



МИР материалов и технологий

Металл/полупроводник
содержащие
нанокompозиты

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

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2016

УДК 537, 544.7, 576

ББК 22.3

М54

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

М54 Металл/полупроводник содержащие нанокompозиты

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

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 624с. ISBN 978-5-94836-464-3

В учебном пособии представлены различные физико-химические, электрофизические и эксплуатационные свойства композиционных материалов, содержащих металлические и полупроводниковые наночастицы. Материал можно условно разбить на несколько блоков, в которых рассматриваются строение наночастиц и их поведение при воздействии электрического, магнитного и электромагнитного полей. Также уделено внимание исследованию биологических систем и применению наноматериалов в медицине. Ряд явлений, обсуждаемых в книге, интересны не только с научной точки зрения, но и сулят заметный практический выход, а в некоторых случаях уже эффективно используются в промышленных масштабах. В заключение рассматриваются актуальные проблемы, связанные с воздействием нанообъектов на организм человека вследствие биологической активности наночастиц, обусловленной их высокой проникающей способностью и эффективным взаимодействием с живой клеткой.

Все вопросы, обсуждаемые в книге, представлены высококвалифицированными специалистами, активно работающими в разных областях нанотехнологий. Наряду с учебным и обзорным материалом, излагаются и оригинальные исследования авторов, обобщающие их работы нескольких последних лет. Предлагаемое пособие будет полезно читателям широкого круга интересов от студентов и аспирантов до преподавателей и научных сотрудников, интересующихся различными аспектами теории и практики явлений, протекающих в нанокompозитах.

УДК 537, 544.7, 576

ББК 22.3

© 2016, Трахтенберг Л.И., Мельников М.Я.

© 2016, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-464-3

Содержание

Введение.

Трахтенберг Л.И., Мельников М.Я. 13

Список аббревиатур с расшифровкой..... 25

ГЛАВА 1. ЗАРЯДОВАЯ СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ.

Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И. 30

1.1. Свободная энергия при неоднородном распределении зарядов
в сферической наночастице 33

1.2. Методика расчета 38

1.3. Результаты расчетов и обсуждение 40

1.4. Качественное описание распределения заряда и потенциала
внутри наночастицы 45

1.5. Одноэлектронные квантовые состояния 46

1.6. Приложение 48

Заключение 49

 Авторы 50

 Литература 51

ГЛАВА 2. ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С ПРИСАДКОЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

Бочаров Г.С., Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В. 54

2.1. Экспериментальные исследования электропроводности композитов
с присадкой УНТ 56

 Первые эксперименты 56

 Анализ экспериментальных данных по перколяционной
 проводимости 57

 Зависимость перколяционного порога от АО 63

 Перколяционная проводимость в переменном поле 64

2.2. Моделирование перколяционной проводимости композитов
с присадкой УНТ 68

 Перколяционная модель проводимости нанокомпозитов 70

 Влияние параметров УНТ на положение перколяционного
 порога 71

 Неомическая проводимость композитов с присадкой УНТ 75

Заключение 80

 Авторы 81

 Литература 81

ГЛАВА 3. ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСФЕРАХ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ.

<i>Астапенко В.А., Свита С.Ю.</i>	85
3.1. Поглощение ультракоротких электромагнитных импульсов металлическими наносферами в диэлектрической матрице	87
3.2. Рассеяние электромагнитных импульсов на металлических наносферах	94
Общие формулы	94
Влияние среды	96
Влияние углов рассеяния	98
Зависимость вероятности рассеяния от длительности УКИ	100
Сопоставление с золотыми наносферами	103
Заключение	104
Авторы	106
Литература	106

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕДИНИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ.

<i>Гатин А.К., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.</i>	109
4.1. Условия проведения эксперимента	111
4.2. Наночастицы золота	115
Аморфные наночастицы золота на поверхности ВОПГ	115
Кристаллические наночастицы золота на поверхности ВОПГ	118
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного кремния	119
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного алюминия	120
Кристаллические наночастицы золота на поверхности окисленного титана	121
Результаты и выводы	121
4.3. Наночастицы никеля	122
Аморфные наночастицы никеля на графите	122
Кристаллические наночастицы никеля на графите	125
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного алюминия	127
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного кремния	127
Кристаллические наночастицы никеля на поверхности окисленного титана	128
Результаты и выводы	129

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

ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-П-КСИЛИЛЕНА.

<i>Стрельцов Д.Р., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н.</i>	175
5.1. Низкотемпературная газофазная полимеризация п-ксилилена	177
5.2. Структура, электропроводность, оптические свойства наноконпозитов поли-п-ксилилен-серебро	184



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

ГЛАВА 6. АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИТНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВТСП $YBa_2Cu_3O_{6,93}$ ПОД ВЛИЯНИЕМ НАНОМАСШТАБНОГО СТРУКТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ.

<i>Мамсурова Л.Г., Пигальский К.С., Трусевич Н.Г.</i>	218
6.1. Особенности синтеза мелкокристаллических образцов ВТСП	221
6.2. Особенности кристаллической структуры мелкокристаллических образцов $YBa_2Cu_3O_y$	223
6.3. Магнитные размерные эффекты	225
6.4. Усиление псевдощелевых аномалий под влиянием наномасштабного структурного разупорядочения в $YBa_2Cu_3O_{6,93}$	230
Детали эксперимента.....	230
Результаты и обсуждение	231
Заключение	238
Авторы	239
Литература	239

ГЛАВА 7. МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.

