоров, которые представлены на *рис. 3*. Как видно из кривой поглощения для раствора $H[AuCl_4]$, поглощение в точке 473 нм оказывается уже на порядок меньше, чем в точке 405 нм, а в области 532 нм эта величина еще в несколько раз ниже, чем в точке 473 нм. В соответствии с изменениями этих величин, по-видимому, меняется и эффективность фотолиза молекул прекурсора в данной матрице. Наличие более низкого поглощения на используемых длинах волн лазерного излучения у раствора $AgNO_3$ частично может объяснить и низкую эффективность образования структур из наночастиц серебра по сравнению с золотом. В то же время необходимо отметить, что длина образующихся филаментов для НЧ Au в случае использования лазерного излучения 405 нм оказывается, как правило, в несколько раз короче, чем в случае применения излучения 473 нм. Это, скорее всего, связано с более эффективным поглощением данного излучения в рассматриваемых композитных средах. В случае использования больших по размеру молекул Ag(hfac)COD причиной низкой эффективности образования подобных структур могут быть соответственно меньшие их концентрации в объеме образца (по сравнению с неорганическим прекурсором), которые возникают в нем при том или ином способе пропитки.

Представленные в данной и предыдущей работе [11] эксперименты, демонстрирующие процесс формирования наночастиц благородных металлов вдоль направления непрерывного лазерного излучения в легированных прозрачных диэлектриках, указывают на ряд особенностей этого механизма в зависимости от типа матрицы, вида прекурсора, его концентрации, условий облучения и последующего хранения образца. Уже простое визуальное рассмотрение результатов лазерного воздействия на легированные прекурсором золота образцы показывает, что во всех случаях окраска следа, возникающего вдоль распространения лазерного излучения в образце стекла Vycor, соответствует разной плотности серого цвета и при этом состоит из отдельных пятен (гранул) размером в несколько десятков микрон (*рис. 1*). Для полимерных образцов ОУМ окраска следа может быть однородной (*рис. 1*) или меняться от сиреневого до красного оттенка. Ее вид зависит от условий облучения, концентрации прекурсора и конкретной области образца, которая попадает в зону облучения. На следу-

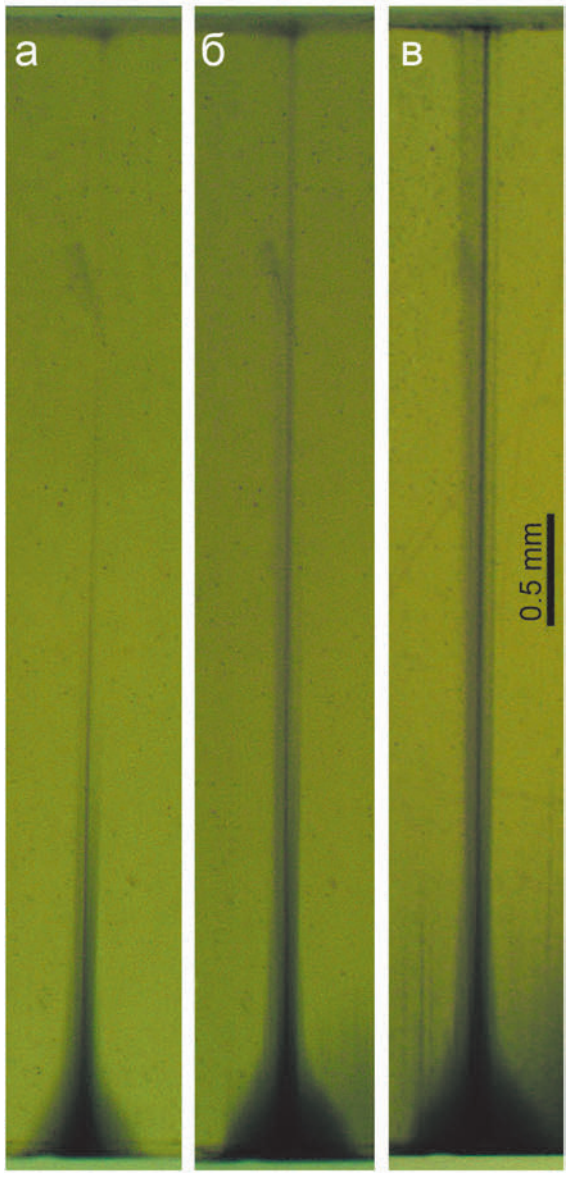


РИСУНОК 2 | Фотографии импрегнированного образца Vycor + $H[AuCl_4]$, полученные при воздействии сфокусированного лазерного излучения (F = 8.5см; $\lambda_{изл}$ = 473 нм, 45 мВт), снятые сразу после облучения – (а), через час – (б) и через сутки – (в)

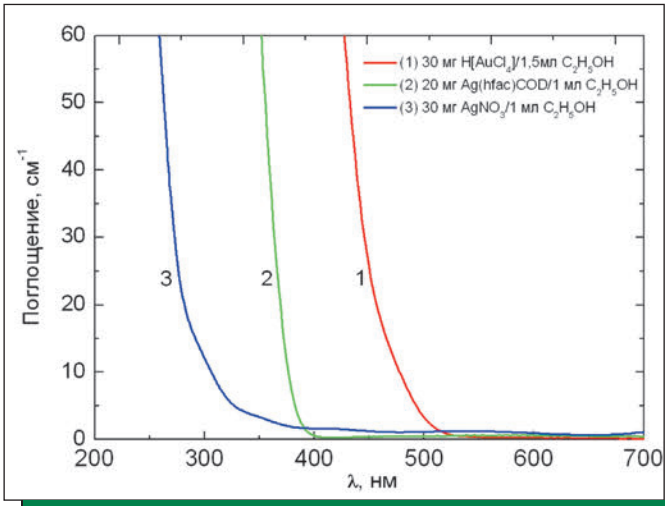


РИСУНОК 3 | Спектры поглощения спиртовых растворов $H[AuCl_4]$, Ag(hfac)COD и $AgNO_3$

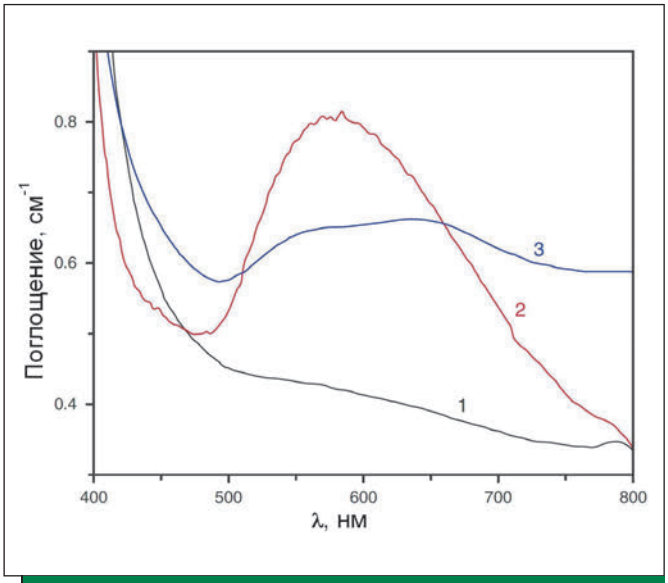


РИСУНОК 4 | Спектры поглощения образца ОУМ, импрегнированного молекулами $H[AuCl_4]$. *Кривая 1* – спектр необлученного образца; *кривые 2* и *3* – спектры поглощения облученного образца соответственно в центральной и периферийной областях диффузного следа от НЧ Au

ющем *рис. 4* представлены спектры поглощения в образце ОУМ, измеренные в разных по цвету областях полученного следа из НЧ Au после облучения лазером с $\lambda_{изл}$ = 473 нм. Проведенное нами зондирование следа показывает, что периферийные области (фиолетового цвета) данного распределения наночастиц отличаются от центральной (красноватого оттенка) разными наборами частиц, имеющих соответствующие полосы ПР. Область с фиолетовой окраской отвечает появлению двухкомпонентной полосы в районе 500–750 нм с явно выраженными двумя максимумами при 550 и 650 нм. Центральная часть образовавшегося пятна, имеющая красноватый оттенок, соответствует наблюдению широкой полосы с общим максимумом в районе 570 нм. Учитывая характер распределения интенсивности данного лазерного излучения в поперечной плоскости, можно полагать, что периферийная область подвергалась засветке более низкоинтенсивного излучения, а центральная часть пятна отвечает засветке более высокоинтенсивного излучения. Соответственно изменяются и дозы облучения для разных областей образца, и в связи с этим здесь происходит перераспределение концентрации наночастиц разного типа с изменением наблюдаемых спектров ПР. Подобного типа явление, связанное с изменением формы суммарной полосы плазмонного поглощения с ростом дозы лазерного облучения, отмечалось нами ранее для НЧ Ag в пленках фторакрилатных полимеров [8]. По-видимому, на механизм формирования наночастиц того или иного типа в полимерных матрицах в конечном итоге влияет концентрация атомов золота или серебра, образующихся в процессе фотоиндуцированного распада молекул прекурсоров.

Подтверждением этого вывода является эксперимент, в котором облучению подвергались образцы ОУМ, содержащие разные концентрации молекул $H[AuCl_4]$. Такие образцы были получены из легированной этим прекурсором пластинки полимера длиной около 2 см, у которой один конец в течение нескольких суток был погружен в раствор чистого этанола. В результате диффузии молекул прекурсора из пластинки

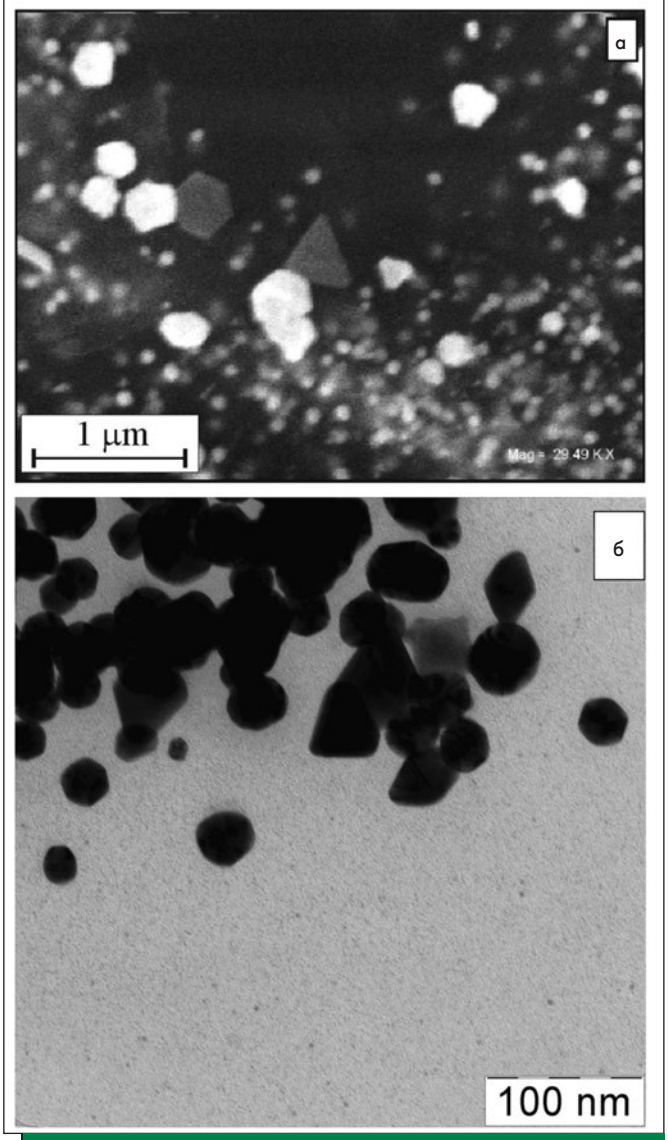


РИСУНОК 5 | (а) – SEM-изображение торцевой области образца ОУМ, импрегнированного молекулами $H[AuCl_4]$, после облучения лазером с $\lambda_{изл}$ = 473 нм в течение 30 с (P = 45 мВт); (б) фотография с ПЭМ, полученная для поперечного сечения профиля распределения НЧ Au (поперечного сечения филамента) в средней части образца

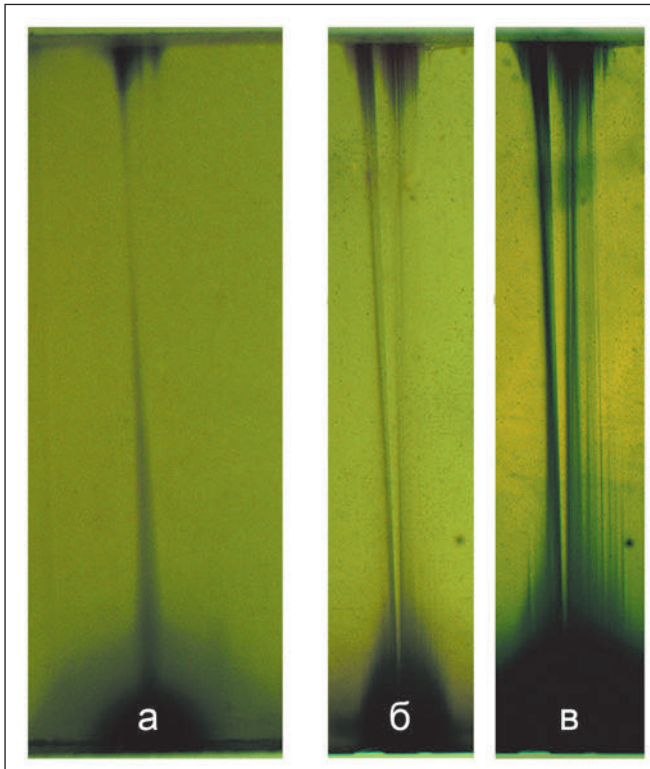


РИСУНОК 6 | Фотографии образца стекла Vycor с молекулами $H[AuCl_4]$, полученные после облучения лазером с $\lambda_{изл}$ = 532 нм через линзу (F = 8.5 см), 75 мВт в течение 6.5 мин, снималось сразу после облучения – (а), 100 мВт в течение 5 мин, снималось сразу после облучения – (б), то же самое, но снималось через сутки после облучения – (в)

обратно в раствор был получен образец с градиентным распределением концентрации этих молекул по всей его длине. В сегментах этого образца, разрезанного на части, после их лазерного облучения четко просматривалось изменение окраски облученных областей: от фиолетового – в образце с низкой концентрацией прекурсора до красноватого оттенка, где концентрация прекурсора оставалась наибольшей.

Рассмотрение природы частиц, входящих в состав полученных фотоиндуцированных структур, представлено для НЧ Au в матрице ОУМ, поскольку оно подкреплялось результатами оптической абсорбционной спектроскопии и электронной микроскопией. На *рис. 5* изображены фотографии, полученные с помощью электронного микроскопа для НЧ Au в данной полимерной матрице на двух срезах образца. На срезе, относящемся к засвеченной передней грани образца, наблюдается образование частиц золота различных форм и размеров, от нескольких десятков до сотен нанометров. Последние явно демонстрируют кристаллоподобную форму в виде шестигранных бипризм, пирамид и других образований и проявляются в виде отдельных скоплений. На другом срезе, полученном на расстоянии в несколько миллиметров от передней грани, также наблюдаются наночастицы подобных форм, но с более однородным распределением по размерам в диапазоне нескольких десятков нанометров.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР ИЗ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ В НАНОПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

Что касается механизма формирования НЧ Au и структур из них в матрице стекла Vycor при фотооблучении, то внешним проявлением этих процессов, как уже отмечалось выше, становится образование серого поглощения различной степени плотности во всем диапазоне длин волн и отсутствие каких-либо выделенных полос.

Согласно оценкам, проведенным в [13, 16] для стекла Vycor, концентрация доступных пор при их размере в 4 нм составляет порядка $4 \cdot 10^{18}$ $см^{-3}$. Предполагая в нашем рассмотрении сферическую форму пор, можно определить расстояние между центрами соседних пор, которое оказывается равным 5–6 нм и соответствует довольно тесному их расположению относительно друг друга. Оценка концентрации молекул $H[AuCl_4]$ в импрегнированном через спиртовой раствор образце стекла, которая осуществлялась через регистрацию привеса образца после импрегнации и выхода молекул спирта, составляет величину около 10^{20} $см^{-3}$. Эта величина оказывается по крайней мере на порядок выше, чем концентрация более крупных по размеру молекул металлоорганических соединений типа Ag(hfac)COD [13], которая получалась при про-

питке данных матриц с помощью сверхкритической флюидной (СКФ) импрегнации. На степень пропитки данных образцов металлосодержащими соединениями значительно влияет величина размера молекул, которая для $AgNO_3$ составляет порядка 0.3 нм, для $H[AuCl_4]$ – 0.5 нм, а для молекул типа Ag(hfac)COD – 0.8 нм. В первых двух случаях среднее количество молекул прекурсора в одной поре достигает нескольких десятков, что также на порядок выше, чем в ситуации с молекулами МОС. Такие условия, по нашему мнению, облегчают сборку атомов металла в наночастицы при реакциях фотолиза или термолиза исходных молекул прекурсора. Кроме того, создаются более выгодные условия для получения структур из близкорасположенных наночастиц. Согласно теоретическим моделям, представленным в [18], системы из большого количества близкорасположенных НЧ Au (на расстояниях друг от друга порядка одного размера частицы) обладают, в отличие от далеко изолированных наночастиц, не отдельными полосами ПР, а сильным поглощением и рассеянием во всей наблюдаемой области спектра. Вероятность создания таких агрегатов из близкорасположенных наночастиц возрастает, если предположить наличие флуктуаций в распределении пор в стекле Vycor. Наличие таких флуктуаций может быть обусловлено самим способом изготовления стекла путем вымывания фазы B_2O_3 из матрицы SiO_2 [15].

Появление такого поглощения, как наблюдаемый эффект «полного затемнения» образца, отмечалось нами ранее в [14] для образцов стекла Vycor, импрегнированных через спиртовой раствор молекулами $H[AuCl_4]$ или $AgNO_3$ и отожженных до температур 200–300 °C. В настоящем случае эффективность образования структур из наночастиц при фотолизе молекул прекурсора может повышаться за счет диффузии атомов золота из областей, прилегающих непосредственно к зоне распространения вдоль оси лазерного излучения, где их локальная концентрация за счет процессов сборки в наночастицы сильно снижается. Можно предполагать, что такой направленной диффузии атомов золота в центральную часть облучаемой зоны будет способствовать ее разогрев за счет поглощения излучения на полосах ПР. Способность к такому разогреву под действием данного лазерного излучения, например, проявлялась визуально на импрегнированных образцах ОУМ в виде деформации поверхности образца, прилегающей к передней грани, через которую заводилось излучение.

