

## КЛАССИФИКАЦИЯ НАНО РАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР И МАТЕРИАЛОВ

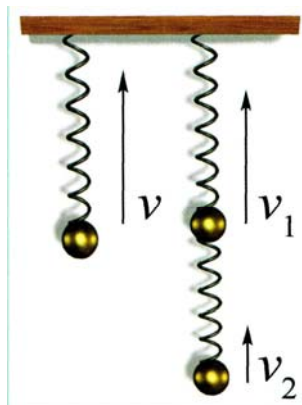
Перед тем как перейти к классификации наноразмерных структур, нужно понять, что такое квантово-размерный эффект и какую роль он играет в нанотехнологиях.

### Квантово-размерный эффект .

#### Квантовые ямы, квантовые нити и квантовые точки

**Квантово-размерный эффект** — эффект связанный с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в одном, двух или трёх направлениях. При ограничении бесконечного кристалла потенциальными барьерами или при создании границ возникают дискретные уровни квантования. В принципе, дискретный спектр возникает в любом ограниченном потенциальными стенками объёме, но практически наблюдается только при достаточно малом размере тела, поскольку эффекты декогеренции приводят к уширению энергетических уровней, и поэтому энергетический спектр воспринимается как непрерывный. Поэтому наблюдение квантово-размерного эффекта возможна только если хотя бы один из размеров кристалла достаточно мал.

Квантово-размерный эффект в нанотехнологиях играет огромную роль. Вспомните школьную задачу по физике: «На невесомой, неподвижно закреплённой



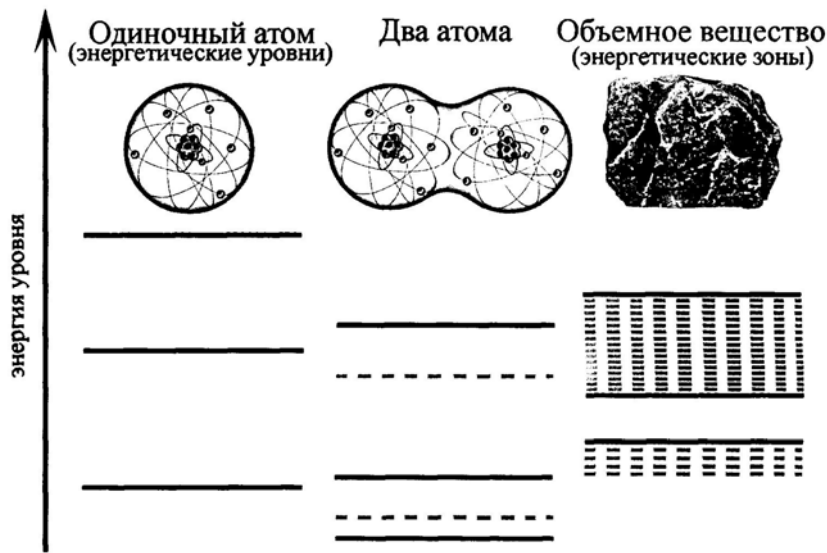
пружине с коэффициентом упругости  $k$  подвешен шарик массой  $m$ . Шарик вывели из равновесия смещением по вертикальной оси. Определите частоту свободных колебаний маятника». Решением этой задачи является единственная частота, не зависящая от амплитуды колебаний шарика, потенциальная и кинетическая энергия которого однозначно связаны со смещением относительно положения равновесия. Если же к этому шарiku подвесить на пружине еще один, то они будут колебаться вместе, хотя из-за инерционности (замедленной передачи энергии) пружины их ход несколько различается по фазе — каждый из шариков имеет свою

потенциальную и кинетическую энергию в каждый момент времени. Бесконечная же последовательность из соединённых шариков и пружин, ввиду той же инерционности, колеблется по еще более сложной схеме, передавая вдоль цепочки своеобразную волну.

Аналогичная ситуация реализуется и в случае объединения атомов в кластер или в твердое тело. Электроны в изолированном атоме принимают лишь определенные значения энергий и находятся на определенных энергетических уровнях. При сближении двух атомов энергетические положения их внешних электронных подуровней несколько расходятся, образуя два отдельностоящих уровня. А при переходе от отдельного атома к макрокристаллическому твердому телу происходит формирование сплошных энергетических зон (с непрерывной совокупностью возможных значений энергии валентных электронов в кристаллах). Положение и размер энергетических зон определяются силой связи атомов между

собой (энергией кристаллического поля), так же, как длина волны колебаний будет несколько различна в центре и по краям цепочки ввиду отсутствия упругих связей у крайних шариков.

Иначе говоря, лишь «внутренние» атомы будут формировать непрерывную энергетическую зону, тогда как энергетические уровни внешних (поверхностных) атомов будут дискретны и четко выражены. Именно в этом состоит одно из основных положений теории размерного квантования, предложенной Ал. Эфросом и А. Эфросом в 1982 году, согласно которой центр наночастиц имеет зону с непрерывной электронной плотностью, а края состоят из дискретных уровней. Наиболее сильно этот эффект проявляется для полупроводниковых наночастиц с большим радиусом *экситона*. Для очень малых кластеров полупроводников вообще не происходит образования непрерывных энергетических зон вследствие больших зазоров между подуровнями.