<i>Аронзон Б.А., Райхер Ю.Л.</i>	243
7.1. Получение и структура пленок нанокompозитов.....	246
7.2. Магнитные нанокompозиты на основе твердотельной диэлектрической матрицы. Магнитные свойства.....	250
Намагниченность при низких температурах	252
Намагниченность при высоких температурах.....	254
Намагниченность нанокompозитов с несферическими гранулами.....	256

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

**ГЛАВА 8. ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНОГО МОМЕНТА
ФЕРРОМАГНИТНОЙ НАНОЧАСТИЦЫ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ТОКА.**

<i>Кожушнер М.А., Гатин А.К., Гришин М.В., Шуб Б.Р., Ким В.П., Хомутов Г.Б., Гуляев Ю.В., Трахтенберг Л.И.</i>	323
8.1. Теория перемагничивания массивных наночастиц поляризованным током.....	327
Поляризованные токи через ферромагнитную наночастицу	327
Кинетика перемагничивания наночастицы	330

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

**ГЛАВА 9. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ
ФЕРРОМАГНЕТИК/ОКСИД АЛЮМИНИЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
И ИЗОЛИРУЮЩИХ ПОДЛОЖЕК.**

<i>Бугаев А.С., Веденеев А.С., Напольский К.С., Рыльков В.В.</i>	345
9.1. Методы синтеза структурированных наноконпозитов на основе матриц из пористого оксида алюминия.....	347
Методика формирования слоев пористого оксида алюминия	348
Методика электроосаждения металлов в поры анодного оксида алюминия.....	352
9.2. Формирование пористых слоев анодного оксида алюминия на резистивных подложках.....	354
9.3. Структурированный наноконпозит анодный оксид алюминия (кобальт) на поверхности n-GaAs/i-GaAs пластин: синтез и магнитные свойства.....	357
Заключение	364
Авторы	365
Литература	366

**ГЛАВА 10. МАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ
ДИФФУЗИОННОГО ТРАНСПОРТА ЛЕКАРСТВЕННЫХ
ВЕЩЕСТВ: СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ
ПОВЕДЕНИЕ.**

<i>Иорданский А.Л., Бычкова А.В., Прусаков В.Е., Максимов Ю.В., Нищев К.Н., Голубьев А.В., Коварский А.Л., Роговина С.З., Крупянский Ю.Ф., Берлин А.А.</i>	370
10.1. Особенности строения магнитных наноконпозитов	
ПГБ-ХТ-оксид железа	373
Динамическое светорассеяние коллоидных растворов оксида железа.....	374
Рентгеновская дифракция магнитных частиц оксида железа в композите.....	376
Электронные микрофотографии пленок МНК	377

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

**ГЛАВА 11. НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НУКЛЕОИДА БАКТЕРИЙ
В УСЛОВИЯХ СТРЕССА. ВОЗМОЖНОСТИ
ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ
ЛАЗЕРОВ.**

<i>Крупянский Ю.Ф., Сеницын Д.О.</i>	397
11.1. Образование тороидальных и нанокристаллических структур ДНК в комплексе с белком	399
11.2. Структура кристаллов и тороидов ДНК	401
11.3. Организация ДНК в тороидах и нанокристаллах.....	403
11.4. Возможности РЛСЭ в определении структуры нанобъектов	404
11.5. Возможные конфигурации эксперимента по определению структуры упорядоченных комплексов ДНК-Dps на РЛСЭ	406
11.6. Ожидаемые проблемы рентгеноструктурного исследования нанокристаллов ДНК-Dps	408
Заключение	409
Авторы	410
Литература	410

**ГЛАВА 12. ФОТОНИКА НА НАНОРАЗМЕРНОЙ ШКАЛЕ.
ЛАЗЕРНАЯ НАНОХИРУРГИЯ КЛЕТОК И ЭМБРИОНОВ.**

<i>Надточенко В.А., Мельников М.Я.</i>	414
12.1. Фемтосекундный лазерный скальпель	415
Физико-химические механизмы действия фемтосекундного лазерного скальпеля	420
Фотохимические эффекты	421

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

ГЛАВА 13. ЗАРЯДОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ.

*Кожевин В.М., Явсин Д.А., Ильющенко Д.С., Ростовщикова Т.Н.,
Локтева Е.С., Гуревич С.А.*

13.1. Метод лазерного электродиспергирования	449
13.2. Структура покрытий, получаемых методом лазерного электродиспергирования	451
Наноструктуры меди, золота и серебра	451
Наноструктуры никеля, палладия и платины	454
13.3. Электрические свойства	457
Электрические свойства металлических наночастиц, нанесенных на диэлектрические подложки	457
Электрические свойства наноструктур, нанесенных на проводящие подложки	463
13.4. Каталитические свойства наноструктур, формируемых методом лазерного электродиспергирования	469
Катализ превращений хлоруглеводородов наночастицами Cu и Ni	469
Гидрирование и гидродеchlorирование в присутствии наночастиц Ni, Au и Pd	472
Заключение	480
Авторы	481
Литература	482

ГЛАВА 14. СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.

Герасимов Г.Н., Громов В.Ф., Трахтенберг Л.И.

14.1. Типы смешанных металлоксидных сенсоров	490
14.2. Методы получения металлоксидных наноконпозитов	493

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

ГЛАВА 15. КВАНТОВОРАЗМЕРНЫЕ НАПРЯЖЕННЫЕ И НЕНАПРЯЖЕННЫЕ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРЫ. ЛАЗЕРНЫЕ ДИОДЫ.

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

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

ГЛАВА 16. НАНОЧАСТИЦЫ В БИОСФЕРЕ.

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

Введение

Трахтенберг Л.И.¹, Мельников М.Я.²

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

² Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

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

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

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

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

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

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

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

Можно привести ряд примеров, когда в зависимости от размеров нанобъектов меняются их физико-химические свойства. Так, при изменении размеров нанокластеров меняется не только излучательное время жизни, соответствующее оптическому переходу из возбужденного состояния в основное, но и меняется их температура плавления в весьма широком диапазоне. Например, для различных размеров нанокластеров CaS время жизни возбужденного уровня лежит в интервале от десятков до единиц наносекунд, а температура плавления — от 400 до 1600 °C.

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

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

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

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

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

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

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

б) сверхбыстродействующих полевых транзисторов;

в) лавинных фотодиодов для волоконно-оптических линий связи.

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

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

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

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

ны также малые концентрации электронов и одноэлектронные квантовые состояния.