Таким образом, при импрегнации неорганических прекурсоров в матрицу стекла Vycor сформированные при термоотжиге структуры из близкорасположенных НЧ благородных металлов вызывают полное затемнение всего образца в наблюдаемом диапазоне длин волн. Такой же эффект, но только отдельных областей, подвергшихся воздействию лазерного излучения, наблюдается и при образовании филаментных структур в этом стекле.

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР ИЗ НЧ Au ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПОРИСТЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Итак, весь процесс формирования в поле лазерного излучения можно представить следующим образом. Сначала, в случае фокусировки лазерного луча на переднюю грань образца, происходит фотолиз молекул $H[AuCl_4]$ в области, прилегающей к этой грани, и образующаяся область из НЧ в виде темного пятна в какой-то степени повторяет профиль распределения интенсивности излучения в лазерном пучке. При достаточно высокой концентрации наночастиц в этой области могут появляться микролинзы из частиц, которые могут далее фокусировать проходящее излучение. Возможность формирования таких микролинз из НЧ Ag под действием лазерного излучения рассматривалась экспериментально и теоретически в силикатных стеклах с высоким содержанием серебра [19]. В случае воздействия несфокусированного излучения, как это было продемонстрировано на *рис. 1*, чаще всего возникает множество таких линз, и мы наблюдаем определенную филаментацию лазерного пучка в виде появления большого количества тонких нитей, отвечающих образованию НЧ на пути прохождения излучения. При воздействии сфокусированного лазерного излучения образуется, как правило, от одного до нескольких филаментов, длина которых может увеличиваться и после окончания облучения в течение времени от нескольких десятков минут до суток (см. *рис. 2*).

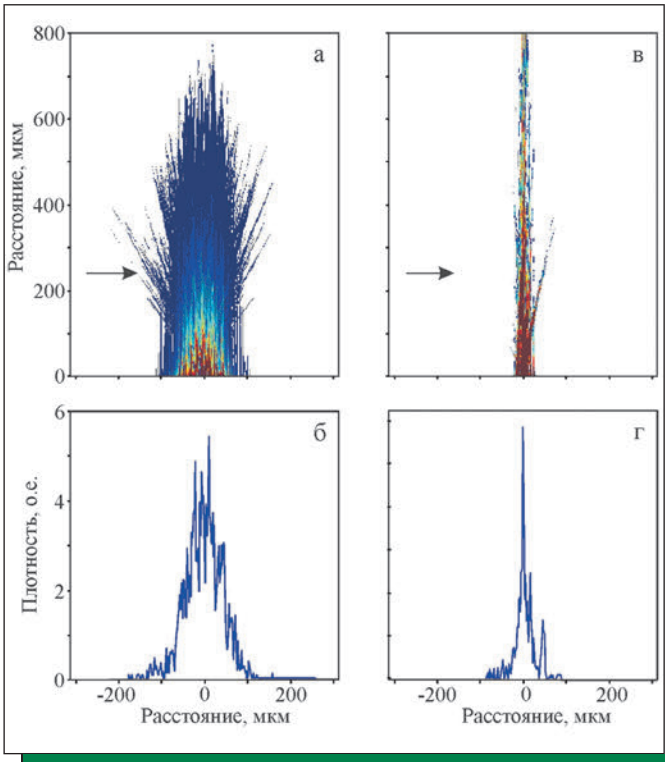


РИСУНОК 7 | Результаты моделирования образования филаментарных структур при различных параметрах фокусировки лазерного излучения. Показаны плотности образованных наночастиц в образце – (а, в) и их распределения на разрезах, отмеченных стрелками – б и г соответственно. Размер перетяжки лазерного излучения на торце образца 100 – (а) и 20 мкм – (в)

Как видно из представленного материала, необходимым условием для появления таких микролинз в матрице композита является создание больших концентраций атомов металла и, соответственно, наночастиц из них в данной области образца.

Сфокусированное микролинзами лазерное излучение на своем пути в объеме материала формирует наночастицы, которые сами вносят вклад в изменение показателя преломления (ПП) в облученной области и тем самым создают волноводный канал с увеличенным ПП [11]. Аналогичная ситуация рассматривалась в [20, 21] при создании волноводных каналов с помощью лазерного излучения в некоторых полимерных матрицах, где в результате фотополимеризации исходного материала происходит рост ПП вдоль оси лазерного излучения, но процесс формирования микролинз здесь имеет другую природу. Таким образом, как и в нашем случае, исходный материал обладает определенной «памятью» на воздействие излучения, в результате чего создаются усло-

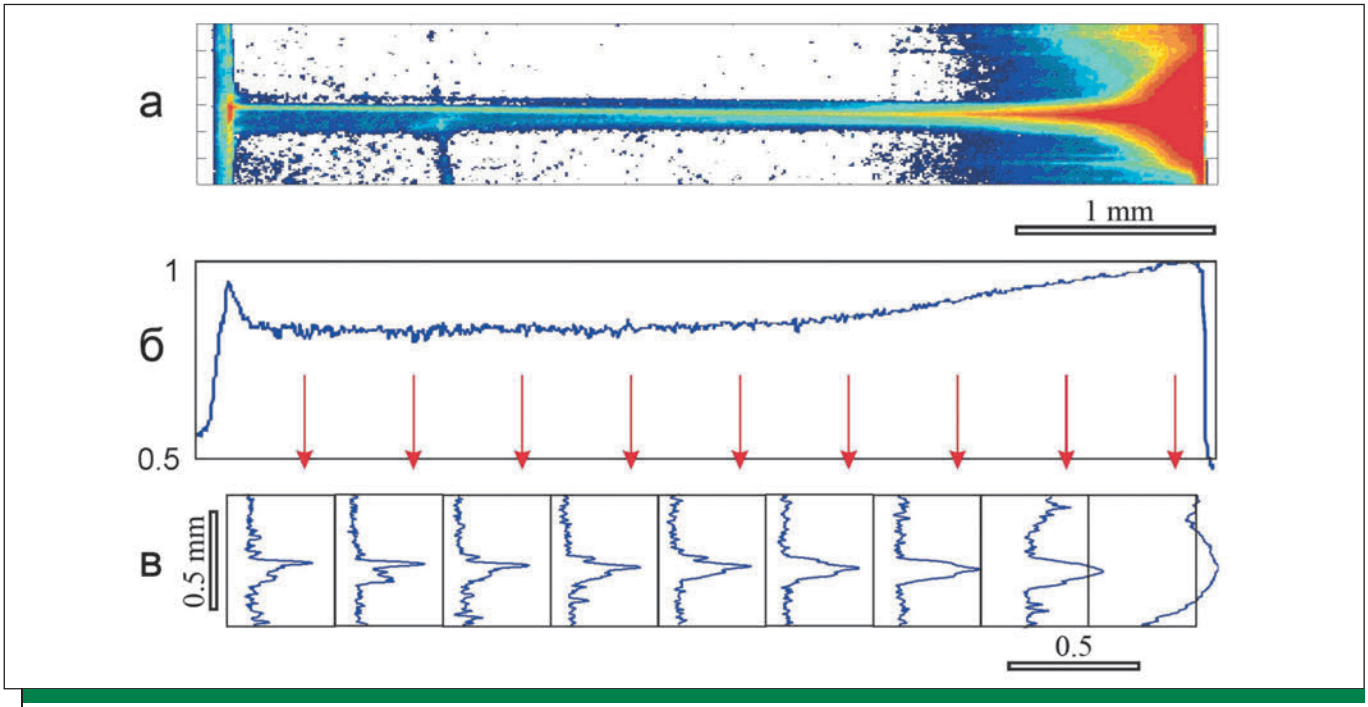


РИСУНОК 8 | Изменение оптической плотности по длине филамента, полученного в образце стекла Vycor ($\lambda_{изл}$ = 473 нм) – (а, б), и распределение оптической плотности вдоль различных сечений филамента – (в)

вия для самоканалирования низкоинтенсивного лазерного излучения. Попутно заметим, что отсутствие значительных локальных концентраций атомов металла при использовании для импрегнации больших молекул МОС (например, Ag(hfac) COD) и является, скорее всего, причиной невозможности создания микролинз в данных условиях и соответственно филаментных структур.

Моделирование процесса формирования структур из наночастиц в образце под действием лазерного излучения по предложенной выше схеме, произведенное в среде Matlab, показало (*рис. 7*), что параметры структур существенным образом зависят от параметров фокусировки лазерного излучения (размер перетяжки, угол расходимости) и при этом качественно описывают наблюдаемые структуры. Для вычисления использовалась модель, согласно которой на одну из граней прямоугольного образца с прекурсором металлов перпендикулярно ей падало сфокусированное лазерное излучение с гауссовым профилем интенсивности и с различными параметрами перетяжки и угла расходимости лазерного пучка. Рассматривалось распространение в образце большого количества фотонов, траектории движения которых определялись начальными условиями и локальными градиентами показателя преломления. Предполагалось, что пошаговое изменение плотности наночастиц в каждой точке образца пропорционально времени воздействия и локальной интенсивности лазерного излучения, а изменение локального показателя преломления в образце пропорционально образованной плотности наночастиц. Из *рис. 7а* видно, что при большом размере перетяжки (100 мкм) в образце возникает большое количество тонких нитей с повышенной плотностью образованных наночастиц (*рис. 7б*), подобно тем, что представлены на *рис. 1*. С уменьшением размера перетяжки (*рис. 7в*) количество образованных нитей постепенно уменьшается практически до одной, вдоль которой и происходит преимущественное распространение лазерного излучения, что приводит к нарастанию во времени плотности наночастиц в ней со значительным увеличением контраста (*рис. 7г*).

Одновременно с процессом образования филаментных структур из НЧ прошедшее в образец лазерное излучение создает определенное количество НЧ около задней грани образца, что проявляется по возникновению соответствующей темной области в приграничной поверхности (см. *рис. 6* и *8*). На этих рисунках представлены фотографии импрегнированных образцов стекла Vycor после воздействия сфокусированного лазерного излучения с $\lambda_{изл.}$ = 473 и 532 нм, где полученные изображения следов от наночастиц соответствуют разным временам после окончания облучения. В этой связи необходимо отметить, что появление такой области в образце может стимулироваться не только за счет эффектов отражения излучения от этой грани, но и за счет наличия повышенной концентрации молекул прекурсора в этой части образца по сравнению со средней по объему. Такая повышенная концентрация молекул в приграничных областях стекла Vycor может быть связана, например, с диффузией молекул прекурсора вместе с этанолом из объема образца после окончания процесса пропитки. При этом молекулы прекурсора задерживаются в приграничном слое, который обладает дефектной структурой, появившейся после обработки образца при его изготовлении. В результате около задней грани образуется подобие металлического зеркала, от которого увеличивается отражение прошедшего лазерного излучения. В усиленном поле прошедшего и отраженного излучения и формируется след из наночастиц, который наблюдается в основном после окончания прямого воздействия излучения (*рис. 2* и *6*). Образование таких приповерхностных зеркал из НЧ Ag, между которыми формируется стоячая волна при лазерном облучении импрегнированных пленок ФАП, обсуждалось также в работах [8, 9].

Из представленных на *рис. 6* фотографий структур из НЧ Au в образцах Vycor при их облучении лазером с $\lambda_{изл}$ = 532 нм можно сделать также еще одно заключение. Формирование структур из наночастиц, в том числе и филаментов, в первую очередь зависит от мощности дозы облучения, то есть от мгновенной концентрации возникающих атомов золота, и уже только затем от дозы облучения.

Возникающее большое поглощение внутри самого филамента (что является характерной особенностью всех плазмонных волноводов в области видимого света [22]) ослабляет излучение, идущее по центральной оси филамента, в результате чего каналирование излучения вдоль оси распространения излучения происходит в основном по периферическим областям филамента.

На *рис. 8* даны представления распределения плотности наночастиц в различных сечениях реального филамента в соответствии с измеряемым изменением оптической плотности в образце. Этим изменениям отвечает и распределение ПП в этих сечениях. Приведенная картина получена путем денситометрирования следа, представленного на *рис. 8а*. В принципе она указывает на возможность прохождения ослабленного излучения по периферийным областям филамента, что также должно приводить к образованию более низких концентраций атомов Au^0. Само формирование НЧ Au в этом случае сильно растягивается во времени, поскольку при низких концентрациях атомов металла процесс их самосборки в наночастицы менее вероятен и может занимать значительное время после окончания облучения. Подобный эффект пострадиационного образования структур из НЧ Ag проявляется и в пленках ФАП в виде темнового роста полос ПР в течение нескольких суток после окончания лазерного облучения [9].

Исследованию динамики фотоиндуцированного формирования структур из НЧ металлов в данных матрицах способствуют представленные ниже описания следующих двух экспериментов. В первом случае рассматривается изменение величины лазерного сигнала, прошедшего через пластинку импрегнированного образца при перпендикулярном направлении луча плоскости самой пластинки.

С применением регистрации сигнала на ПЗС-линейке на *рис. 9* представлены результаты исследования динамики формирования наведенного поглощения на длинах волн лазерного излучения $\lambda_{изл}$ = 405 нм и $\lambda_{изл}$ = 473 нм в легированных образцах стекла Vycor и ОУМ. Из полученных данных видно, что *кривые 1*, построенные при использовании излучения с $\lambda_{изл}$ = 473 нм отличаются по своему характеру от *кривых 2* и *3* для излучения с $\lambda_{изл}$ = 405 нм. В первом случае сигнал от прошедшего через образец излучения после открытия затвора за время наблюдения изменяется в значительно меньшей степени, чем во втором, несмотря на то, что мощность падающего излучения для излучения с $\lambda_{изл}$ = 473 нм в несколько раз больше, чем для излучения с $\lambda_{изл}$ = 405 нм. Кроме того, во втором случае функция изменения интенсивности сигнала I(t) имеет явно выраженный максимум: наблюдается сначала его рост в течение первых минут, а затем спад в течение последующего экспозиционного времени. В этом случае также просматривается зависимость максимума «просветления» данного образца от мощности лазерного излучения (*рис. 9б*).

Полученные функции изменения сигнала пропускания можно объяснить, если обратиться к результатам измерения спектров поглощения образцов и растворов, содержащих молекулы $H[AuCl_4]$ (*рис. 3*), и учесть особенности диффузии образующихся атомов Au^0 в данных матрицах при фоторазложении этих молекул. Результаты, продемонстрированные нами на в работе [22], показывают, что процесс самосборки атомов Au^0 в наночастицы в различных матрицах (пористых стеклах и полимерах) может осуществляться в течение длительного времени, измеряемого минутами и более. Из приведенных кривых на *рис. 3* можно также заключить, что эффективность фоторазложения молекул прекурсора излучением с $\lambda_{изл}$ = 473 нм примерно на порядок будет ниже, чем излучением с $\lambda_{изл}$ = 405 нм, поскольку в этих спектральных точках коэффициенты поглощения $\alpha_1(473)$ и $\alpha_1(405)$ сильно различаются. С учетом этих факторов наблюдаемое в первые минуты облучения «просветление» образца связано с фоторазложением молекул прекурсора и уменьшением поглощения от них. При этом происходит накопление атомов Au^0 и возрастает эффективность образования наночастиц, которые начинают формировать в образце собственное поглощение в области их ПР. По-видимому, коротковолновый край полосы ПР захватывает район в точке 405 нм и наблюдаемое «просветление» сменяется нарастающим «затемнением» образца в этой области длин волн (*рис. 9б*). Очевидно, что с увеличением мощности лазерного излучения, то есть с ростом концентрации атомов Au^0 в зоне облучения, будет происходить сдвиг максимума «просветления» в сторону более коротких времен экспозиции образца. Этот эффект и наблюдается на кривых, представленных на *рис. 9б*. При использовании более низкоэффективного с точки зрения фотолиза молекул прекурсора излучения с $\lambda_{изл}$ = 473 нм данные процессы имеют менее выраженный характер, а процесс «просветления» почти не наблюдается.