Таким образом, в частицах с характерным размером меньше 10 нм электроны ведут себя подобно электронам в изолированном атоме (рис. случай двух атомов), то есть как квантовые объекты, а эффекты, проявляющиеся в таких частицах, называют квантово-размерными. Кроме того, уменьшение размера частиц сопро-

вождается уменьшением ширины энергетических зон, что приводит к росту энергии оптических переходов.

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате их самоорганизации ансамблей. Внешний эффект является размерно зависимым ответом на внешнее поле или действие сил, независимых от внутреннего эффекта.

Уникальные свойства наночастиц, возникающие за счет поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований. Особое место в этом ряду занимают *магнитные характеристики наночастиц*. Здесь наиболее отчетливо выявлены различия (иногда очень существенные) между компактными магнитными материалами и соответствующими наночастицами, что вызывает повышенный интерес специалистов различного профиля. Меняя размеры, форму, состав, строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе.

Магнитные наночастицы широко распространены в природе и входят в состав биологически важных комплексов, играют значительную роль в процессах метаболизма и функционирования живых организмов. Наиболее распространенными в живых организмах магнитными наночастицами следует считать магнетит и ферригидрит<sup>1</sup> (минеральное ядро ферритина).

Магнитные наночастицы встречаются не только в бактериях, но и в клетках высших организмов.

Считается, что содержащиеся в клетках анизотропные наночастицы магнетита могут взаимодействовать с магнитным полем Земли и передавать соответствующую информацию другим биорецепторам организма. Полагают, что устойчивая пространственная ориентация многих высших живых организмов (например, при сезонной миграции птиц, рыб) связана с их способностью в каждый данный момент определять свое положение относительно магнитного поля Земли.

Размерные эффекты в биологии носят совсем иной характер. Биологические молекулы, полимеры и внутриклеточные структуры наноразмерны, однако их свойства (функции) определяются в основном структурой, а не размерностью. Вместе с тем, взаимодействие искусственных конструкций с биологическими структурами не только структурой, но и размерностью.

Например, проницаемость кожи и кровеносных сосудов для липосом зависит от размеров последних. Как следствие, упаковка в липосомы лекарственных средств приводит к изменению таких важных фармакологических свойств последних как время циркуляции в крови и распределение в органах. Создание наноразмерного рельефа на поверхности синтетических материалов лучше стимулирует адгезию клеток по сравнению с микрорельефом и используется в тканевой инженерии. От размера и рельефа поверхности наночастиц зависят: механизм и эффективность их эндоцитоза, а также внутриклеточная локализация. Токсичность частиц также может определяться размерностью. Например, золотые наночастицы размером 1.4 нм обладают наиболее высокой токсичностью по сравнению с другими размерами, т.к. специфически встраиваются в большую бороздку ДНК и индуцируют смерть клеток.

Очевидно, что сокращение размера частицы в одном, двух или трех измерениях соответственно будет приводить к проявлению частичного квантования зоны в четко выраженных направлениях. В зависимости от формы нанокристалла можно выделить три основных типа низкоразмерных наноструктур: **квантовые ямы** (двумерные объекты, толщина которых лежит в нанодиапазоне), **квантовые нити** (одномерные объекты, диаметр которых лежит в нанодиапазоне) и **квантовые точки** (нульмерные) объекты, наноразмерные во всех измерениях), причем последние иногда называют искусственными атомами.

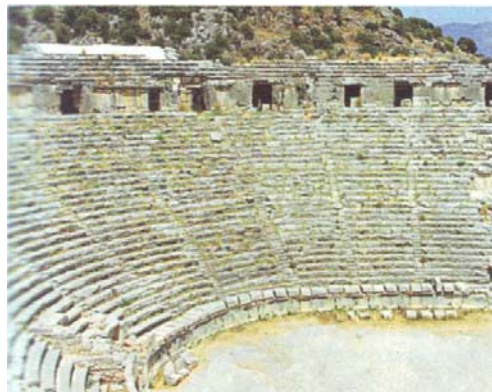
Квантовые точки (КТ) — это изолированные объекты, свойства которых существенно отличаются от свойств объемного материала. Сразу следует отметить, квантовые точки являются скорее математической моделью, нежели реальными

---

<sup>1</sup> **Ферритин** представляет собой водорастворимый белок, состоящий из «неорганического» ядра диаметром 7 нм и белковой оболочки толщиной ≈6 нм. Наличие белковой оболочки обеспечивает биосовместимость частиц ферритина. Основная его роль – «депо» железа.

объектами. Первыми квантовыми точками были наночастицы металлов, которые синтезировали еще Древнем Египте для окрашивания ими разных стекол. За исследование свойств квантовых точек Ж.И.Алферову была присуждена Нобелевская премия. Контролируя условия процессов синтеза, теоретически можно получать квантовые точки определенных размеров с заданными свойствами.

Чтобы разобраться в том, что такое квантовые точки, и понять их электронное строение, представьте себе древнегреческий амфитеатр.