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

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

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

Следующие три главы посвящены влиянию структуры наночастиц на их физико-химические свойства. Так, в четвертой главе представлены результа-

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

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

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

В шестой главе представлен анализ результатов комплексного структурного исследования (использовались данные, полученные с помощью рентгеновского, мёссбауэровского и нейтронно-дифракционного методов) мелкокристаллических ВТСП образцов $YBa_2Cu_3O_y$ ($y = 6.93 \pm 0.03$) с различными средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ в диапазоне $0.35 \div 2$ мкм. Обсуждаются также магнитные и термодинамические свойства этих материалов и возможные причины выявленных размерных эффектов. Одна из этих причин обу-

словлена соизмеримостью линейных размеров кристаллитов с лондоновской глубиной проникновения магнитного поля. Вторая — связана с существованием в мелкокристаллических ВТСП материалах структурных дефектов особого типа, несвойственных крупнокристаллическим образцам того же соединения.

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

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

Часть материала посвящена формированию и различным свойствам нанокompозитов, на основе полимерной матрицы. Дан, с комментариями, достаточно полный список литературы по этому вопросу, который удачно дополняет обзорную часть главы 5. Особое внимание обращено на нанокompозиты с памятью формы, которая может сохраняться после снятия внешней нагрузки и зависеть от внешнего магнитного поля. Наряду с электрическими и магнитными свойствами рассмотрены и структурные особенности магнитных нанокompозитов, а также возможное использование таких материалов.

В восьмой главе развита теория изменения направления магнитного момента ферромагнитной наночастицы под воздействием спин-поляризован-

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

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

Десятая глава является переходной от магнитных свойств нанокомпозитов к биологическим системам, т.к. в ней магнитные нанокомпозиты используются для контроля диффузионного транспорта лекарственных веществ. Здесь рассмотрены принципы создания полифункциональных и магниточувствительных нанокомпозиций на основе биоразлагаемых полимеров с инкапсулированными коллоидными частицами оксида железа и лекарственного вещества. Показано, что в зависимости от размера наночастиц последние проявляют как ферромагнитные, так и суперпарамагнитные свойства. С учетом магнитоанизотропии, воздействия магнитных полей и структурной организации магниточувствительных нанокомпозиций показана возможность контроля кинетики направленного транспорта лекарственных веществ и представле-

на соответствующая диффузионно-кинетическая модель. Отмечается, что исследование структуры и функций таких композитов в ближайшей перспективе позволит разработать новое поколение терапевтических систем для пролонгированного и направленного транспорта лекарственных веществ при лечении социально значимых заболеваний.

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

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

В трех последующих главах обсуждаются явления, исследования которых наряду с важными научными результатами либо сулят заметный практический выход, либо уже являются примерами эффективного использования нанотехнологий в промышленных масштабах. Так в тринадцатой главе обсуждаются механизмы работы перспективных нанокатализаторов, позволяющих получить рекордный выход продуктов. Рассматривается связь между структурой, зарядовым состоянием и каталитическими свойствами нанобъектов, состоящих из металлических наночастиц. В экспериментальной части обсуждаются особенности синтеза аморфных металлических наночастиц (Ni, Pd), нанесенных на диэлектрические или проводящие подложки (носители). По-

казано, что частицы состоят из аморфного металлического ядра и тонкого окисла на поверхности, при этом частицы имеют малую дисперсию размеров. Слой окисла служит барьером при термостимулированных туннельных переходах электронов как между частицами, так и между частицами и подложкой (в случае проводящего носителя), в результате которых значительная доля частиц оказывается заряженной.

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

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

Далее (пятнадцатая глава) представлен пример эффективного использования нанотехнологий — создание источников оптического излучения — лазерных диодов в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Активный излучающий слой этих диодов формируется в виде сверхтонкой пленки, толщиной в единицы нанометров. Для такой пленки используется материал, с постоянной кристаллической решетки отличной от постоянной кристалличе-

ской решетки подложки, на которой выращена лазерная полупроводниковая структура. С помощью уменьшения толщины активного слоя решается проблема упругих напряжений, возникающих вследствие рассогласования постоянных кристаллических решеток — они не приводят к деформации материала пленки.

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

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

Однако, как показывают исследования, наночастицы оказывают и негативное действие на клетки млекопитающих, которое проявляется в их ярко выраженной токсичности и способности накапливаться в тканях. В главе рассматриваются различные методы для исследования токсических свойств наночастиц и определения их биокинетик. Указываются методы оценки риска применения наночастиц в промышленности и для окружающей среды, а также регламентирующие документы, регулирующие нормы использования наноча-

стиц человеком. Это направление представляет первую и основополагающую прикладную задачу нанобезопасности, которая зародилась в начале XXI века. Если взглянуть на эту проблему с позиций материала, представленного в тринадцатой главе, то возникает новая концепция нанобезопасности — использование сенсоров на основе нанокompозитов для предупреждения о возможности возникновения различных угроз, например для экологии, а также террористической или бытовой угрозы. Т.е. нанобезопасность, это не только предотвращение наноугроз, но и использование наноинструментария для предупреждения об их возможности.

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

Каждая глава является самодостаточной и может быть изучена независимо от других. Наряду с обзорным материалом, все главы содержат оригинальные исследования авторов, обобщающие их работы нескольких последних лет. Нетрудно видеть, что в учебное пособие включены части, охватывающие различные аспекты теории и практики нанокompозитов. Это сделано намеренно, т.к. такой состав содержания, как мы полагаем, будет способствовать объединению усилий ученых, работающих в разных областях исследования и применения нанокompозиционных материалов. Книга рассчитана на широкий круг читателей — студентов, аспирантов, научных сотрудников и будет полезна всем, кто связал свои научные интересы с этим интенсивно развивающимся разделом науки.