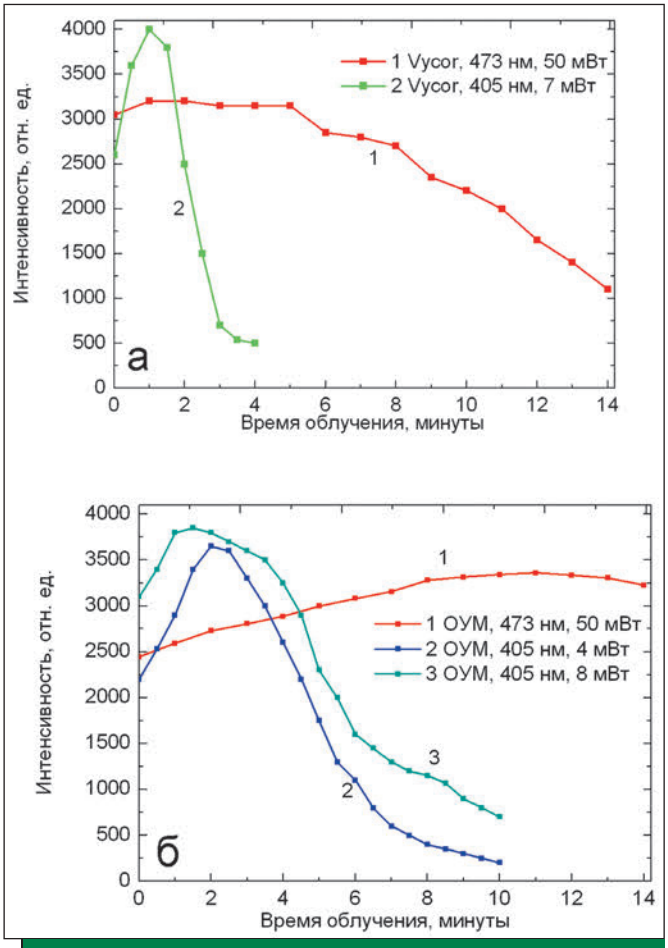


РИСУНОК 9 | Кривые изменения интенсивности прошедшего через импрегнированные молекулами $H[AuCl_4]$ образцы стекла Vycor – (а) и полимера ОУМ – (б) лазерного излучения в зависимости от времени облучения

Некоторые элементы рассматриваемых в данном разделе процессов находят свое подтверждение в результатах экспериментов, проведенных при наблюдении за трансформацией рассеянного лазерного излучения при прохождении его через образец. На *рис. 10* представлены фотографии, демонстрирующие изменение сигнала рассеяния для легированного

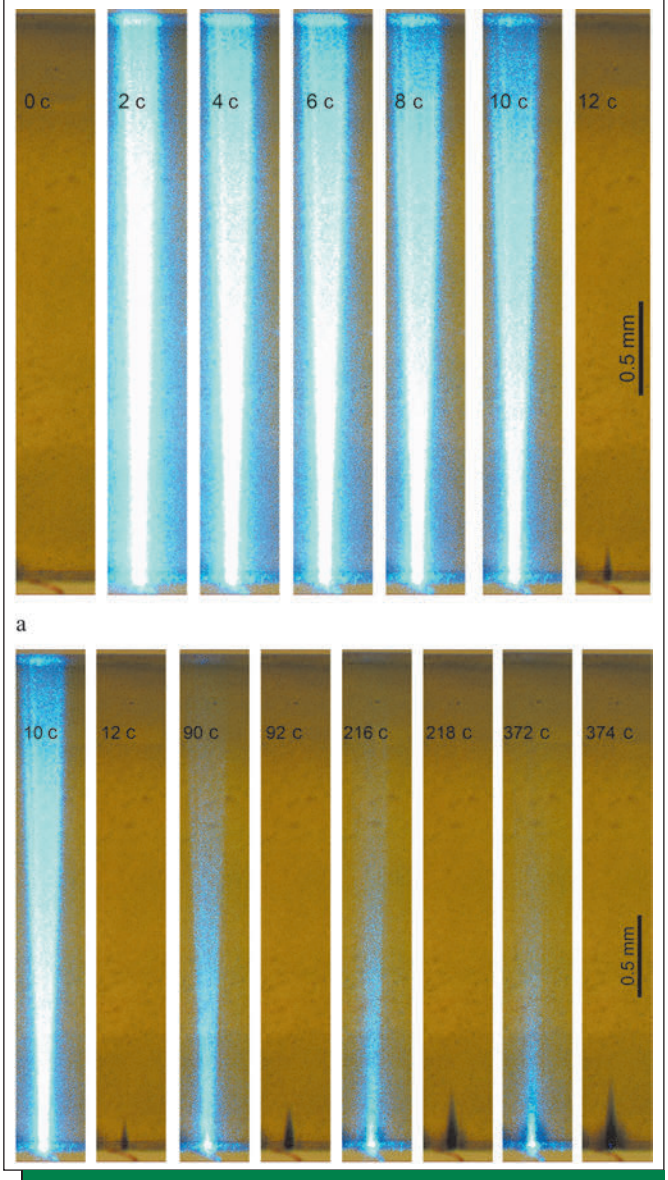


РИСУНОК 10 | Фотографии рассеянного лазерного луча (F = 8.5 см; $\lambda_{изл}$ = 473 нм) и структурных образований из НЧ Au, полученные в процессе облучения образца Vycor с молекулами $H[AuCl_4]$ течение первых 12 с – (а) и последующего времени воздействия излучения – (б)

прекурсором золота образца Vycor, которые снимались через микроскоп, снабженный цифровым объективом в режиме реального времени. При этом лазерное излучение фокусировалось, как обычно, на переднюю узкую грань образца. Видно, что в первый момент (в течение нескольких секунд) после начала воздействия сфокусированного лазерного излучения ($\lambda_{изл}$ = 473 нм) наблюдается слегка расходящийся диффузный яркий след, интенсивность свечения которого немного уменьшается к 10 с облучения. Можно заметить, что интенсивность в центральной области следа уменьшается быстрее, чем по краям. К этому моменту уже обнаруживается появление небольшой затемненной области около передней грани образца, связанной с образованием НЧ. Через некоторое время, измеряемое минутами, свечение еще более падает и к 6–7 мин облучения практически полностью исчезает. К этому моменту времени, как видно на *рис. 10*, уже формируется определенная структура из наночастиц, которая продолжает свой рост и после окончания облучения. Полученная таким путем информация об изменении рассеянного лазерного излучения в процессе облучения может прояснить отдельные детали механизма фотоиндуцировнного формирования структур из НЧ в исследуемых матрицах.

Естественно, что все характерные упомянутые времена могут менять свою величину в зависимости от первоначальной концентрации молекул прекурсора в образце, от мощности зондирующего лазерного излучения и, вполне возможно, от температуры образца во время облучения. Подробное исследование этих особенностей в динамике лазерноиндуцированного формирования наведенного поглощения для разных матриц и прекурсоров благородных металлов во время облучения и после его окончания является предметом отдельной экспериментальной работы и будет осуществлено в дальнейшем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы формирования упорядоченных структур из наночастиц серебра и золота под воздействием непрерывного лазерного излучения в двух разных типах прозрачных сред (полимерные матрицы ОУМ и пористые стекла Vycor), которые предварительно были легированы молекулами соответствующих прекурсоров. В качестве источников облучения использовались твердотельные лазеры с $\lambda_{изл}$ = 405, 473 и 532 нм, мощность которых варьировалась от 5 до 100 мВт. Установлено, что наиболее эффективное образование нитеподобных филаментных структур (длиной до 5 мм и толщиной 5–90 мкм нитей) из наночастиц наблюдается для золота в матрицах, пропитанных молекулами прекурсора $H[AuCl_4]$, и значительно менее эффективно для серебра в образцах, пропитанных молекулами прекурсора $AgNO_3$.

Формирование подобных структур и сопровождающие этот процесс явления, которые возникают в данных матрицах вдоль направления воздействия лазерного излучения, было изучено в основном при использовании образцов, легированных молекулами $H[AuCl_4]$, и воздействии излучения с $\lambda_{изл}$ = 473 нм. Данные явления исследовались с помощью методов абсорбционной спектроскопии, оптической и электронной микроскопии, причем ряд измерений осуществлялся как во время облучения, так и после его окончания. Было обнаружено, что образование НЧ Au и филаментных структур из них в облученной зоне образца может продолжаться в течение длительного времени после окончания лазерного воздействия. При этом в зависимости от дозы облучения в полимерных образцах реализуются разные наборы формирующихся наночастиц, соответственно имеющих разные спектры плазмонного поглощения. Согласно данным электронной микроскопии, в этом случае образуются НЧ Au в виде призм и пирамид, размеры которых могут варьироваться от десяти нанометров в средней части филамента до сотен нанометров в виде упорядоченных кристаллов металла, которые образуются вблизи облучаемой поверхности полимерного образца. Установлено, что размеры филамента (его длина) зависит от дозы и в большей степени от мощности лазерного излучения. Использование лазерного излучения с $\lambda_{изл}$ = 405 нм приводит, как правило, к появлению более коротких по длине филаментов из НЧ Au, чем в образцах, облученных лазером с $\lambda_{изл}$ = 473 нм. Уменьшение длины распространения филамента связывается с ростом величины поглощения лазерной энергии, которое обусловлено частично длинноволновым крылом полосы поглощения молекул прекурсора в этой области. Обнаружено, что с помощью предварительной фокусировки лазерного излучения на поверхность образца можно получить одиночные филаменты, длина которых может достигать 5 мм.

Исследование динамики изменения величины пропускания лазерного излучения через легированную пластинку образца позволило установить определенные особенности этого процесса для двух лазерных источников, которые связаны с изменением эффективности фотолиза молекул прекурсора золота при переходе с одной волны облучения на другую и достаточно медленными процессами (порядка минут и выше в зависимости от концентрации атомов Au^0) образования НЧ Au.

Механизм формирования филаментов из наночастиц благородных металлов в целом связан с фотолизом молекул прекурсора, попадающих в зону лазерного облучения, с выделением атомов серебра и золота и их сборкой в более крупные кластеры или наночастицы. При этом сам процесс сборки частиц в филаменты упорядочивается за счет эффекта фокусировки лазерного излучения на возникающих микролинзах из частиц металла, которые являются определенными «затравками» для каналирования излучения в нанокомпозитной среде с возросшим показателем преломления. Представлена расчетная модель, позволяющая интерпретировать появление многофиламентных или однофиламентных структур из НЧ в импрегнированной матрице в зависимости от некоторых параметров лазерного излучения.

Авторы благодарят П.С. Тимашева и М.А. Тимофеева за помощь в проведении некоторых экспериментов, а также Н.Е. Каска за полезные обсуждения.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 09-0200360-а, № 11-02-12087-ОФИ-М, № 11-02-12041-ОФИ-М) и Министерством науки и образования РФ (Гос. контракт № 02.740.11.0546).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Convertino A., Capobianci A., Valentini A., Cirillo E.N.M. //Adv. Mater. 2003. V. 15. № 13. P. 1103–1105.
2. Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovsky A.A., Rybaltovsky A.O., Tsypina S.I., Panchenko V.Ya., Zavorotny Yu.S. // Laser Phys. 2010. V. 20. № 1. P. 139–144.
3. Qui., Shirai M., NakayaT., Si J., Jiang X., Zhu C., Hirao K. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 16. P. 3040–3042.
4. DengY., Sun Y.-Yi., Wang P., Zhiang D.-G., Jiao X.-J., Ming H., Zhang Q.-J., Jiao Y., Sun X.-Q. // Chin. Phys. Lett. 2007. V. 24. № 4. P. 954–957.
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 370 с.
6. Dhawan A., Muth J.F. // Nanotehnology. 2006.V. 17. P. 2504–2511.
7.Qu S., Zeng H., Zhao C., Qui J., Zhu C. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 384. P. 382–385.
8. Рыбалтовский А.О., Герасимова В.И., Минаев Н.В., Соколов В.И., Тимашев П.С., Троицкая Е.А., Фирсов В.В., Баграташвили В.Н. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7–8. С. 41–48.
9. Bagratashvili V.N., Rybaltovsky A.O., Minaev N.V., Timashev P.S., Firsov V.V., Yusupov V.I. // Laser Phys. Lett. 2010. V. 7. P. 401–404.
10. Yusupov V.I., Chudnovskii V.M., Kortunov I.V., Bagratashvili V.N. // Laser Phys. Lett. 2011. V. 8. P. 214–218.
11. Bagratashvili V.N., Minaev N.V., Rybaltovsky A.O., Yusupov V.I. // Laser Phys. Lett. 2011. V. 12. P. 853–858.
12. Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И., Зосимов В.В., Попов В.К., Соловьева А.Б., Тимашев П.С., Баграташвили В.Н. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2008. Т. 3. № 1. С. 50–58.
13. Rybaltovskii A.O., Bogomolova L.D., Jachkin V.A., Minaev N.V., Samoilovich M.I., Tsvetkov M.Yu., Tarasova V.V., Bagratashvili V.N. // Optical Mater. 2011.V. 34. P. 169–174.
14. Рыбалтовский А.О., Илюхин С.С., Минаев Н.В., Самойлович М.И., Цветков М.Ю., Баграташвили В.Н. // Высокие технологии в промышленности России: Материалы 17-й Международной научно-технической конференции. ОАО ЦНИТИ «Техномаш». 2011.С. 489–495.
15. Elmer T.H. Engineered Materials Handbook. Ceramics and Glasses/ASM International, OH. 1992. V. 4. P. 427–432.
16. Bagratashvili V.N., Bogomolva L.D., Gerasimova V.I., Jachkin V.A., Krasilnikova N.A., Rybaltovskii A.O., Tsypina S.I. // J. of Non-Cryst. Sol. 2004. V. 345/346. P. 256–259.
17. Vallee F. Nanomaterials and Nanochemistry/Springer. Berlin-Heidelberg. 2008. P. 197–227.
18. Khlebtsov N.G., Dykman L.A. // J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. 2010. V. 111. P. 1–35.
19. Antonov I., Bass F., Kaganovskii Yu., Rosenbluh M., Lipovskii A. // J. of Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 2343–2348.
20. Denisyuk I.Yu., Sobeshuk N.O., Burunkova J.A., Vorzobova N.D. // J. of Nanomaterials. 2012. Article ID 827438. 6 pages.
21. Вдовин В.А., Лонин А.Л., Менсов С.Н. // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. С. 67–71.
22. Lal S., Link S., Halas N.J. // Nature Photonics. 2007. V. 1. P. 641–648.

УДК 579.63 + 539.21

Токсичность углеродных наноматериалов в отношении *Escherichia coli* зависит от степени дисперсности их водных суспензий

Д.Г. Дерябин, Е.С. Алешина, А.С. Васильченко, Л.В. Ефремова, О.С. Клокова

Оренбургский государственный университет, 460018, Оренбург, просп. Победы, 13
E-mail: dgderyabin@yandex.ru

Поступила в редакцию: 25.07.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Исследовано соотношение между степенью смачиваемости, дисперсностью водных суспензий и биотоксичностью девяти образцов углеродных наноматериалов (УНМ), представленных углеродными нанотрубками, нановолокнами и фуллеренами. Показано, что увеличение присутствия полярных группировок на поверхности сходных по структуре УНМ ведет к повышению их гидрофильности, снижению среднего размера частиц в водной суспензии и проявляется в росте уровня биотоксичности, оцениваемой в тесте тушения биолюминесценции *Escherichia coli* с клонированными *luxCDABE*-генами *Photobacterium leiognathi*. Применительно к индивидуальным УНМ увеличение степени их дисперсности путем первичного суспендирования в апротонном растворителе диметилсульфоксиде с последующим переносом в водную среду также ведет к росту уровня регистрируемой биологической активности. В то же время в разнородной по морфологической организации группе УНМ достигаемый уровень дисперсности водных суспензий не является ведущей причиной различий их биотоксичности.

TOXICITY OF CARBON-BASED NANOMARERIALS AGAINST *ESCHERICHIA COLI* DEPENDS ON DISPERSION EFFICACY OF THEIR WATER SUSPENSIONS

The relationships between surface wettability, dispersion efficacy in water suspensions and biotoxicity of nine carbon-based nanomaterials (CBN) samples represented by nanotubes, nanofibres and fullerenes are established. It is shown that presence of polar groups on the surface of similar in structure CBNs increases their hydrophilicity, reduces the particles size in water suspensions, and manifests itself by growth of the toxicity level in the luminescent screening assay based on *Escherichia coli* with the cloned *luxCDABE*-genes *Photobacterium leiognathi*. The artificial increase in individual CBN dispersion efficacy by primary suspension in the aprotic solvent dimethyl sulfoxide with the following transfer into an aqueous environment, also has led to growth of the registered biological activity. At the same time, the dispersion efficacy of morphologically diverse CBN is not the main cause of distinctions in their biotoxicity.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования антибактериальной активности углеродных наноматериалов (УНМ) определяется двумя основными моментами. Во-первых, микроорганизмы являются постоянными компонентами природных экосистем и трофических цепей, в связи с чем являются важными инструментами оценки рисков поступления УНМ в окружающую среду [1]. Во-вторых, предполагаемое создание на основе УНМ нового поколения наносоединений [2] и нанопокрытий [3] с антибактериальными свойствами диктует необходимость исследования и контроля формируемой активности. При этом в обоих случаях особый интерес представляет выявление зависимости антибактериальных свойств от физико-химических характеристик УНМ, в значительной степени определяющих характер их взаимодействия с живыми системами [4]. В частности, учитывая особенности организации частиц наноуглерода, интересным представляется исследование их взаимодействия с водным окружением [5], а также свойств формируемых водных суспензий [6], по накапливающимся данным, имеющим важное значение для биологической активности наноуглерода. В то же время наблюдения о роли названных характеристик в определении антибактериальных свойств УНМ носят немногочисленный характер [7], что требует продолжения и расширения исследований в обозначенном направлении.

В качестве тест-объектов для исследования биологической активности наноуглерода в настоящее время используется целый ряд грамотрицательных и грамположительных бактерий с различным размером и формой клеток [8, 9], что позволяет оценить особенности действия определенного типа УНМ в отношении микроорганизмов с различным характером организации поверхностных структур. В то же время экспериментам с природными и клиническими изолятами обычно предшествуют исследования на модельных лабораторных штаммах, среди которых достаточно часто используемыми являются *Escherichia coli* [10, 11]. Аргументы в пользу этого могут быть сведены к трем основным моментам: (i) типичности присутствия *E. coli* во многих природных экосистемах, где данный вид рассматривается в качестве санитарно-показательного, (ii) собственной роли в инфекционной патологии человека и животных, а также высокой степени подобия с другими патогенными видами семейства *Enterobacteriaceae*, (iii) детальной молекулярно-генетической характеристике, позволяющей на основе хозяйских штаммов *E. coli* создавать генно-инженерные конструкции со специальными биоиндикационными свойствами. В частности, действующий национальный норматив по микробиологической и молекулярно-генетической оценке наноматериалов [12] рекомендует использование для заявленных целей рекомбинантного люминесцирующего штамма *E. coli*, количественный учет ингибиции свечения которого при контакте с исследуемыми соединениями рассматривается как показатель уровня их биотоксичности.

В этой связи целью настоящей работы явилось исследование значения дисперсности водных суспензий УНМ, определяемой их собственными физико-химическими особенностями или достигаемой использованием специальных методов суспендирования для развития токсического эффекта в отношении сенсорного люминесцирующего микроорганизма *Escherichia coli*.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

При проведении исследований использованы девять коммерчески доступных и лабораторных препаратов УНМ со сте-

пенью очистки не менее 95 %, общая характеристика которых приведена в *табл. 1.* Их перечень включал три образца одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) различной длины и степени поверхностной функционализации COOH-группами, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), нановолокна (НВ) и их вариант (фНВ), прошедший процедуру кислотной функционализации [13], а также C_{60}-, C_{70}-фуллерены и фуллеренол ($C_{60}(OH)_{\sim 24}$). Объектом сравнения являлся аморфный углерод (АУ).

В качестве параметра, интегрально характеризующего взаимодействие УНМ с полярным растворителем (водой), использовали работу адгезии (W_a), определяемую по результатам экспериментального измерения равновесных краевых углов смачивания [14]. Для этого на заранее сформированные поверхности из частиц УНМ наносили по 2 мкл дистиллированной воды при температуре окружающей среды 20±1 °C и после установления устойчивого контакта капли с исследуемой поверхностью осуществляли фотодокументирование с определением значений краевых углов смачивания (θ) слева и справа на границах раздела жидкой и твердой фаз. Расчет работы адгезии производили по формуле $W_a = \sigma(1 + \cos\theta)$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения воды при 20 °C, принимаемый за 72.86·0.001 Н/м; θ – усредненные значения статического краевого угла смачивания.

Достигаемая дисперсность суспензий УНМ исследовалась путем их седиментационного анализа при центрифугировании со значениями 100, 1000 и 10000 g (MiniSpin, Eppendorf, Германия) с последующей оценкой супернатантов на спектрофлуориметре «Флюорат-02 Панорама» (НПФ «Люмекс», Россия) и выражением доли осевших частиц в процентах от оптической плотности исходной суспензии. На данной основе с учетом значений относительной плотности воды (ρ) и каждого из исследуемых УНМ (ρ_o) осуществляли расчет значений радиуса (r) частиц наноуглерода, седиментировавших при определенном значении ускорения силы тяжести (g), используя для этого формулу

$$r = \sqrt{\frac{9H\eta}{2gt(\rho - \rho_0)}},$$

где H – высота столбца жидкости, η – вязкость растворителя, t – время седиментации.