Теперь вообразите, что на сцене разворачивается развлекательное представление, а зрительские ряды наполнены публикой, пришедшей посмотреть игру актеров. Оказывается, что поведение людей в театре во многом похоже на поведение электронов квантовой точки (КТ). Во время представления актеры передвигаются по арене, не выходя в зрительный зал, а сами зрители следят за действием со своих мест и не спускаются на

сцену. Арена — это нижние заполненные уровни квантовой точки, а зрительские ряды — электронные уровни проводимости. При этом как зритель может находиться в любом ряду зала, так и электрон способен занять любой энергетический уровень квантовой точки, но не может располагаться между ними. Покупая в кассах билеты на представление, все стремились получить самые лучшие места — как можно ближе к сцене. Действительно, ну кто же захочет сидеть в последнем ряду, откуда лицо актера не рассмотришь даже в бинокль! Поэтому, когда перед началом представления зрители рассаживаются, все нижние ряды зала оказываются заполнены, так же как в стационарном состоянии КТ, обладающем наименьшей энергией, нижние энергетические уровни полностью заняты электронами. Однако во время представления кто-то из зрителей может покинуть свое место, например потому что музыка на сцене слишком громко играет или просто сосед неприятный попался, и пересесть на свободный верхний ряд. Вот так и в КТ электрон под действием внешнего воздействия может переходить на более высокий, не занятый другими электронами энергетический уровень, приводя к образованию возбужденного состояния квантовой точки. Наверное, Вам интересно, что при этом происходит с тем пустым местом на энергетическом уровне, где раньше был электрон — так называемой «дыркой»? Оказывается, посредством зарядовых взаимодействия иногда электрон остается с ней связан и в любой момент может перейти обратно, так же как пересевший зритель всегда может передумать и вернуться на обозначенное в его билете место. Пару электрон-дырка называют *экситоном* от английского слова «excited», что означает «возбужденный».

Миграция между энергетическими уровнями КТ, аналогично подъему или спуску одного из зрителей, сопровождается изменением энергии электрона, что соответствует поглощению или излучению кванта света (фотона) при переходе электрона соответственно на более высокий или низкий уровень. Описанное выше поведение электронов в квантовой точке приводит характерному для макрообъектов

дискретному энергетическому спектру, за который КТ часто называют искусственными атомами.

Энергия связи дырки и электрона определяет радиус экситона, который является характеристической величиной для каждого вещества. Если размер квантовой точки меньше радиуса экситона, то экситон оказывается ограничен в пространстве ее размерами, а соответствующая энергия связи значительно изменяется по сравнению с объемным веществом. Нетрудно догадаться, что если энергия экситона изменяется то, следовательно, изменяется и энергия фотона, излучаемого системой при переходе возбужденного электрона на свое исходное место (экситонный переход). Таким образом, получая монодисперсные коллоидные растворы наночастиц различных размеров, можно управлять энергиями переходов в широком диапазоне оптического спектра.

А теперь расскажем что такое квантовые нити. Квантовые нити (или провода представляют собой одномерные структуры (сформированные, как правило, из полупроводникового материалов).

Когда на пути потока воды, струящегося по равнине, оказывается овраг или канава, то вода, стекая по склонам, собирается на дне. То же происходит и с электронами: если перейти от трехмерной системы к квантовой нити, непрерывный энергетический спектр вырождается — в нем возникают энергетические барьеры, ограничивающие движение электронов в направлениях, перпендикулярных оси нанонити, так же, как стены оврага «запирают» потоки воды. Сужение же нанонити до размеров в несколько десятков или сотен атомов вызывает квантование энергетического спектра: электрон может свободно перемещаться вдоль оси нанонити, но лишь в том случае, если он находится на полузаполненном электронном уровне, а к проводу, естественно, приложена разность потенциалов, то есть у канала имеется некоторый уклон. В полупроводниковых квантовых проволоках, как и в кристаллах, электрон необходимо предварительно возбудить, приложив достаточно высокое напряжение или облучив светом с необходимой длиной волны.

Именно анизотропия электронных свойств и является основой для создания наноустройств на основе квантовых нитей и источником интереса к формированию квантовых на-нопроволоков полупроводников. На сегодня разработано множество подходов к формированию таких наносистем, включая *нанолиитографию*, *молекулярно-лучевую эпитаксию* или непосредственный синтез коллоидных *наночастиц* в колбе или пробирке. Контролируя условия процессов синтеза, можно получать квантовые нити определенных размеров с заданными свойствами.

Ожидается, что квантовые провода, подобно квантовым точкам, займут почетное место среди материалов нового поколения, найдя применение, например, для создания инжекционных лазеров с низким пороговым током.

А сейчас перейдем к классификации наноразмерных структур. На сегодняшний день известны следующие наноструктуры: 1. Наночастицы и Нанокластеры; 2. Фуллерены и нанотрубки; 3. Нанопористые вещества; 4. Нанодисперсии; 5. Наноструктурированные поверхности; 6. Нанокристаллические материалы; 7. Наноалмазы; и т.д.