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

Список аббревиатур с расшифровкой

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

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

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



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

- SP-STM — спин-поляризованная сканирующая туннельная микроскопия
- SXSY5Y — клеточная культура для моделирования нейронов человека
- TEM — туннельный электронный микроскоп
- UHV VT STM — (ultra high vacuum variable temperature scanning tunneling microscope) сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп с изменяемой температурой образца
- XPS — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Y. pestis* — (*Yersinia pestis*) чумная палочка, возбудитель бубонной чумы

ГЛАВА I

ЗАРЯДОВАЯ СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ

Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Трахтенберг Л.И.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1. Свободная энергия при неоднородном распределении зарядов в сферической наночастице

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

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

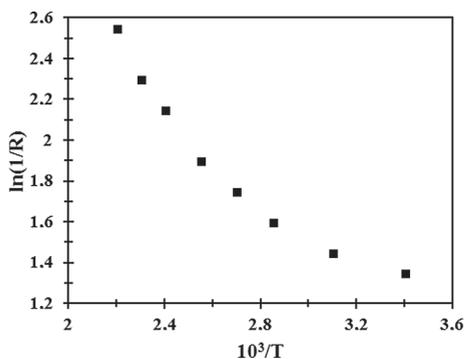


Рис. 1.1. Зависимость электрического сопротивления наноструктурированной пленки In_2O_3 от температуры в вакууме

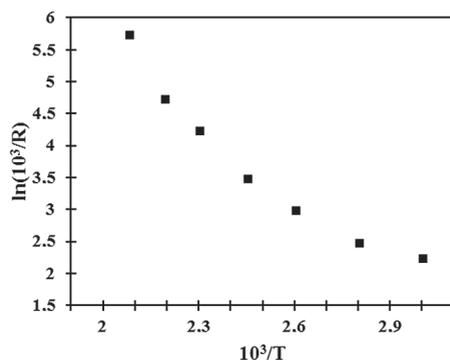


Рис. 1.2. Зависимость электрического сопротивления наноструктурированной пленки In_2O_3 от температуры в атмосфере воздуха

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

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

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

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

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4. \quad (1)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$n(r) = n_+(r) - n_c(r) \quad \text{при} \quad r \leq R, \quad (8a)$$

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

Граничные условия для уравнения (8) следующие:

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

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

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

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

$$F_4 = -N_O^-(\varepsilon_0 + kT \ln 2) - kT \left[N_O \ln \frac{N_O}{N_O - N_O^-} + N_O^- \ln \frac{N_O - N_O^-}{N_O^-} \right]. \quad (11)$$

Здесь ε_0 — энергия связи электрона на адсорбированном атоме О, а полное число атомов О на поверхности наночастицы $N_O = 4\pi R^2 n_O$, где n_O — поверхностная плотность атомов кислорода. Первые слагаемые в (10) и (11) — это энергии связи электронов на донорах и электронов на поверхностных кислородных ловушках соответственно. Выражение в квадратных скобках под интегралом в (10) — это локальная энтропия распределения ионизованных доноров, а выражение в квадратных скобках в (11) — энтропия распределения заряженных ловушек. Член $kT \ln 2$ в первых слагаемых в свободных энергиях (10) и (11) связан с тем, что электрон на доноре и на поверхностной кислородной ловушке может быть в двух спиновых состояниях.

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

$$n_O = \exp \left\{ -\frac{\Delta - \varepsilon_a^O}{2kT} \right\} \sqrt{\frac{v_{O-O} n_{O_2}^{lim}}{a^2 v_O \left[1 + \frac{K_{O_2}^{des}(T)}{K_{O_2}^{ad}(T) P_{O_2}} \right]}}. \quad (12)$$

Здесь Δ — энергия диссоциации адсорбированной молекулы кислорода на 2 адсорбированных атома, ε_a^O — энергия активации при диффузионных скачках атома О по поверхности с длиной скачка a , v_{O-O} — частота колебаний ато-

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

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

Здесь $\tilde{n}_O = \sqrt{\nu_{O-O} n_{O_2}^{lim} / a^2 \nu_O}$, $\Delta_1 = (\Delta - \varepsilon_a^0)/2$, $\Delta_2 = \varepsilon_{des}$ и B — это не зависящая от температуры часть отношения $K_{O_2}^{des}(T)/K_{O_2}^{ad}(T)$ (см. [15, 16]).

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

Равновесные значения N_c , $N_{\bar{O}}$ и функции $n_c(r)$, $n_+(r)$ определяются при минимизации полной свободной энергии (1) по этим переменным. Следует учесть, что

$$n_+(r) \leq n_d, \quad (13)$$

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

1.2. Методика расчета

Математически задача сводится к нахождению неизвестных функций $n_c(r)$, $n(r)$ и чисел N_c , $N_{\bar{O}}$, при которых функционал F принимает минимальное значение. Эти функции и числа подчиняются условиям нормировки. Для функции $n(r)$ (см. определение (8a)) справедливо выражение

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\varphi(r) = \frac{N_{\bar{O}}^-}{6\chi d R^2} \left[\frac{r^3 + 2R^2(R + 3d)}{r} - \frac{(R + d)^3 + 2R^2(R + 3d)}{R + d} \right] \quad (16a)$$

при $R \leq r \leq R + d$.

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

$$F(N_c, N_{\bar{O}}^-) = F_1(n_c(r)) + F_2(N_c, N_{\bar{O}}^-, n_c(r), n_+(r)) + F_3(N_c, N_{\bar{O}}^-, n_+(r)) + F_4(N_{\bar{O}}^-). \quad (17)$$

Подчеркнем, что вычисление каждого значения функции $F(N_c, N_{\bar{O}}^-)$ включает в себя решение системы (15)—(15б).

1.3. Результаты расчетов и обсуждение

Расчеты производились при следующих параметрах системы: $n_d = 10^{20} \text{ см}^{-3}$; $m^* = 0.4m_0$, где m_0 — масса свободного электрона; $\epsilon_v = 0.2 \text{ эВ}$; $\epsilon_0 = 0.54 \text{ эВ}$; $\chi = 1.5$, $\tilde{n}_0 = 10^{14} \text{ см}^{-2}$; $B = 2 \cdot 10^3 (\text{эВ})^{1/2}$; $\Delta_1 = 0.13 \text{ эВ}$; $\Delta_2 = 0.35 \text{ эВ}$.