Исследуемые суспензии УНМ и их смеси с *E. coli* в объеме 20 мкл наносили на свежий скол слюды, высушивали при относительной влажности 93 % и температуре 20±1 °C. Полученные образцы исследовали методом атомно-силовой микроскопии в контактном режиме с использованием мульти-микроскопа SMM-2000 («Протон-МИЭТ», Россия). В процессе сканирования использовались кантилеверы MSCT-AUNM (Veeco, США) с жесткостью балки 0.01 Н/м и радиусом кривизны иглы 10 нм. Количественный морфометрический анализ полученных изображений проводили с использованием штатного программного обеспечения микроскопа, как описано ранее [15]. Для статистической оценки на сериях сканов анализировались от 30 до 50 случайно выбранных изолированных объектов, позволяющих измерить искомые размерные характеристики.

Исследование токсических свойств УНМ проводили модифицированным биолюминесцентным методом, обоснование которого дано нами ранее [16]. Его особенностями являлись: 1) специальная процедура пробоподготовки исследуемых суспензий наноуглерода; 2) увеличенное время контакта сенсорного люминесцирующего микроорганизма с УНМ, позволяющее наиболее полно выявлять их биологическую активность; 3) использование особого алгоритма оценки подавления бактериального свечения, позволяющего исключить влияние собственных оптических свойств наноуглерода на результаты проводимого исследования.

При создании суспензий УНМ их навески в количестве 4 мг (в случае нанотрубок, НВ и АУ) или 4 мМ (в случае фуллеренов) помещали в стеклянные емкости, куда вносили по 1 мл дистиллированной воды или диметилсульфоксида (ДМСО), интенсивно перемешивали пипетированием и обрабатывали ультразвуком частотой 35 кГц при удельной звуковой мощности 30 Вт·дм$^{-3}$ в источнике ванного типа (ПКФ «Сапфир», Россия) в течение 30 мин.

В качестве объекта воздействия использовали рекомбинантный штамм *Escherichia coli* K12 TG1 с клонированными *luxCDABE*-генами природного морского люминесцирующего микроорганизма *Photobacterium leiognathi*, выпускаемый ЗАО НВО «Иммунотех» (Россия) под коммерческим названием «Эколюм» и рекомендуемый действующим национальным нормативом [12] для оценки биологической активности наночастиц и наноматериалов.

При проведении биотестирования в ячейках 96-луночных планшетов из непрозрачного пластика (Thermo, США) формировали серии двукратных разведений УНМ до 1:1024 включительно с объемом по 100 мкл, в зависимости от исходного характера суспензии используя в качестве растворителя дистиллированную воду или 2.5 % раствор ДМСО. Соответствующим образом формировали контроли, не содержащие исследуемые УНМ. На следующем этапе в каждую ячейку вносили по 100 мкл бактериального биосенсора, сразу после чего планшеты помещали в измерительный блок люминометра LM-01T (Immunotech, Чехия), регистрируя интенсивность свечения полученных смесей в течение 180 минут с интервалом 5 мин. Между измерениями седиментацию суспензий предупреждали инкубацией на шейкере ST-3 (Elmi, Латвия) с орбитальным типом вращения платформы, радиусом вращения 1.5 мм и скоростью вращения 100 об/мин.

Для расчета биолюминесцентного индекса, характеризующего влияние исследуемых образцов УНМ на интенсивность свечения сенсорного микроорганизма, использовали математический алгоритм

$$\frac{Ik_{0\,\text{мин}} \cdot Io_{n\,\text{мин}}}{Ik_{n\,\text{мин}} \cdot Io_{0\,\text{мин}}},$$

где Ik и Io – интенсивность свечения контрольных и опытных проб на 0-й и n-й минутах измерения. На основании полученных данных вычисляли величины EC_{50}, соответствующие концентрациям УНМ, вызывающим 50 % ингибирование свечения сенсорного микроорганизма по сравнению с контролем.

Полученные результаты обработаны методами вариационной статистики с использованием пакета компьютерных программ Statistica V8 (StatSoft Inc., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование смачиваемости УНМ водой было несколько затруднено гистерезисными явлениями, основной причиной которых являлся выраженный микрорельеф сформированных поверхностей. В этой связи для каждого из исследованных образцов наноуглерода было проведено по 3–4 серии измерений, на основании которых были рассчитаны средние значения краевых углов смачивания (θ) и производные от них величины работы адгезии (W_a). Полученные результаты свидетельствовали о закономерных изменениях степени смачиваемости исследованных УНМ в зависимости от уровня

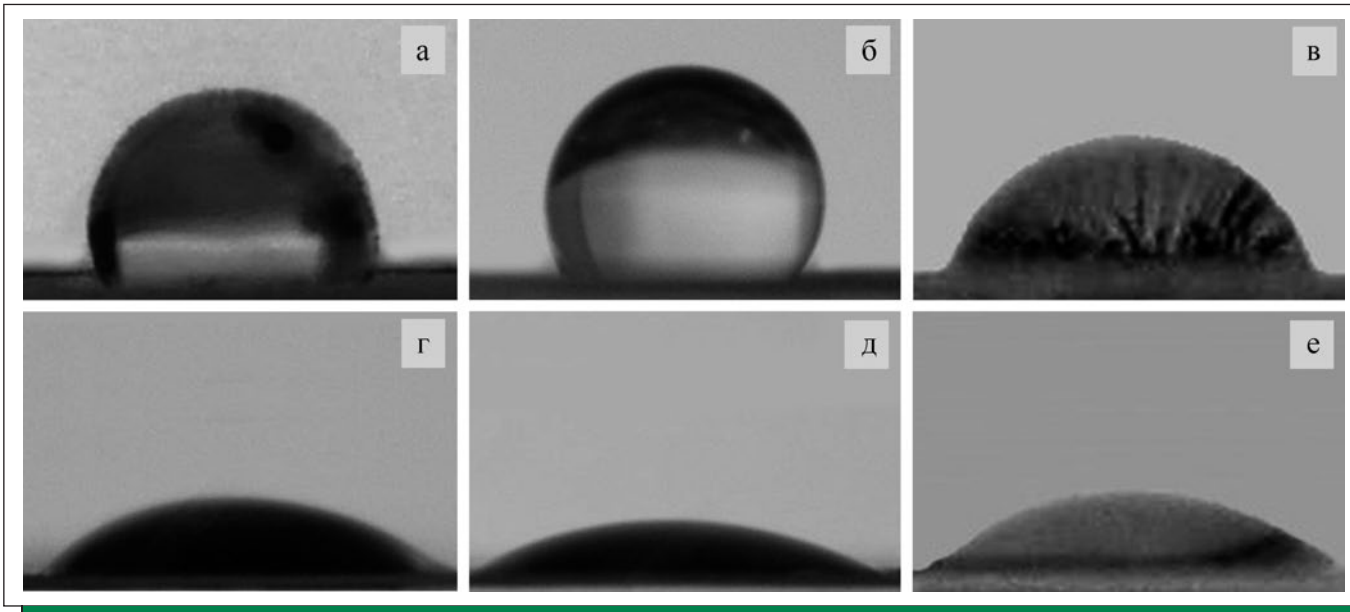


РИСУНОК 1 | Примеры типичных краевых углов смачивания поверхности углеродных наноматериалов: ОУНТ-3 (а), НВ (б), С60 (в), ОУНТ-2 (г), фНВ (д) и $C60(OH)_{\sim 24}$ (е)

их структурированности и наличия на поверхности карбоксильных (-COOH), гидроксильных (-OH) и других полярных групп (*рис. 1*). В частности, ряд высокоструктурированных соединений наноуглерода формировал несмачиваемые гидрофобные поверхности, что было наиболее выражено для препаратов ОУНТ-3 ($\theta = 101.6\pm1.2°$; $W_a = 58.3\pm9.7$ Н/м) и НВ ($\theta = 133.8\pm6.9°$; $W_a = 22.6\pm0.7$ Н/м), по данным параметрам существенно отличающихся от использованного образца аморфного углерода ($\theta = 33.8\pm0.9°$; $W_a = 133.3\pm1.9$ Н/м). В свою очередь насыщение поверхности УНМ полярными группировками различного химического состава значимо повышало их гидрофильность, что было наиболее характерно для фНВ ($\theta = 24.7\pm1.3°$; $W_a = 139.2\pm2.3$ Н/м) и фуллеренола ($\theta = 29.1\pm0.5°$; $W_a = 134.0\pm0.6$ Н/м), смачиваемость которых водой, напротив, превосходила таковую у препарата АУ.

Последующий седиментационный анализ водных суспензий УНМ заставил оценить большинство из них как полидисперсные, т.е. характеризующиеся широким диапазоном и вероятностным распределением размера частиц. При этом ряд высокоструктурированных соединений наноуглерода формировал преимущественно грубодисперсные системы, в значительной степени седиментирующие уже при 100 g. В наибольшей степени сказанное относилось к образцам ОУНТ-3, МУНТ и НВ, доля крупных частиц в которых составляла 94.9±4.5 %, 90.9±4.4 %, и 71.6±3.4 % соответственно. Проведенные на этой основе расчеты позволили оценить средний размер названных УНМ величиной более 1000 нм и предположить их существование в суспензии в виде агрегатов нанотрубок или нановолокон. На этом фоне насыщение поверхности УНМ полярными группировками с их одновременным укорочением повышало дисперсность суспензий ОУНТ-2 и особенно фНВ (средний размер частиц в суспензии 941.9±299.3 нм и 160.9±38.1 нм соответственно), в последнем случае формирующих седиментационно устойчивую коллоидную систему. В свою очередь исследованные суспензии С60- и С70-фуллерена были представлены частицами со средним диаметром 275.0±111.7 нм и 524.4±194.6 нм, что в сравнении с нанотрубками и нановолокнами могло объясняться значительно меньшими размерами формирующих их одиночных соединений наноуглерода. Тем не менее частицы состава $n(C_{60})$ и $n(C_{70})$ более чем на восемь порядков превышали размер одиночных молекул, что вновь представлялось результатом их выраженной агрегации в водном окружении. В случае же фуллеренола насыщение его поверхности гидроксильными группами в сравнении с С60-фуллереном почти двукратно (187.2±83.0 нм) уменьшало размер частиц в суспензии.

Дополнительные представления о размерах и форме частиц УНМ, осажденных из сформированных суспензий, были получены с использованием атомно-силовой микроскопии (*рис. 2*). В частности, препарат ОУНТ-2 был визуализирован в виде одиночных образований шириной / высотой 7.3±4.4 (2.7–20) нм и длиной 1.0±0.5 (0.2–1.6) мкм (*рис. 2а*), что хорошо согласовывалось с приведенными выше данными седиментационного анализа. В свою очередь частицы фНВ с использованием АСМ были оценены как несколько более крупные спирально скрученные образования шириной / высотой 101.6±23.3 (52.0–114.0) нм и длиной 1.4±0.6 (0.3–2.0) мкм (*рис. 2б*). Наконец, частицы фуллеренола были представлены округлыми образованиями диаметром 170.2±29.0 (50.5–230.0) нм, в соответствии с проведенными расчетами представляющими собой агрегаты более чем из миллиона молекул $C_{60}(OH)_{\sim 24}$ (*рис. 2в*).

Полученные результаты явились основой для постановки вопроса о зависимости степени дисперсности водных суспензий УНМ от степени их смачиваемости полярными растворителями (водой). При этом результаты корреляционного анализа свидетельствовали о существовании выраженной обратной зависимости ($r = -0.660$; $P < 0.05$) между средним расчетным радиусом частиц наноуглерода в водной суспензии и экспериментально зафиксированными для них значениями W_a (*рис. 3*). Таким образом, во всей исследуемой выборке УНМ могла быть продемонстрирована следующая зависимость: чем лучше смачиваемой была поверхность индивидуального соединения наноуглерода, тем более мелкодисперсной оказывалась его водная суспензия. Одновременно следует отметить, что при сходных значениях смачиваемости исследованные образцы углеродных нанотрубок формировали более крупнодисперсные суспензии, что может объясняться геометрией образующих их одиночных наночастиц (*табл. 1*),

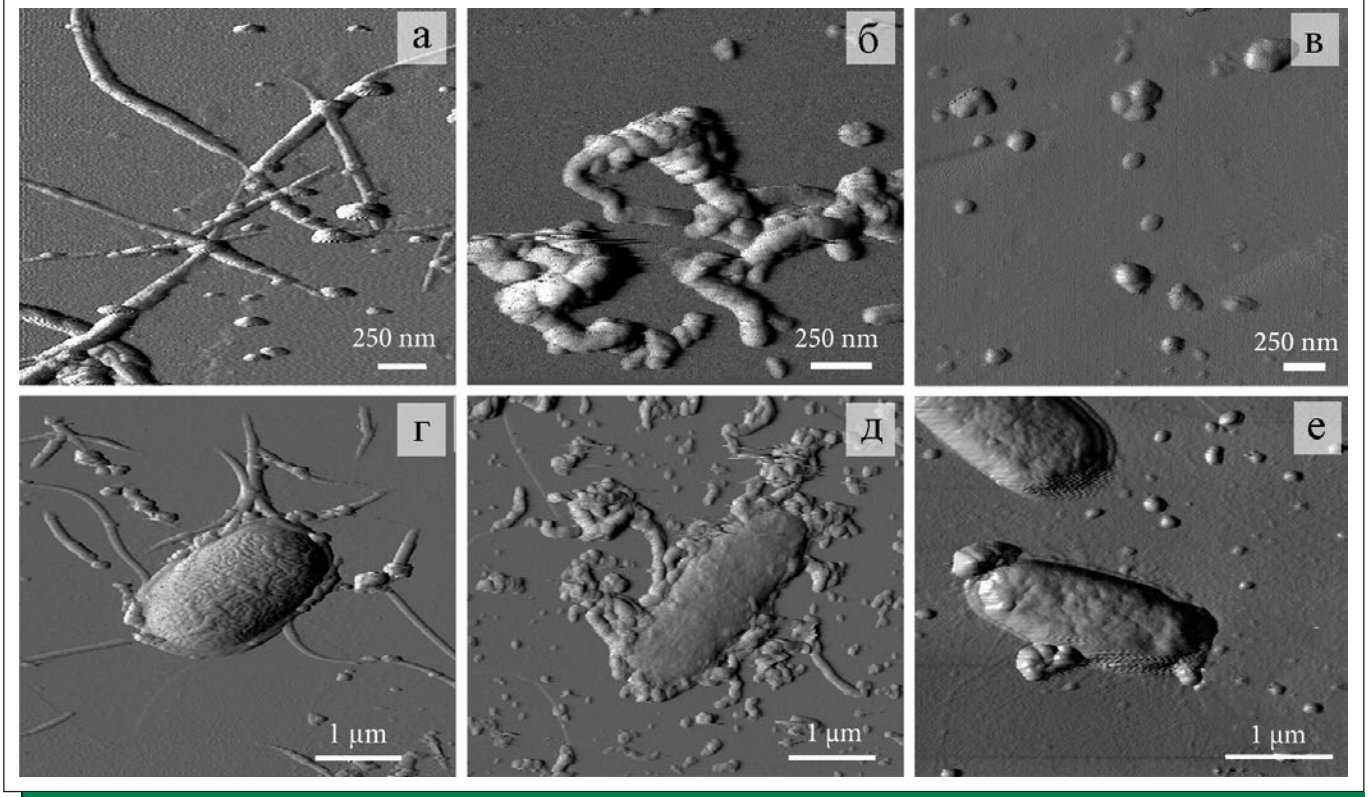


РИСУНОК 2 | АСМ-изображения частиц ОУНТ-2 (а), фНВ (б) и $C60(OH)_{\sim 24}$ (в) и их пространственных контактов с клетками *E. coli* K12 TG1 (г, д, е)

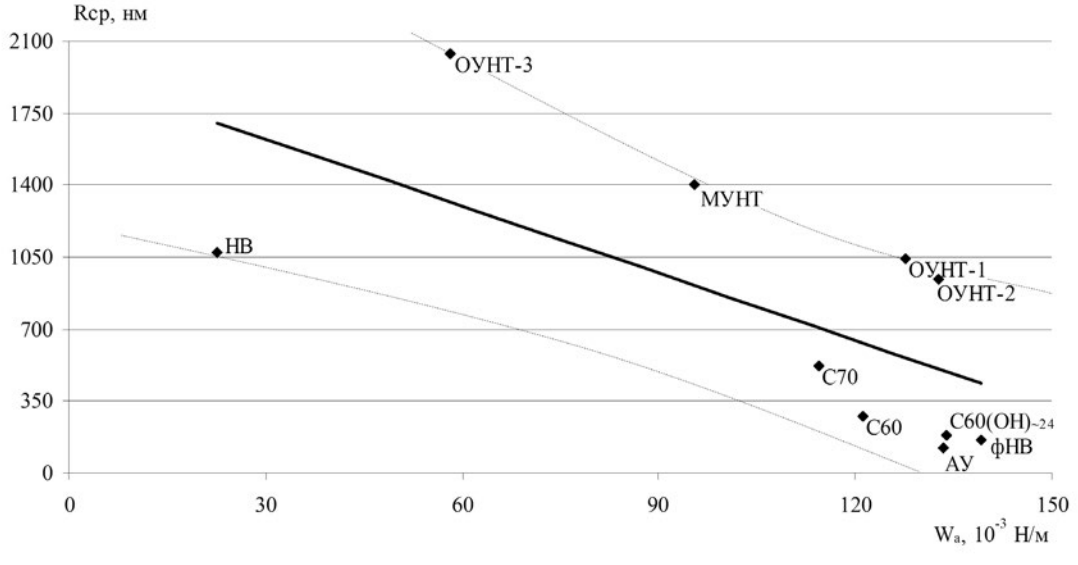


РИСУНОК 3 | Зависимость среднего размера частиц УНМ (Rcp) в суспензии (по оси ординат) от характеризуемой величиной W_a гидрофильности их поверхности (по оси абсцисс)

а также различиями зависящих от данных параметров абсолютных значений сил межмолекулярного взаимодействия Ван-дер-Ваальса [17].

Итоговым результатом различной степени смачивания УНМ и определяемой этим размерности частиц наноуглерода в водных суспензиях явились различия в их биологической активности (токсичности), оцененной в тестах тушения биолюминесценции сенсорного штамма *E. coli* K12 TG1 с клонированными *luxCDABE*-генами природного морского люминесцирующего микроорганизма *P. leiognathi*.