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

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

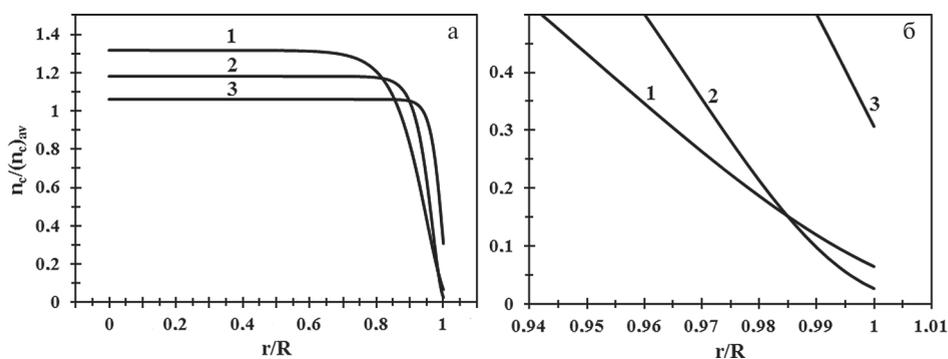
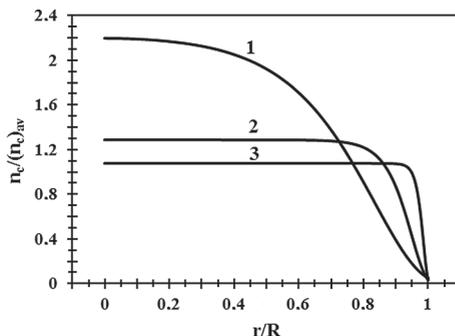


Рис. 1.4. Зависимость относительной плотности электронов проводимости (отношение локальной плотности к средней $n_c(r)/\bar{n}_c$) от относительного расстояния от центра (r/R) для разных температур (1 — $T = 300$ К; 2 — $T = 450$ К; 3 — $T = 1000$ К) при радиусе $R = 25$ нм (а). Эта же зависимость у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

В отличие от плотности электронов проводимости, плотность положительных зарядов резко возрастает вблизи поверхности (с учетом неравенства (13)) (см. рис. 1.5 и 1.6). Функция $y_+(R, T) = n_+(R, T)/n_+(0, T)$ от R практически не зависит, колеблясь при изменении R около значения 14 (при $T = 500$ К). Однако, как функции температуры, $y_-(R, T)$ и $y_+(R, T)$ являются немонотонными, достигая максимума при температуре $T_{\max} \approx 400$ К. Эти функции примерно коррелируют с немонотонной зависимостью количества поверхностных зарядов $N_0^-(T)$ (рис. 1.7). Качественно, максимальный заряд на поверхности соответствует максимальному дисбалансу положительных и отрицательных зарядов внутри частицы и, следовательно, максимальной неоднородности в распределении зарядов.

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

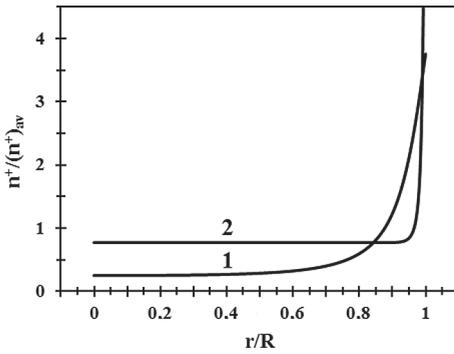


Рис. 1.5. Зависимость относительной плотности положительных зарядов – ионизированных доноров (отношение локальной плотности к средней $n_+(r)/\bar{n}_+$) от относительного расстояния от центра (r/R) для разных радиусов R наночастиц (1 – $R = 5$ нм; 2 – $R = 50$ нм) при температуре $T = 500$ К

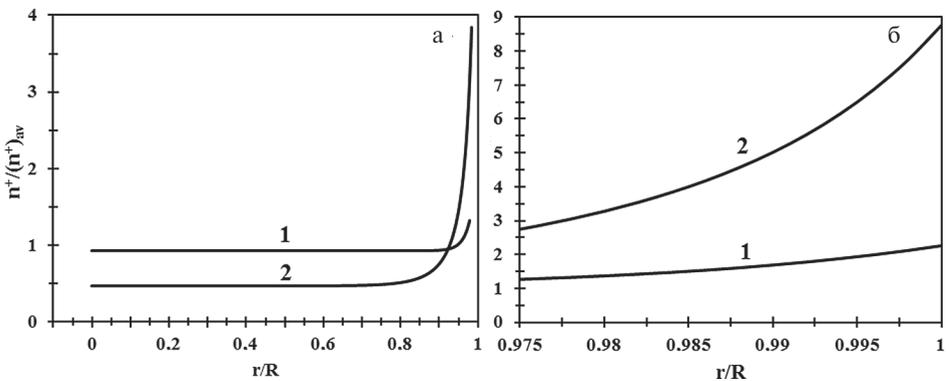


Рис. 1.6. Зависимость относительной плотности положительных зарядов – ионизированных доноров (отношение локальной плотности к средней $n_+(r)/\bar{n}_+$) от относительного расстояния от центра (r/R) для разных температур (1 – 1000 К; 2 – 300 К) при радиусе $R = 25$ нм (а). Эта же зависимость вблизи края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

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

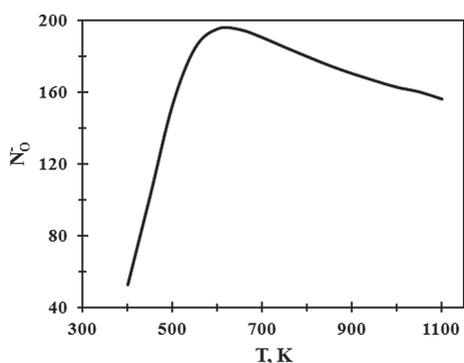


Рис. 1.7. Зависимость числа поверхностных зарядов N_{O^-} в наночастице радиуса $R = 25$ нм от температуры

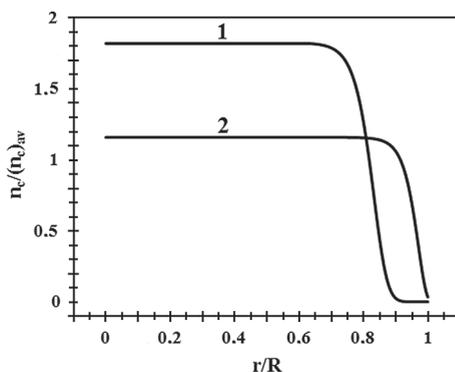


Рис. 1.8. Радиальная зависимость плотности электронов проводимости в наночастице $R = 25$ нм при $T = 500$ К, рассчитанная по модели [7,11] (1) и по данной модели (2)

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

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

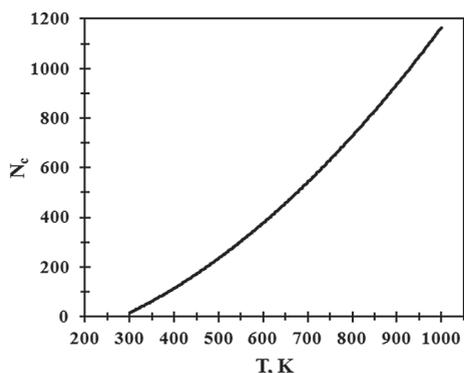


Рис. 1.9. Зависимость числа поверхностных зарядов N_{O^-} от радиуса наночастицы при 500 К

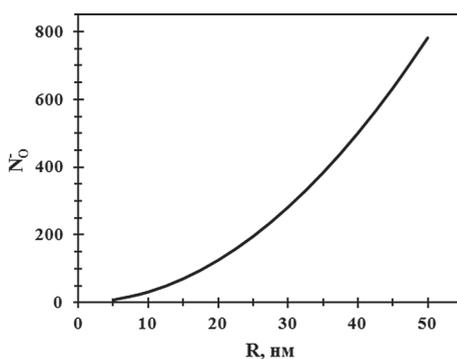


Рис. 1.10. Зависимость от температуры полного числа электронов проводимости в наночастице радиуса $R = 25$ нм

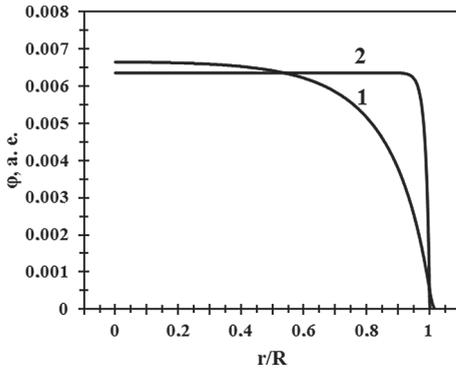


Рис. 1.11. Зависимость электростатического потенциала в наночастице от относительного расстояния от центра (r/R) для наночастиц разных радиусов R (1 — $R = 5$ нм; 2 — $R = 50$ нм) при температуре $T = 500$ К

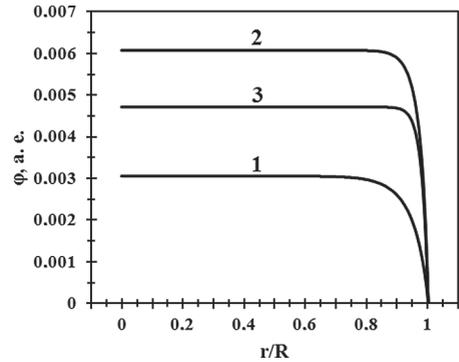


Рис. 1.12. Зависимость электростатического потенциала (в а. е.) в наночастице от относительного расстояния от центра (r/R) для разных температур (1 — $T = 300$ К; 2 — $T = 450$ К; 3 — $T = 1000$ К) при радиусе $R = 25$ нм

зарядов $n_0^- = N_0^-(R)/4\pi R^2$ должна приближаться к равновесной плотности зарядов на плоской поверхности полупроводника, которая от R не зависит. Зависимость полного числа электронов проводимости от температуры, $N_c(T)$, в наночастице радиусом 25 нм представлена на рис. 1.10. Она весьма далека от экспоненциальной зависимости в макроскопическом образце, поскольку в данном случае на N_c заметно сказывается влияние поверхностных зарядов N_0^- .

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

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

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

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

1.4. Качественное описание распределения заряда и потенциала внутри наночастицы

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

$$\frac{4\pi}{3} R_n^3 n_c = N_c, \quad (18)$$

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

$$\frac{1}{3}(R^3 - R_n^3)n_+ = R^2 n_0^-. \quad (19)$$

Как правило, соотношение между n_0^- и n_+ таково, что

$$\delta = R - R_n \ll R. \quad (20)$$

Тогда из соотношения (19) следует:

$$\delta \approx \frac{n_0^-}{n_+}. \quad (21)$$

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

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

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

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

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

1.5. Одноэлектронные квантовые состояния

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

ный выше, неприменим. Рассмотрим данный случай подробнее. Пусть в наночастице радиуса R есть только один свободный электрон, в то время как $N_0^- \gg 1$, а следовательно, и число положительно заряженных вакансий $N_v^+ = N_0^- + 1 \gg 1$. Тогда свободный электрон движется в поле потенциала U , создаваемого равномерно распределенными положительными зарядами:

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

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

Здесь энергия отсчитывается от дна зоны проводимости. Скачок потенциала от значения $\frac{N_v^+}{R}$ при r , стремящемся к R снизу, до $1/R$ при r , стремящемся к R сверху, происходит из-за поверхностного отрицательного заряда N_0^- .

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

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

где $n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \dots$,

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

Волновые функции состояний осциллятора

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

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

Если энергия связи электрона на адсорбированном атоме $O \varepsilon_0$ достаточно велика, то, например, при $R = 5$ нм, $N_v^+ \approx 9$ и $N_c \sim 1$, согласно соотношению (25), $\omega \approx 5 \cdot 10^{-3}$ и $\delta_0 \approx 1.1$ нм. Это значит, что волновая функция электронов (26), даже в возбужденном состоянии, практически равна нулю у поверхности

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

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

1.6. Приложение

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

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

Отсюда получаем:

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

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

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

Чтобы получить окончательное выражение для

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

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

$$\frac{\delta F_2(r)}{\delta n(r)} = \frac{16\pi^2}{\chi} \left[r \int_0^r t^2 n(t) dt + r^2 \int_r^R t n(t) dt \right] - \frac{4\pi r^2 N_0^-}{\chi R}. \quad (\text{П5})$$

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

Заключение

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

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

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

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

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

газ
Атом → молекула → жидкость ,
твердое тело

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

Атом → молекула → наночастица → наноструктурированная система.