Анализ первичных данных (*рис. 4*) свидетельствовал о том, что увеличение дисперсности суспензий УНМ значимо снижало их светопропускающую способность, чем препятствовало распространению сигнала от биосенсора к фотоприемнику. Следствием этого являлось развивающееся уже на первых секундах существования реакционной системы снижение интенсивности свечения, линейно зависящее от величин светопоглощения тестируемых суспензий УНМ, но не связанное с их биологической активностью [16]. С другой стороны, продолжающийся контакт сенсорного

ТАБЛИЦА 1 | Общая характеристика исследованных углеродных наноматериалов

Обозначение УНМ	Характеристики	Производитель
ОУНТ-1	одностенные углеродные нанотрубки диаметром 1.2–1.5 нм и длиной 1–5 мкм, содержащие на своей поверхности 2–5 % COOH-групп	А
ОУНТ-2	те же нанотрубки, укороченные до 0.2–0.5 мкм с содержанием 5–10 % COOH-групп	А
ОУНТ-3	те же нанотрубки с отожженными под вакуумом COOH-группами	А
МУНТ	многостенные углеродные нанотрубки диаметром 7–48 нм и длиной 0.5–5.8 мкм	Б
НВ	углеродные нановолокна диаметром 30–60 нм и длиной 1–2 мкм	В
фНВ	те же нановолокна, функционализированные обработкой HNO_3 и H_2SO_4	Г
C_{60}	C_{60}-фуллерен, диаметр 0.71 нм	Б
$C_{60}(OH)_{\sim 24}$	фуллеренол, диаметр 1.6 нм	Б
C_{70}	C_{70}-фуллерен, 0.7×0.9 нм	Б

Обозначения: А – ООО «Карбонлайт», Московская обл., г. Долгопрудный, Россия; Б – Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., г. Черноголовка, Россия; В – ООО «НТЦ ГраНаТ», Московская обл., г. Электросталь, Россия; Г – РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

микроорганизма с УНМ вел к развивающемуся во времени истинному тушению биолюминесценции (токсическому эффекту), оценка которого с использованием соответствующего математического алгоритма позволила выразить его величинами EC_{50} (*табл. 2*).

Важным результатом данного фрагмента исследования явилось заключение о том, что в сходных по структуре группах углеродных наноматериалов (одностенные углеродные нанотрубки, нановолокна, фуллерены) значения регистрируемой токсичности оказывались обратно пропорциональными размеру частиц наноуглерода в исследуемой суспензии.

В частности, сказанное могло быть проиллюстрировано результатами исследования биологической активности ОУНТ (*рис. 4а, г*), в исследованной выборке УНМ проявляющих себя как токсичные соединения. При этом в сравнении с исходным образцом ОУНТ-1 (EC_{50} = 62.0±3.6 мкг/мл) выполнение процедуры отжига COOH-групп, ведущего к увеличению гидрофобности и определяемому этим размеру частиц в суспензии, результировалось в некотором снижении токсичности образца ОУНТ-3 (EC_{50} = 78.3±3.9 мкг/мл), в то время как насыщение поверхности нанотрубок полярными группировками с их одновременным укорочением вело к противоположным результатам при тестировании препарата ОУНТ-2 (EC_{50} = 54.0±2.8 мкг/мл).

Сходные зависимости могли быть продемонстрированы и в группе нановолокон (*рис. 4б, д*), насыщение поверхности которых полярными группировками с одновременным расщеплением исходных НВ на более короткие фрагменты вело к выраженному увеличению регистрируемой биологической активности препарата фНВ. Так, полученные результаты позволили оценить исходный образец гидрофобных и слабо диспергируемых НВ как нетоксичный, т.е. не проявляющий в использованной биоиндикационной системе значимой биологической активности. С другой стороны, формирующие мелкодисперсную коллоидную систему фНВ обуславливали развитие токсического эффекта (EC_{50} = 42.0±1.3 мкг/мл), что в исследуемой выборке УНМ заставляло рассматривать их как одно из наиболее биологически активных соединений (*табл. 2*).

ТАБЛИЦА 2 | Значения токсикологического параметра EC_{50} (мкг/мл для УНТ, НВ и АУ или мкМ для фуллеренов), определенные для сформированных в воде или ДМСО суспензий УНМ при оценке их влияния на уровень биолюминесценции сенсорного штамма *E. coli* K12 TG1 с клонированными *luxCDABE*-генами *P. leognathi*

Исследованные УНМ	Растворитель, использованный для первичного суспендирования	
	Вода	ДМСО
ОУНТ-1	62.0±3.6	18.0±0.7
ОУНТ-2	54.0±2.8	17.0±0.9
ОУНТ-3	78.3±3.9	46.0±2.9
МУНТ	>100	28.0±0.1
НВ	>100	20.0±0.9
фНВ	42.0±1.3	9.0±0.1
C_{60}	>100	84.0±4.3
$C_{60}(OH)_{\sim 24}$	>100	>100
C_{70}	>100	50.0±2.5
АУ	40.0±2.0	8.0±0.1

В свою очередь исследованные водные суспензии МУНТ, C_{60}- (*рис. 4в*) и C_{70}-фуллерена не вызывали тушения использованного сенсорного микроорганизма, проявляя себя как нетоксичные. При этом исследованный образец фуллеренола, несмотря на относительно высокую степень дисперсности своей водной суспензии, в данной биоиндикационной системе также обуславливал только оптическое снижение интенсивности свечения, но не вел к развитию детектируемой биотоксичности (*рис. 4е*).

На этом фоне достаточно интересным оказывалось обнаружение токсических свойств у образца АУ

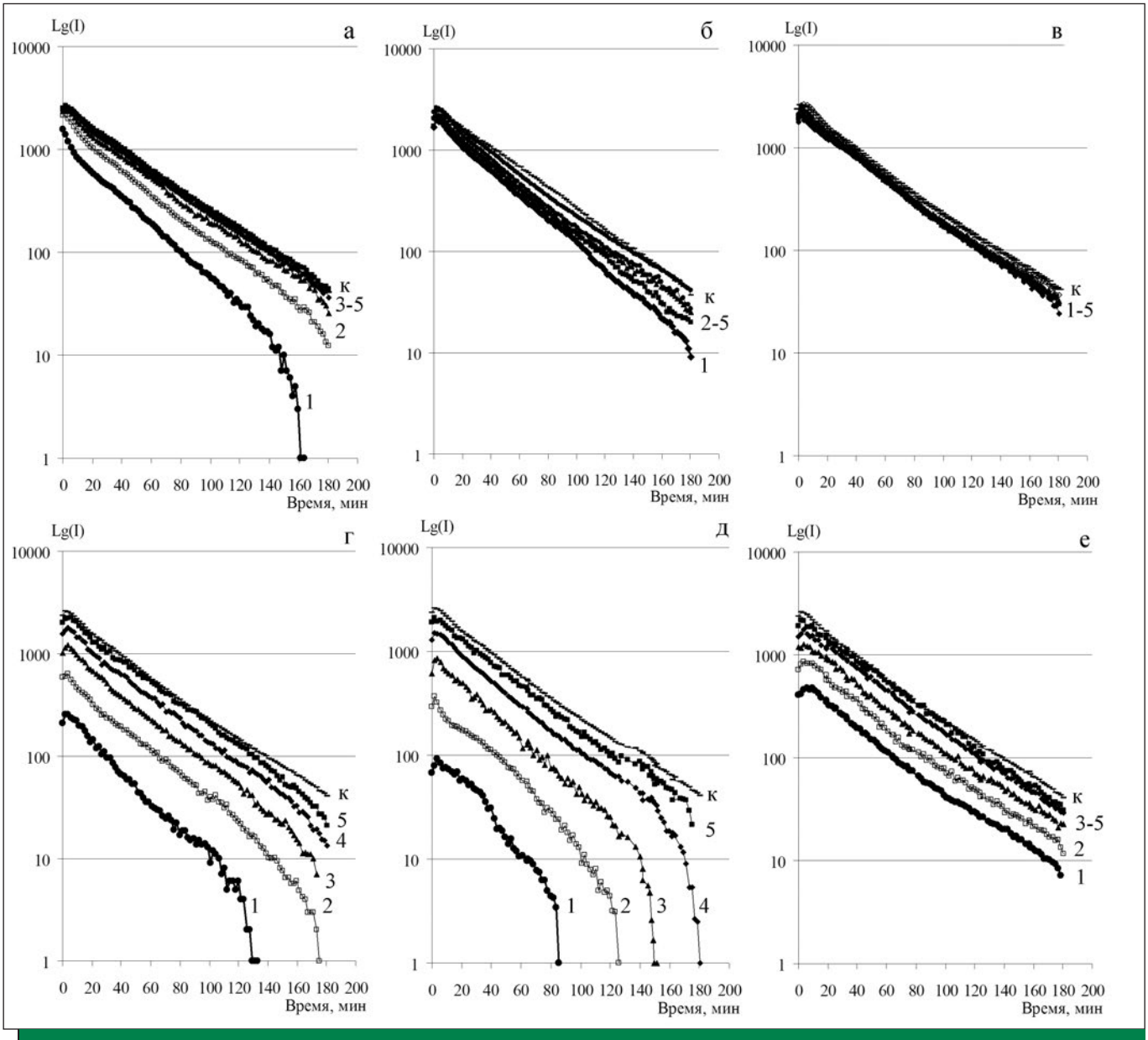


РИСУНОК 4 | Примеры динамики свечения *E. coli* K12 TG1 с клонированными *luxCDABE*-генами *P. leiognathi* при контакте с водными суспензиями УНМ. Обозначения: а – ОУНТ-3, б – НВ, в – С60, г – ОУНТ-2, д – фНВ, е – $C60(OH)_{\sim 24}$, использованные в концентрациях 100 (1), 50 (2), 25 (3) 12.5 (4), 6.25 (5) мкг/мл для ОУНТ и НВ или мкМ для фуллеренов; К – контроль. По оси абсцисс – время контакта, мин; по оси ординат – регистрируемые значения интенсивности свечения (I)

(EC_{50} = 40.0±2.0 мкг/мл), по данному параметру превосходящему прочие исследованные УНМ. При этом сказанное позволило говорить не столько о росте, сколько о снижении токсических свойств углерода при его наноструктурировании.

Вероятной причиной обозначенных зависимостей представляются различия в величине удельной поверхности тестируемых соединений наноуглерода, прогрессивно возрастающей с уменьшением размера частиц в суспензии и тем самым увеличивающей возможность пространственного контакта УНМ с поверхностью бактериальных клеток-мишеней как инициального этапа и важнейшего условия для реализации их биологической активности [18].

Использование АСМ визуализировало результат подобного взаимодействия наиболее дисперсных ОУНТ-2 и фНВ (*рис. 2г, д*) как множественный по количеству и вариативный по расположению относительно бактериальной поверхности контакт частиц наноуглерода по всей поверхности бактериальной клетки. В свою очередь аналогичное взаимодействие частиц фуллеренола с бактериальными клетками (*рис. 2е*) имело единичный характер, что корреспондировалось с приведенными выше результатами биолюминесцентного анализа.

Еще одно доказательство значимости достигаемой степени дисперсности УНМ в определении их биотоксичности было получено в серии экспериментов, предусматривающей первичное суспендирование исследуемых соединений в апротонном растворителе диметилсульфоксиде с меньшей, чем у воды, диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon_{дмсо}$ = 45 против $\varepsilon_{вода}$ = 81). При этом по результатам седиментационного анализа выполнение подобной процедуры значимо снижало средний радиус частиц УНМ в суспензии, что было наиболее выражено для плохо смачиваемых высокоструктурированных соединений наноуглерода. Дополнительным условием для проведения подобного исследования также являлось

определение допустимого содержания диспергатора, не оказывающего собственного влияния на жизнеспособность и уровень биолюминесценции сенсорного штамма и установленного на уровне 1.25 % от конечного объема реакционной смеси (в 5.7 раза ниже значения EC_{50} ДМСО для *E. coli* K12 TG1). Кроме того, в отдельной серии экспериментов, предусматривающей одновременное или последовательное внесение УНМ и ДМСО, было показано, что введение последнего изменяет уровень биологической активности наноуглерода именно через увеличение дисперсности его суспензий, но не через повышение чувствительности к нему сенсорного микроорганизма.

Результатом данного блока исследований явилось заключение о том, что достигаемое использованием ДМСО повышение дисперсности индивидуальных УНМ вело к росту их биотоксичности, выявляемой у 9 из 10 исследованных соединений углерода, а у образцов ОУНТ, фНВ и АУ характеризующейся в 1.7–5.0 раз более низкими номинальными значениями EC_{50} (*табл. 1*). При этом непротиворечивость подобного результата подтверждалась данными корреляционного анализа, свидетельствующего о взаимозависимости токсикологических параметров EC_{50} ($r = 0.653$, $P < 0.05$), определенных в сериях экспериментов без и с использованием ДМСО.

Совокупность полученных результатов явилась основанием для постановки вопроса о возможности распространения представлений о значимости дисперсности суспензий наноуглерода в определении их биологической активности на всю исследуемую выборку УНМ, представленную разнородными по морфологической организации соединениями. Однако рассчитанная зависимость уровня биотоксичности УНМ (EC_{50}) от их размерных характеристик (средние значения радиуса частиц в суспензии, *r*), принципиально подтвердив описанные выше тенденции, заставила констатировать достаточно низкое номинальное значение связывающего данные параметры парного коэффициента корреляции ($r = 0.272$; $P > 0.05$). Таким образом, если в однородных по структуре группах углеродных наноматериалов гидрофобно-гидрофильные свойства и определяемая этим дисперсность водных суспензий в значительной степени определяли различия в уровне их биологической активности, то в разнородной по форме и строению выборке УНМ значение данных факторов в значительной степени нивелировалось. При этом наиболее вероятной причиной сказанного представляется неидентичный механизм повреждающего действия структурно-различных УНМ в отношении бактериальных клеток-мишеней [19], при сходных значениях удельной поверхности ведущий к развитию количественно различного токсического эффекта.

ОБСУЖДЕНИЕ

Структурирование углерода в виде наночастиц ведет к существенному изменению физико-химических характеристик синтезируемых соединений. В частности, одним из таких проявлений является чрезвычайно слабая смачиваемость многих УНМ (в частности – нанотрубок), по данным молекулярного моделирования, определяемая энергией разрыва связей между молекулами воды для гидратации поверхности [20], а по результатам экспериментальных исследований краевых углов смачивания характеризующая их как гидрофобные и супергидрофобные соединения [21]. В подобном контексте результаты настоящего исследования подтверждают несмачивание или ограниченное смачивание большинства исследованных УНМ, следствием которого является существование частиц наноуглерода в водных суспензиях в виде достаточно крупных агрегатов. С другой стороны, полученные данные свидетельствуют о том, что насыщение поверхности УНМ полярными группами существенно повышает степень смачивания, что ведет к повышению дисперсности их водных суспензий. При этом сказанное хорошо согласуется с известными данными о том, что ковалентное присоединение к исходно несмачиваемой поверхности нанотрубок полярных сульфогрупп [22] или повышение степени гидроксилирования C_{60}-фуллерена [23] ведет к существенному повышению растворимости, уменьшает размер частиц в суспензии и создает возможность формирования устойчивых водных дисперсий УНМ.

Важным следствием подобного поведения УНМ в водных суспензиях представляются различия в их биологической активности (токсичности), в том числе развивающейся в отношении представителей микробного сообщества. Так, полученные в тесте тушения люминесценции *E. coli* с клонированными *luxCDABE*-генами *P.leiognathi* данные позволили констатировать отсутствие биотоксичности у плохо смачиваемых МУНТ, НВ, С60- и С70-фуллеренов, экологические риски поступления которых в водные экосистемы представляются несколько переоцененными [24]. В свою очередь улучшение смачиваемости и определяемая этим дисперсность водных суспензий УНМ вели к росту их токсических свойств, что ранее было показано для нанотрубок [4] и фуллеренов [23], а в использованной системе биотестирования было наиболее ярко выражено в парах соединений сходной морфологической организации: ОУНТ-3 → ОУНТ-2 и НВ → фНВ.

Кроме того, повышение дисперсности индивидуальных УНМ путем создания на их поверхности адсорбционного слоя из молекул ДМСО с переносом части сформированной суспензии в водную среду в большинстве случаев также вело к росту регистрируемой биологической активности. При этом если в настоящей работе использование данного дисперсанта являлось действием, направленным на наиболее полное выявление токсичности УНМ при проведении лабораторных исследований [16], то в природных экосистемах те же эффекты могут развиваться в присутствии органических веществ естественного происхождения [25].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют в пользу реальности экологических рисков при поступлении в окружающую среду хорошо смачиваемых наночастиц, а также повышении их дисперсности в результате воздействия поверхностно-активных химических факторов. Одновременно те же данные указывают на необходимость ковалентной или нековалентной модификации поверхности наноуглерода с достижением высоких значений гидрофилизации как условия диагностического или терапевтического использования УНМ в живых системах.

В качестве основной причины, определяющей зависимость биологической активности УНМ от степени дисперсности их водных суспензий, результаты проведенного исследования позволяют назвать увеличение удельной поверхности [18], обеспечивающей множественный характер контакта частиц наноуглерода и бактериальных клеток-мишеней. В свою очередь удельная поверхность грубодисперсных суспензий оказывается существенно ниже, что, исходя из соразмерности объектов, заставляет говорить не столько о воздействии УНМ на бактериальные клетки-мишени, сколько об имеющей характер локального контакта адсорбции бактериальных клеток на крупных агрегатах наноуглерода.

Одновременно совокупность полученных данных, указывающих на связь показателей дисперсности и биотоксичности в группах соединений сходной морфологической организации, свидетельствует о том, что в разнородной по структуре и геометрии выборке УНМ достигаемый уровень дисперсности их суспензий определяет не более 10 % вариабельно-

сти регистрируемой биологической активности. Сказанное позволяет рассматривать формирование пространственного контакта УНМ с бактериальными клетками-мишенями в качестве важного инициального, но не единственного механизма их биотоксичности, по накапливающимся данным определяемого последующим нарушением целостности цитоплазматических мембран [10], развитием окислительного стресса [23], повреждением белков и ДНК [19], а также другими механизмами, представляющими интерес при продолжении исследований природы биологической активности наноуглерода.

Работа поддержана Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (соглашение № 8597).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Онищенко Г.Г. // Обеспечение санитарно-эпидемиологического благополучия населения в условиях расширенного использования наноматериалов и нанотехнологий. Гигиена и санитария. 2010. № 2. С. 4–7.
2. Huh A.J., Kwon Y.J. // «Nanoantibiotics»: A new paradigm for treating infectious diseases using nanomaterials in the antibiotics resistant era. J. Control. Release. 2011. V. 156. № 2. P. 128–145.
3. Tiraferri A., Vecitis C.D., Elimelech M. // Covalent binding of single-walled carbon nanotubes to polyamide membranes for antimicrobial surface properties. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. № 8. P. 2869–2877.
4. Kang S., Mauter M.S., Elimelech M. // Physicochemical determinants of multiwalled carbon nanotube bacterial cytotoxicity. Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. № 19. P. 7528–7534.
5. Mathur A., Wadhwa S., Byrne J.A., Roy S.S., McLaughlin J.A // Experimental demonstration of hydrophobicity variation in carbon nanotubes by surface modifications. e-J. Surf. Sci. Nanotech. 2009. V. 7. P. 334–336.
6. Lyon D.Y., Adams L.K., Falkner J.C., Alvarez P.J. // Antibacterial activity of fullerene water suspensions: effects of preparation method and particle size. Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. № 14. P. 4360–4366.
7. Mauter M.S., Elimelech M. // Environmental applications of carbon-based nanomaterials. Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. № 16. P. 5843–5859.
8. Arias L.R., Yang L. // Inactivation of bacterial pathogens by carbon nanotubes in suspensions. Langmuir. 2009. V. 25. № 5. P. 3003–3012.
9. Dong L., Henderson A., Field C. // Antimicrobial activity of single-walled carbon nanotubes suspended in different surfactants. J. Nanotechnology. 2012. doi:10.1155/2012/928924
10. Kang S., Herzberg M., Rodrigues D.F., Elimelech M. // Antibacterial effects of carbon nanotubes: size does matter! Langmuir. 2008. V. 24. № 13. P. 6409–6413.
11. Liu S., Hu M., Zeng T.H., Wu R., Jiang R., Wei J., Wang L., Kong J., Chen Y. // Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets. Langmuir. 2012. V. 28. № 33. P. 12364–12372.
12. Методические указания 1.2.2634-10 «Микробиологическая и молекулярно-генетическая оценка воздействия наноматериалов на представителей микробиоценоза». М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. 2010.
13. Раков Э.Г., Хунг Н.Ч., Тыонг Н.М. // Исследование кислотной функционализации углеродных нановолокон. Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1195–1201.
14. Емельяненко А.М. // Смачиваемость межфазных границ как индикатор их свойств и состояния. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 453–463.
15. Дерябин Д.Г., Васильченко А.С., Алешина Е.С., Тлягулова А.С., Никиян А.Н. // Исследование взаимодействия углеродных наноматериалов с клетками *Escherichia coli* методом атомно-силовой микроскопии. Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 11–12. С. 103–108.
16. Дерябин Д.Г., Алешина Е.С., Ефремова Л.В. // Применение теста ингибирования бактериальной биолюминесценции для оценки биотоксичности углеродных наноматериалов. Микробиология. 2012. Т. 81. № 4. С. 532–538.
17. Rance G.A., Marsh D.H., Bourne S.J., Reade T.G., Khlobystov A.N. // Van der Waals interactions between nanotubes and nanoparticles for controlled assembly of composite nanostructures. ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4920–4928.
18. Karakoti A.S., Hench L.L., Seal S. // The potential toxicity of nanomaterials – the role of surfaces. JOM. 2006. V. 58. № 7. P. 77–82.
19. Riding M.J., Martin F.L., Trevisan J., Llabjani V., Patel I.I., Jones K.C., Semple K.T. // Concentration-dependent effects of carbon nanoparticles in gram-negative bacteria determined by infrared spectroscopy with multivariate analysis. Environmental Pollution. 2012. V. 163. P. 226–234.
20. Walther J.H., Jaffe R., Halicioglu T., Koumoutsakos P. // Carbon nanotubes in water: structural characteristics and energetics. J. Phys. Chem. 2001. V. 105. P. 9980–9987.
21. Liu H., Zhaia J., Jiang L. // Wetting and anti-wetting on aligned carbon nanotube films. Soft Matter. 2006. V. 2. P. 811–821.
22. Пышкина О.А., Панова Т.В., Боева Ж.А., Лезов А.А., Полунина Г.Е., Лезов А.В., Сергеев В.Г. // Функционализированные сульфогруппами многостенные нанотрубки в водно-солевых растворах. Российские нанотехнологии. 2012. № 11–12. С. 65–69.
23. Chae S.-R., Badireddy A.R., Budarz J.F., Lin S., Xiao Y., Therezien M., Wiesner M.R. // Heterogeneities in fullerene nanoparticle aggregates affecting reactivity, bioactivity, and transport. ACS Nano. 2010. V. 4. № 9. P. 5011–5018.
24. Klaine S.J., Alvarez P.J., Batley G.E., Fernandes T.F., Handy R.D., Lyon D.Y., Mahendra S., McLaughlin M.J., Lead J.R. // Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. Environ Toxicol Chem. 2008. V. 27. № 9. P. 1825–1851.
25. Hyung H., Fortner J.D., Hughes J.B., Kim J.H. // Natural organic matter stabilizes carbon nanotubes in the aqueous phase. Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. № 1. P. 179–184.

УДК 544.7

Синтез гидрозолей магнетита и оценка их воздействия на живые системы на клеточном и тканевом уровнях при использовании МРТ и морфологических методов исследования

С.В. Герман[1], О.А. Иноземцева[1], Н.А. Наволокин[2], Е.Е. Пудовкина[3], В.В. Зуев[2], Е.К. Волкова[1], А.Б. Бучарская[2], С.Н. Плескова[3], Г.Н. Маслякова[2], Д.А. Горин[1]

[1]ФГБОУ ВПО Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, Астраханская, 83
[2]ФГБОУ ВПО Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, 410012, Саратов, Б. Казачья, 112
[3]ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24
E-mail: GorinDA@mail.ru

Поступила в редакцию: 20.11.2012

Принята в печать: 11.04.2013

Проведено МРТ- и морфологическое исследование тканей внутренних органов и опухоли крыс с привитым раком печени РС-1 при внутрибрюшинном введении гидрозолей магнетита. Отсутствие токсического эффекта низких концентраций наночастиц магнетита (0.325 мг/мл) определено на нейтрофильных гранулоцитах. Описана методика синтеза цитрат-стабилизированных гидрозолей магнетита путем соосаждения солей двух- и трехвалентного железа в присутствии основания. Их электрокинетический потенциал составляет −32±2 мВ при pH = 6.5±0.1. Получено распределение наночастиц магнетита по размерам методом динамического светорассеяния. Средний размер наночастиц магнетита равен 23±6 нм. Измерены спектры поглощения гидрозолей магнетита, получены зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитаны молярные коэффициенты поглощения наночастиц магнетита на следующих длинах волн: 532, 633, 660 и 785 нм.

SYNTHESIS OF MAGNETITE HYDROSOLS AND ASSESSMENT OF THEIR IMPACT ON THE LIVING SYSTEMS AT THE CELLULAR AND TISSUE LEVEL USING MRI AND MORPHOLOGICAL INVESTIGATION

MRI- and morphological investigation examination of internal organs tissue and tumors in rats with liver cancer PC-1 in intraperitoneal injection of magnetite hydrosols was performed. Absence of magnetite nanoparticle toxic effect in low concentration (0.325 mg / ml) was determined with neutrophil granulocytes. A technique for the synthesis of citrate-stabilized magnetite hydrosol by co-precipitation of salts of Fe^{2+} and Fe^{3+} was described. Their electrokinetic potential is −32±2 mV at pH = 6.5±0.1. The size distribution of magnetite nanoparticles was obtained by dynamic light scattering. The average size of magnetite nanoparticles is 23±6 nm. The absorption spectra of magnetite hydrosol were measured. Also the dependence of the optical density on the concentration was obtained. Molar absorption coefficients of magnetite nanoparticles were calculated at the following wavelengths: 532, 633, 660 and 785 nm.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наночастицы, в частности наночастицы оксидов железа, широко используются для биомедицинских целей *in vivo*, например, для усиления контрастирования и повышения диагностической чувствительности в магнитной резонансной томографии [1–6], целевой доставки и специфического связывания терапевтических агентов в биоткани [7–9], гипертемии с помощью переменного магнитного поля [10, 11], тканевой инженерии [12]. Тематике магнитных наночастиц и их применению посвящено большое число публикаций, включая обзоры и монографии [13–18]. Важным вопросом для последующего использования коллоидных систем является их устойчивость, которая приобретает особую значимость при биомедицинском применении коллоидов. При биомедицинском применении модификация поверхности наночастиц позволяет не только обеспечить их стабильность, но и управлять характером их взаимодействия с объектами, который определяет биосовместимость наночастиц [19]. Для модификации поверхности наночастиц используют материалы как органической природы [20–26], так и неорганической, например, такие как диоксид кремния [27], золото [28, 29]. Подобные покрытия решают двойную задачу: во-первых, препятствуют агрегации наночастиц и окислению магнетита (обе проблемы являются принципиальными при транспорте наноматериалов через кровоток); во-вторых, позволяют упростить процедуру модификации поверхности наночастиц различными специфическими лигандами для биомедицинских применений. В частности, в качестве функциональных молекул для модификации поверхности используют фолиевую кислоту [19], инсулин [30], трансферрин [31, 32], альбумин [33].

Распространенными модификациями оксидов железа являются гематит, маггемит и магнетит [34]. Анализ магнитных и токсикологических свойств показывает, что наночастицы на основе оксидов железа наряду с достаточно эффективными магнитными характеристиками обладают значительно меньшей токсичностью по сравнению с аналогами на основе никеля, кобальта и других элементов [35–37]. С точки зрения параметров и характеристик, описывающих магнитные свойства различных кристаллографических модификаций оксида железа, а значит, и эффективность их дальнейшего медицинского применения в качестве контрастирующего агента для МРТ и для гипертермии переменным магнитным полем, наиболее оптимальным является магнетит.

Множество химических методов может быть использовано для получения магнитных наночастиц – синтез в микроэмульсии [38], золь-гель синтез [39], сонохимические реакции [40], гидротермальные реакции [41], гидролиз и термолиз

прекурсоров [42] и др. Наиболее простым в реализации методом синтеза магнитных наночастиц является метод химической преципитации из растворов солей двух- и трехвалентного железа в присутствии основания [43–46]. Хотя процесс преципитации оксидов железа из раствора достаточно прост в исполнении, на результат влияет значительное число факторов, поэтому важно добиться воспроизводимости состава, распределения по размерам, электрокинетического потенциала получаемых наночастиц. В случае реализации указанной задачи следующим шагом на пути к биомедицинскому приложению наночастиц должно явиться исследование их взаимодействия с клетками и тканями. Как следствие, важными являются вопросы токсичности и биораспределения наночастиц, так как они определяются многими факторами. В настоящее время в исследованиях, посвященных возможным токсическим эффектам наночастиц металлов, недостаточно освещены вопросы изучения накопления и морфологических изменений во внутренних органах при однократном и многократном введении наночастиц. Поэтому целью представленной работы был синтез и физико-химическая характеристика наноразмерных гидрозолей магнетита, оценка их токсической активности на культуре нейтрофильных гранулоцитов и изучение морфологических изменений тканей и органов лабораторных крыс методом МРТ при однократном и многократном внутрибрюшинном введении наноматериалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наночастиц магнетита использовали гексагидрат хлорида железа (III) (99.8 %, Aldrich), тетрагидрат хлорида железа (II) (99.8 %, Aldrich), гидроксид натрия (99.8 %, Fluka) и лимонную кислоту (99.8 %, Aldrich). Все реагенты использовали без предварительной очистки. Синтез наночастиц магнетита проводили с использованием реакционной установки, подробно описанной в статье [47].

Наночастицы магнетита получали методом химической преципитации из раствора солей двух- и трехвалентного железа [46]. Первоначально готовили растворы используемых реагентов: 0.65 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 0.24 г $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ растворяли в 12 мл воды при перемешивании на магнитной мешалке при температуре 22–23 °С. Далее полученный раствор солей железа при пропускании азота быстро впрыскивали при активном перемешивании в раствор гидроксида натрия (100 мл 0.1М раствора NaOH) и оставляли при перемешивании на 30 минут в атмосфере азота. Полученный черный осадок наночастиц магнетита последовательно четыре раза промывали 25-ю миллилитрами раствора лимонной кислоты (20 мг/мл). Концентрированный коллоид магнитных наночастиц диализовали 4 дня [47]. Концентрация магнитного коллоида, определяемая методом сухого остатка, составила 8 мг/мл. Концентрация лимонной кислоты в магнитном коллоиде составила 0.3 мг/мл, которую рассчитывали в предположении о том, что покрытие из стабилизатора представляет собой монослой органических молекул, и, зная геометрические размеры молекул и наночастиц, оценивали концентрацию молекул лимонной кислоты в коллоиде. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что дисперсная фаза синтезируемых нами золей представляет собой наночастицы магнетита, причем со временем возможно окисление магнетита и образование фракции маггемита [48].

Измерение электрокинетического потенциала и размера наночастиц гидрозоля магнетита проводили с помощью анализатора Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Спектры поглощения гидрозоля магнетита измеряли с помощью спектрофотометра Specord M40 («Карл Цейс Йена», Германия).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛОИДА МАГНЕТИТА С НЕЙТРОФИЛЬНЫМИ ГРАНУЛОЦИТАМИ

•МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИЗНЕСПОСОБНОСТИ КЛЕТОК ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ОКРАШИВАНИЯ ПОСТМОРТАЛЬНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ПРОПИДИУМОМ ЙОДИДОМ (PI)

Стандартным методом оценки жизнеспособности клеток является окраска постмортальными красителями [49]. Пропидиум йодид (PI) не проникает через интактную мембрану, поэтому маркирует исключительно ДНК погибших клеток. Нейтрофильные гранулоциты изолировали из венозной крови здоровых доноров на двойном градиенте фиколла-урографина [50], дважды отмывали забуференным физиологическим раствором и взвешивали в концентрации 1 млн кл/мл. Число живых клеток к началу эксперимента по тесту с PI (Sigma, USA) оценивалось в 98–99 %.

Наночастицы оксида железа тестировались в двух концентрациях – 3.25 и 0.325 мг/мл. Клетки инкубировали с наноматериалами в течение 60 мин (37 °С), однократно отмывали забуференным физиологическим раствором (ЗФР) (200 g, 3 мин) и фиксировали 70 % этиловым спиртом на чашках Петри (Corning, USA) в течение 10 мин. Затем окрашивали раствором PI ($5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, 30 сек). После пятикратного отмывания учитывали процент окрашенных (погибших) из 100 просмотренных клеток. Оценка мазков производилась на микроскопе Olympus IX71 (Japan) с объективом x100.

В работе исследована кровь 7 здоровых доноров, каждый эксперимент проводился в трех повторностях. Оценивалась нормальность полученных распределений согласно критерию Шапиро–Уилка, после чего отличия между контролем (нейтрофилы, инкубированные без наноматериала) и опытом (нейтрофилы, инкубированные с наноматериалом) оценивали с использованием критерия Стьюдента. Различия признавались статистически значимыми при $p < 0.05$.

•ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ОРГАНОВ ЛАБОРАТОРНЫХ КРЫС С ПЕРЕВИТЫМ РАКОМ ПЕЧЕНИ ПРИ ВНУТРИБРЮШИННОМ ВВЕДЕНИИ ЦИТРАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

В эксперименте использовались 24 белые беспородные крысы самцы весом 180–200 г с перевитой опухолью – рак печени РС-1 (опухолевые штаммы получены в РОНЦ имени Н.Н. Блохина). Крысы получали однократные и многократные внутрибрюшинные инъекции стабилизированных лимонной кислотой наночастиц магнетита со средним размером 23±6 нм в дозе 700 мг/кг и 250 мг/кг веса соответственно.

Работа с лабораторными животными осуществлялась согласно протоколу исследований в соответствии с Женевской конвенцией 1985 г. о «Международных принципах биомедицинских исследований с использованием животных» и Хельсинкской декларацией 2000 г. о гуманном отношении к животным.

В первой серии эксперимента каждая из 6 крыс получала по одной внутрибрюшинной инъекции наночастиц магнетита в дозировке 700 мг/кг. Во второй серии 6 крысам вводили внутрибрюшинно один раз в сутки в течение 7 дней водный коллоид наночастиц магнетита в дозе 250 мг/кг. Доза была рассчитана на основании предварительно проведенных экспериментов. При изучении острой токсичности используемых наночастиц магнетита внутрибрюшинное введение НЧ

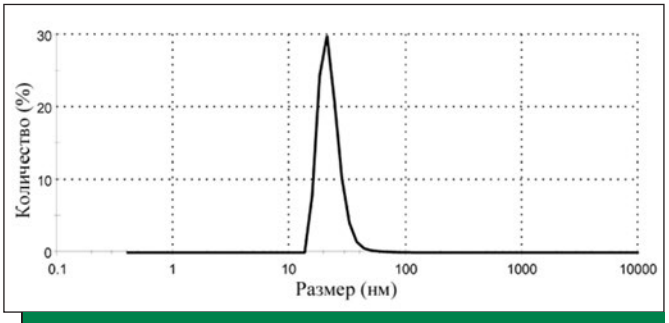


РИСУНОК 1 | Распределение наночастиц магнетита по размерам, полученное методом динамического светорассеяния

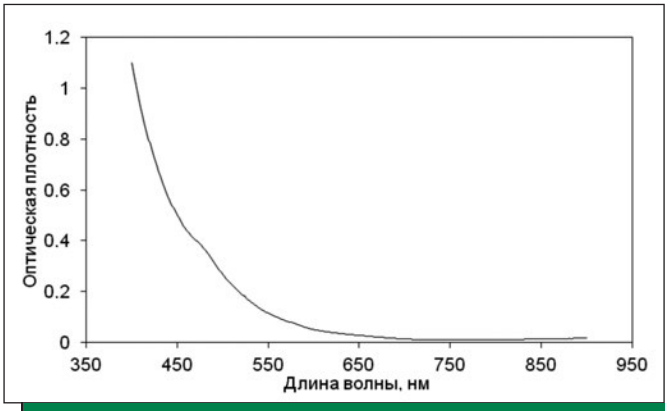


РИСУНОК 2 | Спектр поглощения гидрозоля магнетита с концентрацией 0.83 мг/мл

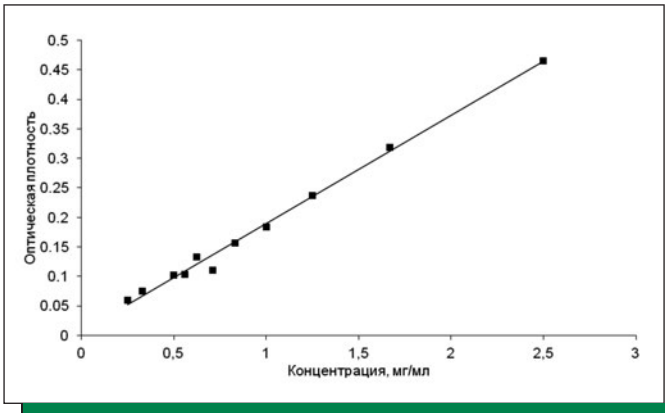


РИСУНОК 3 | Зависимость оптической плотности гидрозоля магнетита, измеренная на длине волны 532 нм, от концентрации гидрозоля магнетита

крысам в дозах от 250 до 750 мг/кг массы тела животного не влияло на их общее состояние и не приводило к гибели животных.