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

Авторы

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

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

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

Литература

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000. — 675 с.
2. *Moriarty P.* Nanostructured Materials. — Rep. Progr. Phys., 2001, **64**, 297.
3. *Jortner J., Rao C.N.R.* Nanostructured Advanced Materials. Perspectives and Directions. — Pure Appl. Chem., 2002, **74**, 1491.
4. Metal/Polymer Nanocomposites / Ed. by G. Carotenuto & L. Nicolais. — New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 300 p.
5. Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces / Ed. by L.I. Trakhtenberg, S.H. Lin and O.J. Ilegbusi. — Amsterdam: Elsevier Inc., 2007. — 785 p.
6. *Barsan N., Weimar U.* Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. — Journal of Electroceramics, 2001, **7**, 143.
7. *Malagu C., Guidi V., Stefancich M., Carotta M.C., G. Martinelli G.* Model for Schottky Barrier and Surface States in Nanostructured n-Type Semiconductors. — Journal of Applied Physics, 2002, **91**, 808.
8. *Sahm T., Gurlo A., Barsan N., Weimar U.* Basics of Oxygen and SnO₂ Interaction; Work Function Change and Conductivity Measurements. — Sensors and Actuators B, 2006, **118**, 78.
9. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Explicit Formulation for the Response of Neat Oxide Semiconductor Gas Sensor to Reducing Gas. — Sensors and Actuators B, 2011, **158**, 28.
10. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Theoretical Approach to the Gas Response of Oxide Semiconductor Film Devices under Control of Gas Diffusion and Reaction Effects. — Sensors and Actuators B, 2011, **154**, 277.
11. *Zaretskiy N.P., Menshikov L.I., Vasiliev A.A.* On the Origin of Sensing Properties of the Nanostructured Layers of Semiconducting Metal Oxide Materials. — Sensors and Actuators B, 2012, **170**, 148.
12. *Cox D.F., Fryberger T.B., Semancik S.* Oxygen Vacancies and Defect Electronic States on the SnO₂(110)-1 × 1 Surface. — Phys. Rev. B, 1988, **38**, 2072.
13. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Receptor Function and Response of Semi-Conductor Gas Sensors. — J. of Sensors, 2009, **138**, 1.
14. *Yamazoe N.* Towards Innovations of Gas Sensor Technology. — Sensors and Actuators B, 2005, **108**, 2.
15. *Кожушнер М.А., Боднева В.Л., Трахтенберг Л.И.* Теория сенсорного эффекта при детектировании газов-восстановителей. — ЖФХ, 2012, **86**, 1397.
16. *Kozhushner M.A., Trakhtenberg L.I., Landerville A.C., Oleynik I.I.* Theory of Sensing Response of Nanostructured Tin-Dioxide Thin Films to Reducing Hydrogen Gas. — J. Phys. Chem. C, 2013, **117**, 11562.

17. *Yamaura H., Jinkawa T., Tamaki J., Moriya K., Miura N., N. Yamazoe N.* Indium Oxide-based Gas Sensor for Selective Detection of CO. — *Sensors and Actuators B*, 1996, **35**—**36**, 325.
18. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* Effect of Composition on Sensing Properties of SnO₂ + In₂O₃ Mixed Nanostructured Films. — *Sensors and Actuators B*, 2012, **169**, 32.
19. *Trakhtenberg L.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Belysheva T.V., Ilegbusi O.J.* Conductivity and Sensing Properties of In₂O₃ + ZnO Mixed Nanostructured Films: Effect of composition and temperature. — *Sensors and Actuators B*, 2013, **187**, 514.
20. *Jimenez L.C., Mendez H.A., Paez B.A., Ramirez M.E., Rodriguez H.* Production and Characterization of Indium Oxide and Indium Nitride. — *Brazilian Journal of Physics*, 2006, **36**, 1017.
21. *Prathap P., Devi G.G., Subbaiah Y.P.V., Reddy K.T.R., Ganesan V.* Growth and Characterization of Indium Oxide Films. — *Current Applied Physics*, 2008, **8**, 120.
22. *Зуев Д.А., Лотин А.А., Новодворский О.А., Лебедев Ф.В., Храмова О.Д., Петухов И.А., Путилин Ф.Н., Шатохин А.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М.* Импульсное лазерное осаждение тонких пленок ИТО и их характеристики. — *Физика и техника полупроводников*, 2012, **46**, 425.
23. *Dixit A., Sudakar C., Naik R., Naik V. M., Lawes G.* Undoped Vacuum Annealed In₂O₃ Thin Films as a Transparent Conducting. — *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**, 192105.
24. *Бельшева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В., Иким М.И., Матюк В.М., Сарвадий С.Ю., Трахтенберг Л.И., Шуб Б.Р.* Структура и физико-химические свойства наноструктурированных пленок оксидов металлов — чувствительного слоя газовых сенсоров. — *Химическая физика*, 2015, **34**, № 9.
25. *Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М.* Статистическая физика, т. 5. — М.: Наука, 1995. — 606 с.
26. *Ландау Л.Д. и Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория, т. 3. — М.: ГИФМЛ, 1963. — 702 с.
27. *Thomas L.H.* The Calculation of Atomic Fields. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1927, **23**, 542.
28. *Fermi E.* Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell' Atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 1927, **6**, 602.
29. *Шилов Г.Е.* Математический анализ. Специальный курс. — М.: Физ.-мат. литература, 1960. — 388 с.
30. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables.* — New York: Dover Publications, 1972. — 1050 p.

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

ГЛАВА 2

ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С ПРИСАДКОЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Бочаров Г.С.¹, Елецкий А.В.¹, Книжник А.А.^{2,3}, Потапкин Б.В.^{2,3}

¹ Научно-исследовательский университет МЭИ

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

³ ООО «Кинтехлаб»

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

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

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

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

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

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

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

2.1. Экспериментальные исследования электропроводности композитов с присадкой УНТ

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

Первые эксперименты

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

УНТ были синтезированы стандартным электродуговым методом. Образцы композита с различным содержанием УНТ заливались толуолом и подвергались ультразвуковой обработке. Затем полученная смесь выдерживалась в течение трех суток до выпадения сажи в осадок. Для проведения электрических измерений пленка композита толщиной несколько сот нанометров и поперечником 4 мм² наносилась на платиновый электрод, напыленный на стеклянную подложку. Второй платиновый электрод напылялся поверх пленки. Для улучшения контакта электроды покрывались проводящей краской. Измерения электропроводности пленок проводились с помощью стандартного двухконтактного метода.