Были введены две контрольные группы, состоявшие из 6 крыс в каждой: в первой группе животные получали однократно в инъекцию 1 мл физиологического раствора внутрибрюшинно, а во второй – один раз в сутки 1 мл физиологического раствора в течение 7 дней внутрибрюшинно.

Магнитно-резонансная томография проводилась крысам через 24 часа [51] после последнего введения наночастиц в дозировке 700 мг/кг однократно и 250 мг/кг один раз в сутки в течение 7 дней на высокопольном томографе PhilipsAchieva 1.5T с использованием фазированной катушки. Иммобилизация животных проводилась в положении на спине с фиксацией конечностей. Экспозиция иммобилизации в каждом случае составляла 60 мин. Для наркоза вводили Золетил в концентрации 4 мг/100 г веса животного внутримышечно. Использовались быстрые «спин-эхо» протоколы (turbospinecho – tse), взвешенные по T2 и по T1. Присутствие в исследуемом объекте контрастных веществ, изменяющих преимущественно продольную релаксацию T1 (вещества, содержащие гадолиний, например, гадобутрол), в ткани вызывает появление гиперинтенсивного сигнала на T1 взвешенных изображениях (более светлое окрашивание), а контрастные вещества, изменяющие преимущественно поперечную релаксацию T2 (оксиды железа) вызывают появление гипоинтенсивного сигнала на T2 взвешенных изображениях (более темное окрашивание соответствующих маркированных областей ткани) [52].

После проведения МРТ все животные выводились из эксперимента путем декапитации и проводился забор тканей внутренних органов для гистологического исследования. Гистологическое исследование проводилось на парафиновых срезах окрашенных обзорными методами (гематоксилин и эозин) и по Перлсу (для выявления железа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получены наночастицы магнетита, стабилизированные лимонной кислотой, вследствие чего значение ζ-потенциала составило –32±2 мВ при pH = 6.5±0.1. Методом динамического светорассеяния было получено распределение наночастиц по размерам (*рис. 1*), и средний размер наночастиц составил 23±6 нм (индекс полидисперсности PDI 0.258).

На *рис. 2* представлен спектр поглощения водного золя магнетита, вид которого хорошо согласуется с литературными данными [53]. Получена зависимость оптической плотности от концентрации (*рис. 3*) и рассчитаны значения молярного коэффициента экстинкции водных золей магнетита на следующих длинах волн: 532, 633, 660 и 785 нм, которые составили 43±4, 8±1, 6±1, 3±1 л/(моль·см) соответственно. Выбор длин волн обусловлен стандартными источниками лазерного излучения (532, 633 и 785 нм), а также максимумом спектральной зависимости интенсивности излучения светодиода, используемого для фотодинамической терапии с применением фотосенсибилизаторов на основе фталоцианинов (660 нм).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛОИДА МАГНЕТИТА С КЛЕТКАМИ КРОВИ

Оценку биобезопасности необходимо производить на культурах клеток, которые интернализируют тестируемые вещества [54]. Поэтому в работе использованы нейтрофильные гранулоциты, для которых отмечены разные варианты интернализации наноматериалов (кавеол-зависимое, рафт-зависимое, клатрин-зависимое). В целом нейтрофилы способны поглощать вещества субмикронных размеров, в том числе абиотические вещества (как правило, предварительно их поверхность модифицируется белками плазмы), представляя собой одну из основных систем клиренса в кровотоке. При этом они, с одной стороны, неизбежно запускают механизмы биодеструкции вновь поглощенных частиц, с другой – частицы в начальном или трансформированном состоянии могут оказывать негативное воздействие на различные звенья цитотоксического комплекса нейтрофилов [55]. Для тестируемой суспензии наночастиц магнетита выявлено зависимое от концентрации снижение жизнеспособности клеток. В частности, в концентрации 0.325 мг/мл жизнеспособность нейтрофилов сохранялась на уровне 88.6±21.7 %. Сравнение с контролем не выявило статистически значимых различий: при аналогичном времени инкубации культуры нейтрофилов без наномате-

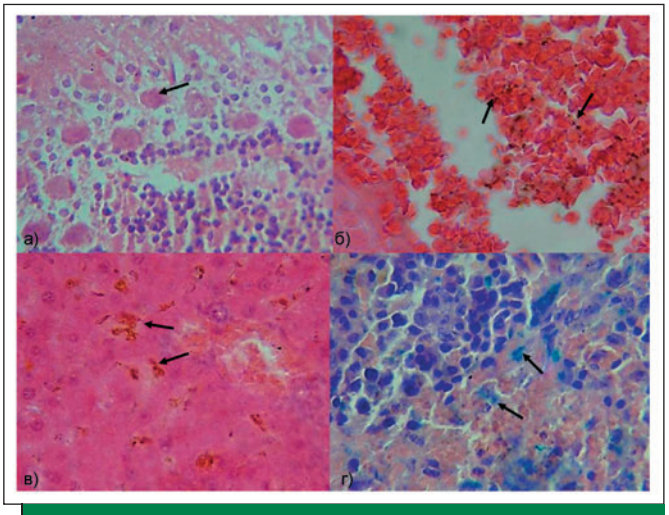


РИСУНОК 4 | а – головной мозг. Дистрофические изменения клеток Пуркинье в мозжечке. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. х 400; б – эритроциты и конгломераты наночастиц в сосуде миокарда. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. х 400; в – печень, скопление гранул наночастиц в клетках Купфера. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. х 400; г – селезенка, скопление гранул синего цвета. Окраска по Перлсу с докрашиванием гематоксилином и эозином. Ув. х 400

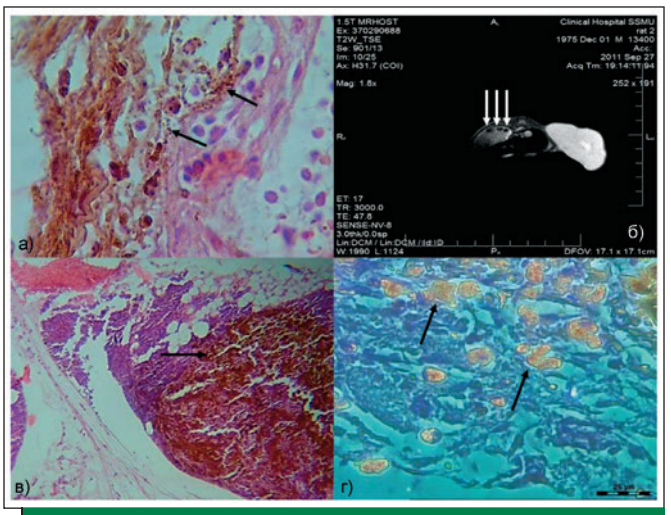


РИСУНОК 5 | а – скопление наночастиц в стенке брюшной полости по ходу их введения. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. х 400; б – МРТ снимок крыс с перевитым раком печени РС-1, справа опухоль, слева брюшной полости 3 лимфоузла, накопившие наночастицы; в – селективное накопление справа наночастиц железа в лимфатическом узле. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. х 100; г – темнопольная микроскопия в режиме фазового контраста. Скопление наночастиц светится желтым цветом. Окраска гематоксилином и эозином. Ув. х 600

риалов их жизнеспособность сохраняется на уровне 96.3±4.3 % ($p < 0.05$). Однако увеличение концентрации магнетита до 3.25 мг/мл (в 10 раз) вызвало значительное и существенное падение жизнеспособности нейтрофильных гранулоцитов до уровня 34.2±10.3 % ($p < 0.05$). Результаты видеозахвата также демонстрируют изменения в морфологии клеток при повышении концентрации: отмечается уплощение ядра, в то время как инкубация с малыми дозами коллоида оксида железа не вызывала существенных морфологических видоизменений клеток. При практическом использовании магнетита важно правильно подбирать дозу для того, чтобы не нарушать жизнеспособность клеток. Результаты исследования взаимодействия нейтрофильных гранулоцитов с коллоидным магнетитом показывают, что морфология и выживаемость клеток зависят от концентрации используемого наноматериала.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ОРГАНОВ ЛАБОРАТОРНЫХ КРЫС С ПЕРЕВИТЫМ РАКОМ ПЕЧЕНИ ПРИ ВНУТРИБРЮШИННОМ ВВЕДЕНИИ ЦИТРАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА

При однократном и многократном внутрибрюшинном введении наночастиц магнетита отмечаются дистрофические изменения клеток в виде набухания и зернистой дистрофии эпителия извитых канальцев почек, зернистой дистрофии гепатоцитов и кардиомиоцитов, ишемические повреждения клеток Пуркинье, которые были более выражены при многократном введении, однако в обеих группах имели обратимый характер [56].

В селезенке при однократном введении магнетита отсутствовали выраженные изменения. В случае многократного введения отмечалось преобладание полнокровной красной пульпы над белой, формировались фолликулы с четкой мантийной зоной и гиперплазией светлых герминативных центров. В обеих группах в клетках выявлялись включения черного цвета (вероятно, конгломераты наночастиц).

В головном мозге, миокарде, печени, легких развивались признаки нарушения крово- и лимфообращения, проявляющиеся в виде полнокровия сосудов, сепарации крови, отека, развитии диапедезных и очаговых кровоизлияний вплоть до появления нитей фибрина в сосудах печени (*рис. 4*). Данные изменения более выражены при многократном внутрибрюшинном введении наночастиц магнетита. Мы считаем, что обнаруженные в клетках головного мозга ишемические повреждения являются следствием гипоксии сосудистого генеза (*рис. 4а*).

При внутрибрюшинном однократном и многократном введении наночастиц магнетита, их скопления отмечались в месте введения, а также в лимфатических узлах брюшной полости. При длительном введении накопление наночастиц было настолько выраженным, что лимфатические узлы являлись контрастными на МРТ (*рис. 5б*). Наночастицы магнетита способны изменять поперечную релаксацию T_2, и их присутствие вызывает более темное окрашивание тканей [52]. Тот факт, что данные скопления были представлены наночастицами магнетита, в дальнейшем подтвердился данными аутопсии, гистологическими исследованиями (*рис. 5а*, *в*) и результатами темнопольной микроскопии лимфатических узлов (*рис. 5г*).

Единичные скопления частиц обнаруживались в сосудах миокарда и клетках Купфера печени, в то время как в перевитой опухоли рака печени накопление наночастиц не подтвердилось ни морфологическими методами, ни данными МРТ (*рис. 5*). При гистологическом исследовании в перевитой опухоли не было выявлено изменений по сравнению с контрольной группой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы наночастицы магнетита, стабилизированные лимонной кислотой, электрокинетический потенциал которых составил −32±2 мВ при pH = 6.5±0.1. Получено распределение наночастиц по размерам методом динамического светорассеяния, и средний размер наночастиц составил 23±6 нм. Записаны спектры поглощения гидрозолей магнетита с различной концентрацией и рассчитаны значения молярных коэффициентов поглощения для различных длин волн (532, 633, 660 и 785 нм).

В системе *in vitro* выявлена низкая цитотоксичность малых концентраций магнетита в отношении нейтрофильных гранулоцитов. В то же время часовая инкубация с наночастицами в концентрации 3.25 мг/мл приводит к падению жизнеспособности клеток ниже 50 %. Помимо выраженного летального эффекта высоких концентраций магнетита выявлены существенные морфологические изменения клеток крови.

Синтезированные коллоиды были введены внутрибрюшинно крысам с перевитой опухолью – рак печени РС-1. Основные изменения при внутрибрюшинном однократном и многократном введении наночастиц железа представлены обратимыми дистрофическими и ишемическими повреждениями клеток паренхиматозных органов и нарушениями лимфо- и кровообращения, что позволяет сделать вывод о низком цитотоксическом эффекте исследованных наночастиц магнетита. При внутрибрюшинном методе введения максимальное количество наночастиц накапливается в лимфатических узлах брюшной полости, что обусловлено выполнением ими барьерной функции и поглощением наночастиц макрофагами. При МРТ-исследовании сигнальные характеристики привитых опухолей у лабораторных животных контрольных и исследуемых групп – идентичны, опухоли изоинтенсивны на Т2 и Т1 взвешенных изображениях. Результаты проведенного исследования позволяют сделать вывод о возможности применения МРТ для неинвазивного качественного определения наночастиц магнетита *in vivo* и морфологического исследования для верификации данных МРТ и оценки токсичности наночастиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-33088 мол_а_вед.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weissleder R., Bogdanov A., Neuwelt E.A., Papisov M. // Longcirculating iron oxides for MR imaging. Adv. Drug Delivery Rev. 1995. V. 16. P. 321.
2. Reimer P., Weissleder R. // Development and experimental application of receptor-specific MR contrast media. Radiologe. 1996. V. 36. P. 153.
3. Chouly C., Pouliquen D., Lucet I., Jeune JJ., Jallet P. // Development of superparamagnetic nanoparticles for MRI: effect of particle size, charge and surface nature on biodistribution. J. Microencapsulation. 1996. V. 13. P. 245.
4. Okon E., Pouliquen D., Okon P., Kovaleva Z.V., Stepanova T.P., Lavit S.G., Kudryavtsev B.N., Jallet P. // Biodegradation of magnetite dextran nanoparticles in the rat: A histologic and biophysical study. Lab Invest. 1994. V. 71. P. 895.
5. Jung C.W., Jacobs P. // Physical and chemical properties of superparamagnetic iron-oxide MR contrast agents; ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil. Magn. Reson. Imaging. 1995. V. 13. P. 661.
6. Jun Y., Lee J.-H., Cheon J. // Chemical Design of Nanoparticle Probes for High-Performance Magnetic Resonance Imaging. Angewandte Chemie International Edition. 2008. V. 47. P. 5122.
7. Gupta P.K., Hung C.T. // Magnetically controlled targeted microcarrier systems. Life Sci. 1989. V. 44. P. 175.
8. Lubbe A.S., Bergemann C., Huhnt W., Fricke T., Riess H., Brock J.W., Huhn D. // Preclinical experiences with magnetic drug targeting: tolerance and efficacy. Cancer Res. 1996. V. 56. P. 4694.
9. Gupta A.K., Curtis A.S.G. // Lactoferrin and ceruloplasmin derivatized superparamagneticiron oxide nanoparticles for targeting cell surface receptors. Biomaterials. 2004. V. 25. P. 3029.
10. Chan D.C.F., Kirpotin D., Bunn P.A. // Synthesis and evaluation of colloidal magnetic iron-oxides for the site-specific radiofrequencyinduced hyperthermia of cancer. J. Magn. Magn. Mater. 1993. V. 122. P. 374.
11. Häfeli U., Schütt W., Teller J., Zborowski M. Scientific and clinical applications of magnetic carriers. New York: Plenum Press. 1997.
12. Levy M., Lagarde F., Maraloiu V.-A., Blanchin M.-G., Gendron F., Wilhelm C., Gazeau F. // Degradability of superparamagnetic nanoparticles in a model of intracellular environment: follow-up of magnetic, structural and chemical properties. Nanotechnology. 2010. V. 21. P. 395103.
13. Mrinmoy D., Ghosh P.S., Rotello V.M. // Applications of Nanoparticles in Biology. Advanced Materials. 2008. V. 20. P. 4225.
14. Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. // Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2064.
15. Cornell R.M., Schertmann U. Iron oxides in the laboratory; preparation and characterization. Weinheim: VCH. 1991.
16. Cotton F.A., Wilkinson G. In: Advanced inorganic chemistry. New York: Wiley Interscience. 1988.
17. Liz-Marzarn L.M., Kamat P.V. Nanoscale Materials. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2003.
18. Kim D.K., Zhang Y., Voit W., Rao K.V., Muhammed M. // Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 225. P. 30.
19. Zhang Y., Kohler N., Zhang M. // Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. Biomaterials. 2002. V. 23. P. 1553.
20. Miller E., Peppas N.A., Winslow D.N. // Morphological changes of ethylene/ vinyl acetate based on controlled delivery systems during release of water-soluble solutes. J. Memb. Sci. 1983. V. 14. P. 79.
21. Zhao X., Harris J.M. // Novel degradable poly(ethylene glycol) hydrogels for controlled release of protein. J. Pharm. Sci. 1998. V. 87. P. 1450.
22. Ruiz J.M., Benoit J.P. // In vivo peptide release from poly(lactic-coglycolic acid) copolymer 50/50 microspheres. J. Cont. Rel. 1991. V. 16. P. 177.
23. Li J.K., Wang N., Wu X.E. // A novel biodegradable system based on gelatin nanoparticles and poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres for protein and peptide drug delivery. J. Pharm. Sci. 1997. V. 86. P.891.
24. Akiyoshi K., Sunmoto J. // Supramolecular assembly of hydrophobized polysaccharides. Supramol. Sci. 1996. V. 3. P. 157.
25. Schwick H.G., Heide K. // Immunochemistry and immunology of collagen and gelatin. Bibliotheca Haematol. 1969. V. 3. P. 111.
26. Massia S.P., Stark J., Letbetter D.S. // Surface immobilized dextran limits cell adhesion and spreading. Biomaterials. 2000. V. 21. P. 2253.
27. Yu J., Lee C.-W., Im S.-S., Lee J.-S. // Structure and magnetic properties of SiO_2 coated Fe_2O_3 nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation process. Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. V. 4. P. 55.
28. Chen M., Yamamuro S., Farrell D., Majetich S.A. // Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications. J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 7551.
29. Lin J., Zhou W., Kumbhar A., Fang J., Carpenter E.E., O'Connor C.J. // Gold-coated iron (Fe@Au) nanoparticles: synthesis, characterization, and magnetic field-induced self-assembly. J. Solid State Chem. 2001. V. 159. P. 26.
30. Gupta A.K., Berry C., Gupta M., Curtis A. // Receptor-mediated targeting of magnetic nanoparticles using insulin as a surface ligand to prevent endocytosis. IEEE Trans. Nanobiosci. 2003. V. 2. P. 256.
31. Moore A., Basilion J., Chiocca E.A., Weissleder R. // Measuring transferrin receptor gene expression by NMR imaging. Biochim. Biophys. Acta. 1998. V. 1402. P. 239.
32. Berry C.C., Charles S., Wells S., Dalby M.J., Curtis A.S.G. // The influence of transferrin stabilised magnetic nanoparticles on human dermal fibroblasts in culture. Int. J. Pharm. 2004. V. 269. P. 211.
33. Baker M.E. // Albumin's role in steroid hormone action and the origins of vertebrates: is albumin an essential protein. FEBS Lett. 1998. V. 439. P. 9.
34. Jubb A.M., Allen H.C. // Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. Appl. Mater. & Interf. 2010. V. 10. P. 2804.
35. Weissleder R., Stark D.D., Engelstad B.L., Bacon B.R., Compton C.C., White D.L., Jacobs P., Lewis J. // Superparamagnetic iron oxide: pharmacokinetics and toxicity. AJR Am. J. Roentgenol. 1989. V. 152. P. 167.
36. Lubbe A.S., Alexiou C., Bergemann C. // Clinical applications of magnetic drug targeting. J. Surg. Res. 2001. V. 95. P. 200.
37. Kaminski M.D., Rosengart A.J. // Detoxification of blood using injectable magnetic nanoparticles: a conceptual technology description. J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 293. P. 389.
38. Chin A.B., Yaacob I.I. // Synthesis and Characterization of magnetic Iron Oxide Nanoparticles via microemulsion and Massart's procedure. J. Mater. Process Technol. 2007. V. 191. P. 235.
39. Albornoz C., Jacobo S.E. // Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid. J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 305. P. 12.
40. Kim E.H., Lee H.S., Kwak B.K., Kim B.K. // Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. J. Magn. Magn. Mater. 2005. V. 289. P. 328.
41. Wan J., Chen X., Wang Z., Yang X., Qian Y. // A soft-template-assisted hydrothermal approach to single-crystal Fe3O4 nanorods. J. Cryst. Growth. 2005. V. 276. P. 571.
42. Kimata M., Nakagawa D., Hasegawa M. // Preparation of monodisperse magnetic particles by hydrolysis of iron alkoxide. Powder Technol. 2003. V. 132. P. 112.
43. Martinez-Mera I., Espinosa M.E., Perez-Hernandez R., Arenas-Alatorre J. // Synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactants at room temperature. J. Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4447.
44. Sun Y.-K., Ma M., Zhang Y., Gu N. // Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite/ Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2004. V. 245. P. 15.
45. Lee S.-J., Jeong J.-R., Shin S.-C., Kim J.-C., Kim J. // Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique. J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 282. P. 147.
46. Massart R. // Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. IEEE Transactions on Magnetics. 1981. V. 17. P. 1247.

47. Герман С.В., Иноземцева О.А., Маркин А.В., Метвалли Х., Хомутов Г.Б., Горин Д.А. // Структурные особенности наночастиц магнетита, полученных в инертной атмосфере. Колл. Журн. 2013. (Принята к печати).
48. Dincer I., Tozkoparan O., German S.V., Markin A.V., Yildirim O., Khomutov G.B., Gorin D.A., Venig S.B., Elerman Y. // Effect of the Number of Iron Oxide Nanoparticle Layers on the Magnetic Properties of Nanocomposite LbL Assemblies. J. Magnetism and Magnetic Materials. 2012. V. 324. P. 2958.
49. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Часть первая. / Под ред. А.Н. Миронова. М.: Гриф и К. 2012. 944 с.
50. Подосинников И.В., Нилова Л.Г., Бабиченко И.В. // Метод определения хемотоксической активности лейкоцитов. Лабораторное дело. 1981. № 8. С. 68.
51. Khlebtsov N., Dykman L. // Biodistribution and toxicity of engineered gold nanoparticles: a review of in vitro and in vivo studies. Chem Soc Rev. 2011. V. 40. P. 1647.
52. Тараховский Ю.С. Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ. М.: Издательство ЛКИ. 2011. 280 с.
53. Donselaar L.N., Philipse A.P. // Interactions between Silica Colloids with Magnetite Cores: Diffusion, Sedimentation and Light Scattering. J. Colloid and Interface Science. 1999. V. 212. P. 14.
54. Gupta A.K., Gupta M. // Cytotoxicity suppression and cellular uptake enhancement of surface modified magnetic nanoparticles. Biomaterials. 2005. V. 26. P. 1565.
55. Плескова С.Н., Горшкова Е.Н., Михеева Э.Р., Шушунов А.Н. // Исследование биосовместимости наночастиц с флюоресцентным центром Er/Yb в системе с нейтрофильными гранулоцитами. Цитология. 2011. Т. 53. № 5. С. 444.
56. Аничков Н.М., Пальцев М.А. Патологическая анатомия в 2-х томах. М.: Издательство «Медицина». 2001. 1944 с.

Правила для авторов

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Журнал «Российские нанотехнологии» публикует статьи междисциплинарного характера по фундаментальным вопросам исследования структуры и свойств наноразмерных объектов и наноматериалов, а также работы, в которых рассмотрены технологии их получения и обработки, практическая реализация изделий и устройств на их основе. Журнал выпускает издательский дом «Парк-медиа» при поддержке Министерства образования и науки РФ. Журнал на английском языке издает МАИК «Наука/Интерпериодика» под названием «Nanotechnologies in Russia». Периодичность – 6 раз в год.

2. Публикация статей в отечественных и зарубежных журналах исключает публикацию этих же статей в журнале «Российские нанотехнологии». Журнал, как правило, не публикует детализации хорошо известных и описанных в литературе явлений и закономерностей. Редколлегия оставляет за собой право публиковать не все присылаемые статьи вследствие ограниченного объема журнала.

3. Редакция журнала «Российские нанотехнологии» просит авторов руководствоваться приведенными ниже правилами. Статьи, оформленные без соблюдения этих правил, к рецензированию не принимаются.

Журнал принимает статьи от авторов из Российской Федерации. Основные типы публикаций в журнале «Российские нанотехнологии»:

- обзор объемом до 50 000 знаков (22–25 печатных страниц);
- оригинальная статья объемом до 30 000 знаков (13–15 печатных страниц);
- оригинальное сообщение объемом до 15 000 знаков (7–8 печатных страниц).

Публикация научных статей в журнале бесплатная. Гонорар авторам статей не выплачивается. С аспирантов плата за публикацию рукописей не взимается.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАТЕЙ

Статьи в журнал принимаются через интернет-систему, разработанную НЭИКОН. Для загрузки статьи зайдите на сайт nanorf.ru в подраздел «Правила для авторов» меню «Авторам журнала» или пройдите по ссылке http://nanorf.elpub.ru/index.php/nanorf/user/register. После несложной процедуры регистрации в системе, вы легко сможете загрузить статью. По вопросам загрузки обращайтесь к редактору Сергею Озерину: sozerin@strf.ru

Статьи, оформленные с нарушением правил, к рецензированию не принимаются. Результаты рецензирования и решение редколлегии о принятии представленной статьи к публикации в журнале «Российские нанотехнологии» сообщаются авторам по электронной почте. В случае принятия статьи к публикации авторы, помимо согласованного в процессе рецензирования электронного варианта, представляют идентичную твердую копию, подписанную всеми авторами, в редакцию журнала «Российские нанотехнологии» по адресу:

Почтой – 119311, Москва, а/я 136, ООО «Парк-медиа»

Лично – Москва, Ленинские горы, владение 1, стр. 75Г, Научный парк МГУ, корпус 6, комната 628, ООО «Парк-медиа», тел/факс: +7 (495) 930-87-07

К печатному варианту статьи должны быть приложены или высланы почтой следующие сопроводительные документы:

1. направление от организации или учреждения, в котором была выполнена работа, с указанием на возможность опубликования представленного материала в открытой печати;
2. подписанный всеми авторами лицензионный договор о передаче права использования произведения (текст договора можно скачать с сайта nanorf.ru).
3. подписанный всеми авторами договор о передаче авторского права МАИК «Наука/Интерпериодика» для англоязычной версии журнала (текст договора можно скачать с сайта МАИК).

Без представления указанных сопроводительных документов принятая к публикации статья опубликована не будет.

ТРЕБОВАНИЯ К ПРЕДОСТАВЛЯЕМЫМ ФАЙЛАМ

- Рекомендуемые форматы файлов: *.doc или *.rtf.
- Название файла должно начинаться с фамилии первого автора.
- В названии файла нежелательно использовать кириллицу и пробелы (пробелы заменяются знаком _).
- Файлы статей должны быть полностью идентичны напечатанному оригиналу, предоставленному редакции журнала, или содержать внесенную редакцией правку. Исправления, дополнения и т.п., внесенные без ведома редакции, учитываться не будут. Более того, такие электронные версии не могут быть использованы.
- Готовый материал должен содержать файл с УДК, **работающим электронным адресом** для переписки, аннотацией на русском (не менее 500 знаков с пробелами) и английском языках (а также русское и английское название статьи), текстом статьи, списком литературы, подписями к рисункам, таблицами и схемами, не смешанными друг с другом. Иллюстрации предоставляются отдельными файлами.

ТРЕБОВАНИЯ К ТЕКСТОВЫМ МАТЕРИАЛАМ

- Рекомендуется использование редактора Microsoft Word 2003.
- Нежелательно использование макросов.
- Весь текст набирается шрифтом Times New Roman 12 pt через полуторный интервал.
- Запрещается использовать более одного пробела между словами.
- Не следует использовать редактор формул MathType, пользуйтесь стандартным редактором формул MS Word (Microsoft equation 3.0).
- Запрещено использовать при наборе текста автоматическое создание сносок, автоматический перенос или автоматический запрет переносов, создание автоматических нумерованных списков и т.п.
- Таблицы создаются в MS Word (меню Таблица – Добавить таблицу) или MS Excel. Таблицы, набранные вручную (с помощью большого числа пробелов, без использования ячеек), к верстке не принимаются.
- Строки в пределах абзаца не должны разделяться символом возврата каретки (обычно клавиша Enter) или символом разрыва строки (Shift+Enter). Тексты с разделением строк в пределах абзаца такими символами к верстке не принимаются.
- При подготовке текста рекомендуется использовать режим отображения непечатаемых символов в MS Word (Ctrl+Shift+8).
- Обязательно указание названия программы и № госконтракта при наличии поддержки Минобрнауки России.

ТРЕБОВАНИЯ К ИЛЛЮСТРАЦИЯМ

- Иллюстрации не следует вставлять в файлы MS Word.
- Иллюстрации должны предоставляться в двух экземплярах: для цветной верстки и для чернобелой.
- Иллюстрации должны иметь разрешение не менее 250 dpi для цветных и полутоновых изображений и не менее 600 dpi для черно-белых.
- Недопустимо сохранение в файлах неиспользуемых путей обтравок и дополнительных каналов (Path и Alpha Channel), скрытых слоев.
- Форматы файлов – Adobe Photoshop до CS2 включительно, tif, bmp, jpg, eps, dcs 1.0, dcs 2.0 (без дополнительных каналов), psd.
- **Обозначения на рисунках (например, подписи координатных осей) должны быть даны на русском языке.**

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО НАБОРУ И ОФОРМЛЕНИЮ ТЕКСТА

- Десятичные цифры набираются только через точку, а не через запятую (0.25, не 0,25).
- Используются угловые кавычки (елочки): «елочки». Английские кавычки используются только для «кавычек “внутри” кавычек».
- Буква «ё» везде заменяется на «е», кроме фамилий и особых случаев (когда замена приводит к искажению смысла текста).
- Между инициалами и фамилией всегда ставится пробел: А.А. Иванов.
- Во всем тексте, кроме даты поступления, все даты в виде «число.месяц.год» набиваются следующим образом: 02.05.1991, 26.12.1874 и т.п.
- Точка не ставится после: УДК, заглавия статьи, авторов, адресов, заголовков, названий таблиц, подписей к рисункам и схемам, размерностей (г – грамм, кг – килограмм, т – тонна, нм – нанометров, мм – миллиметров).
- Точка ставится после: сносок (в том числе в таблицах), примечаний к таблице, краткой аннотации, сокращений (мес. – месяц, г. – год, т. пл. – температура плавления), но не ставится в подстрочных индексах: $T_{пл}$ – температура плавления. Исключения: млн (миллион), млрд (миллиард), с (секунда), мин (минута), град (градус) – без точки.
- Заголовки в тексте не нумеруются (неверно: «4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ», верно: «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ»). Не следует использовать многоуровневые заголовки, каждому разделу текста должен соответствовать свой заголовок первого уровня.

СОКРАЩЕНИЯ И АББРЕВИАТУРЫ

- Сокращения из нескольких слов разделяются пробелами (760 мм рт. ст.; т. пл.; пр. гр.; ч. д. а.; ос. ч.), за исключением самых общеупотребительных (и т.д.; и т.п.; т.е.; т.о.).
- Аббревиатуры или формулы химических соединений, употребляемые как прилагательные, пишутся через дефис: ИК-спектроскопия, ПЭ-пленка, ЖК-состояние, Na^+-форма, ОН-группа, но: группа ОН.

РАЗМЕРНОСТИ

- Размерности отделяются от цифры пробелом (100 кПа, 77 К, 10.34(2) Å, 20 °С). Дробные размерности: 58 Дж/моль, 50 м/с^2. Исключение: пробел не ставится между числом и обозначением углового градуса (минут, секунд): 90°.
- Для сложных размерностей допускается использование как отрицательных степеней: Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$, так и скобок: Дж/(моль·К) или Дж (моль·К)$^{-1}$, если это облегчает их прочтение. Главное условие – соблюдение единообразия написания одинаковых размерностей по статье.
- При перечислении, а также в числовых интервалах размерность приводится лишь для последнего числа (18–20 Дж/моль), за исключением угловых градусов.
- Размерности переменных пишутся через запятую (Е, кДж/моль), подлогарифмических величин – в квадратных скобках, без запятой: ln *t* [мин].

ПРОБЕЛЫ МЕЖДУ СЛОВАМИ

- Ссылки на рисунки, таблицы, схемы, элементы рисунков набираются с пробелами, курсивом: *рис. 1*, *табл. 2*, *схема 3*, *кривая 4* вместо рис.1, табл.2, схема 3, кривая 4.
- Кавычки и скобки не отделяются пробелами от заключенных в них слов: (при 300 К), (б), (3); не (при 300 К), (б), (3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Инициалы ставятся после фамилий авторов и редакторов и не разделяются пробелами между собой: Иванов А.А., Petrov B.B.
- Год, том, номер журнала и т.п. разделяются между собой и отделяются от соответствующих цифр точками: 1992. Т. 29. № 2. С. 213. или 1992. V. 29. № 2. P. 213.
- Для обозначения номера как русского, так и иностранного журнала употребляется символ «№». В названиях журналов слово «журнал» сокращается до *Журн*.

Для рекламодателей

Журнал «Российские нанотехнологии» – это ведущее научное периодическое издание о нанотехнологиях. В нем представлена информация как о конкретных российских разработках, так и об отрасли в целом.

Периодичность выхода издания: один раз в два месяца, печатный тираж – 1000 экземпляров.

Журнал распространяется по подписке, и ваша реклама, размещенная в нашем издании, будет ориентирована на целевую аудиторию читателей нашего журнала: директоров и ведущих специалистов научно-исследовательских институтов, топ-менеджеров промышленных предприятий, технологических и инновационных компаний, руководителей и ведущих специалистов инвестиционных организаций, представителей и экспертов государственных органов власти.

Вашу рекламу увидят пользователи планшетов iPad и Android

График выхода журнала в 2013 г.*

Том 8, № 1–2 – 17 февраля
Том 8, № 3–4 – 29 марта
Том 8, № 5–6 – 27 мая
Том 8, № 7–8 – 29 июля
Том 8, № 9–10 – 14 октября
Том 8, № 11–12 – 9 декабря

** – представлять рекламу необходимо за 3 недели до выхода номера.*

Стоимость размещения рекламного модуля:

Формат	Стоимость (руб.)* Одна публикация
Разворот	82 500
2-я обложка	70 400
3-я обложка	63 800
4-я обложка	75 900
1 полоса	25 000
1/2 полосы	15 400
2/3 полосы	19 800
1/3 полосы	11 440
1/4 полосы	7480

Наценка 10 % за специальное размещение (определенная позиция в журнале).
У нас есть система скидок, которая зависит от количества размещений.

Стоимость размещения текстовой рекламы

Количество знаков	Стоимость (руб.)
250 зн.	2700
250 зн. +	2500 + 100 руб. за каждые 20 зн.

Хотим обратить ваше внимание, что у нас существуют партнерские программы на год и на полугодие.

С вопросами и предложениями по рекламе обращайтесь
по телефону: + 7 (495) 930-88-51
или по электронной почте: info@strf.ru

РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ



Что нового в области нанотехнологий?

узнай всего за 7200 рублей

7200 РУБЛЕЙ – ЦЕНА ГОДОВОЙ ПОДПИСКИ, ВКЛЮЧАЯ НДС

20% СКИДКА:

физическим лицам

Электронная версия журнала еще дешевле – *4400 рублей в год*

или через Научную электронную библиотеку: elibrary.ru
Интернет-магазин esmi.subscribe.ru
В базе integrum.ru
В базе scan-interfax.ru

Каталоги Роспечати
(индексы 59880, 35607)
и «Пресса России» (индекс 42368)

Альтернативные агентства:
Урал-пресс www.ural-press.ru,
Интер-почта www.interpochta.ru,
Информнаука www.informnauka.com,
Артос-Гал www.setbook.ru

Подписка в редакции:
119234, Москва, Ленинские горы,
Научный парк МГУ, владение 1,
строение 75Г, офис 628
Телефон/ факс: +7 (495) 930 87 07
E-mail: podpiska@nanorf.ru,
Web-site: www.nanoru.ru, www.nanorf.ru

России нужна наука, науке нужна реформа, вам нужен STRF.ru

Работает при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ



ЛУЧШЕЕ ИНТЕРНЕТ-СМИ PRO ОБРАЗОВАНИЕ 2010

ИННОВАЦИИ В РОССИИ ГЛАЗАМИ ЖУРНАЛИСТОВ 2011

Лучшее российское интернет-СМИ о науке, образовании, инновациях

**На мобильных устройствах с диагональю менее 7" загружается облегченная версия сайта*

Научный журнал
выходит 6 раз в год

Доступно для загрузки из App Store



Теперь на iPad

Наше приложение доступно в «Киоске» AppleStore в разделе «Наука».
Стоимость полугодовой подписки — 1449 рублей.