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

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

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

Анализ экспериментальных данных по перколяционной проводимости

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

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

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

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

$$\sigma_{dc}(p) = \sigma_0(p - p_c)^t. \quad (1)$$

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

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

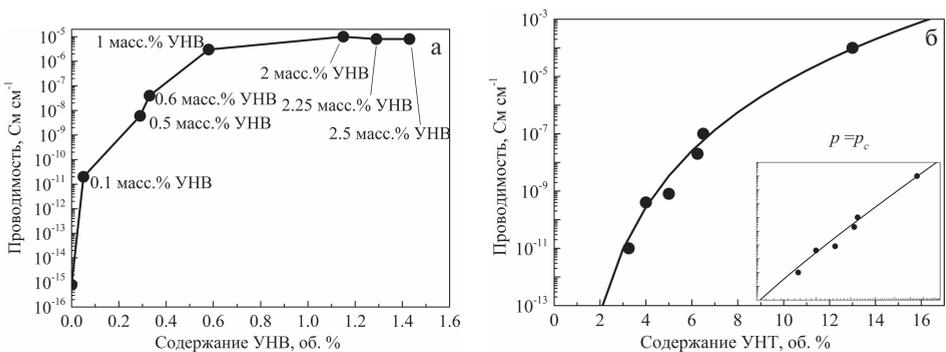


Рис. 2.1. Зависимости проводимости нанокompозитов на основе полимеров от объемного содержания проводящей присадки: а) эпоксидная смола с присадкой углеродных нановолокон [24]; б) полимер полиамид PA-6 с присадкой многослойных УНТ [17]. На вставке зависимость показана в логарифмическом масштабе

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

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

На отсутствие электрического контакта между УНТ в композитном материале (РА6)/(MWCNT) указывает отмеченное в работе [15] явление формирования тонкого слоя полимера, окружающего нанотрубку. Тем самым из результатов экспериментов [15, 17] следует необходимость развития перколяционной модели с учетом возможного туннелирования электронов от одной частицы к другой. Проблема описания перколяционной проводимости композитов при отсутствии непосредственного контакта между проводящими частицами обсуждается в последующих разделах статьи.

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

Подобная особенность является характерным признаком перколяционного поведения композитного материала.

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

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

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

Материал	Длина L , нм	Внешний диаметр D , нм	L/D
Arkema MWCNT	Макс. 10000 Мин. 100	Макс. 20 Мин. 10	Макс. 1000 Мин. 6
IndustrialMWCNT	Макс. 30000 Мин. 10000	Макс. 30 Мин. 10	Макс. 30000 Мин. 330
MWCNT «Cheaptubes»	Макс. 50000 Мин. 10000	Макс. 15 Мин. 8	Макс. 6000 Мин. 660
MWCNTфункционализованныеNH ₂	Макс. 30000 Мин. 5000	Макс. 18 Мин. 13	Макс. 2300 Мин. 270
SWCNT	Макс. 30000 Мин. 5000	Макс. 4 Мин. 1	Макс. 30000 Мин. 1250

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

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

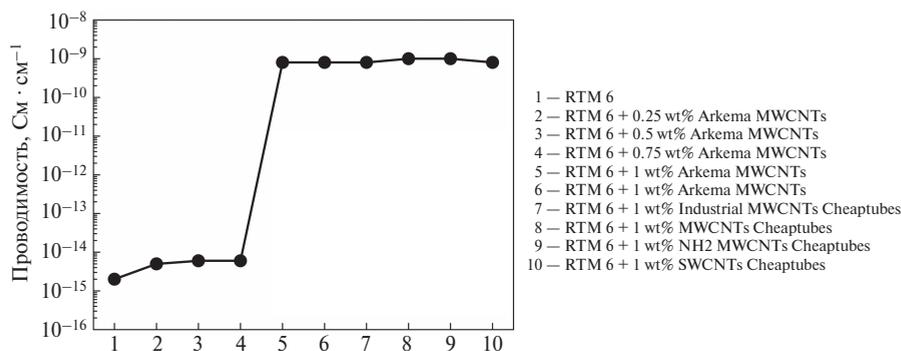


Рис. 2.2. Электропроводность нанокompозитов на основе эпоксидной смолы RTM 6, измеренная при различном содержании присадки УНТ различного типа [14]

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

Для этого мы рассмотрели модельные структуры контактов между нанотрубками, включая параллельные и перпендикулярные УНТ с хиральностью (5,5) и (8,0), находящихся на ван-дер-Ваальсовом расстоянии 3.4 Å. Вычисленные контактные сопротивления для этих модельных структур составляли 1—100 МОм в зависимости от ориентации и хиральности нанотрубок. Поэтому мы взяли значение контактного сопротивления, равное 100 МОм, как верхнюю оценку прямого контактного сопротивления между нанотрубками.

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

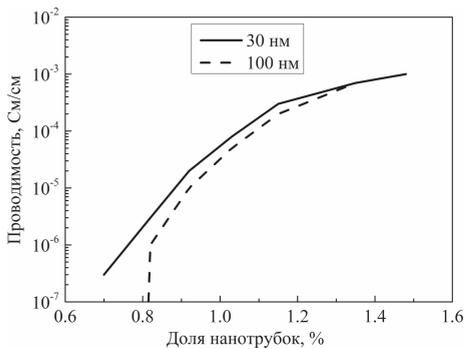


Рис. 2.3. Зависимость проводимости нанокompозита от содержания УНТ со средним АО (радиус УНТ 2.5 нм и длина 350 нм) для стандартного отклонения длины нанотрубок $\sigma = 30$ нм (сплошная линия) и $\sigma = 100$ нм (пунктирная линия) [14]

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

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

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