

МАТЕРИАЛЫ

НА ОСНОВЕ
НАНОТЕХНОЛОГИЙ

*Петрозаводский государственный
университет*

Научный руководитель:

профессор, д.ф.-м.н. Гуртов В.А.

1. Методы исследования

- *Эллипсометрия*
- *Люминесцентная спектроскопия*
- *ЭПР-спектроскопия*
- *ИК-спектроскопия*
- *Рентгенографические методы: рентгеновская дифракция, малоугловое рассеяние*
- *Компьютерное моделирование атомной структуры вещества*

Эллипсометрия тонких пленок



Нуль-эллипсометр
ЛЭФ-3М

Эллипсометрический метод позволяет получать информацию о свойствах и структуре поверхности исследуемых объектов. Важным достоинством метода является его неразрушающий характер. Исследования могут проводиться в широком интервале температур, в условиях агрессивной среды, высокого давления и непосредственно в ходе модификации поверхности объекта.

С помощью данного метода можно определить с высокой степенью точности толщину и показатель преломления слоя пористого кремния на кремниевой подложке и в дальнейшем определить такие параметры, как пористость и концентрация окисной или иной известной фазы.

Автоматизированный люминесцентный спектральный комплекс⁴ для исследования фотофизических процессов в широком температурном диапазоне



Основные характеристики:

Измерение спектров и кинетик флуоресценции в диапазоне 350-800 нм под управлением компьютера.

Детектор: фотоэлектронный умножитель, работающий в режиме счета фотонов.

Фотовозбуждение объектов: He-Cd лазер, длина волны 325 нм. Установка снабжена гелиевым криостатом замкнутого цикла, позволяющим варьировать температуру объекта в пределах 14-300 К.

Автоматизированный комплекс для исследования релаксационных процессов при импульсном лазерном воздействии



Установка состоит из:

YAG:Nd лазера с длительностью импульса 20 нс, длина волны излучения лазера 1064 нм может быть преобразована во вторую (532 нм) или четвертую (266 нм) гармонику;

охлаждаемого фотоприемника на InGaAs с усилителем (модель G6126, Hamamatsu);

вольтметра пиковых значений;

цифрового запоминающего осциллографа.

Временное разрешение при детектировании сигнала составляет 0.1-1000 мкс.

ЭПР спектрометр Bruker E500 CW (ЦКП МГУ)



Основные характеристики:

Рабочая частота: 9ГГц

Отношение сигнал/шум:
3000/1

ЭПР-спектроскопия слоев пористого кремния позволяет определить наличие парамагнитных дефектов типа оборванных связей, ответственных за безызлучательную релаксацию возбужденного состояния электронной системы в нанокристаллитах.

ИК спектрометр Bruker IFS 66v/S (ЦКП МГУ)



Основные
характеристики:

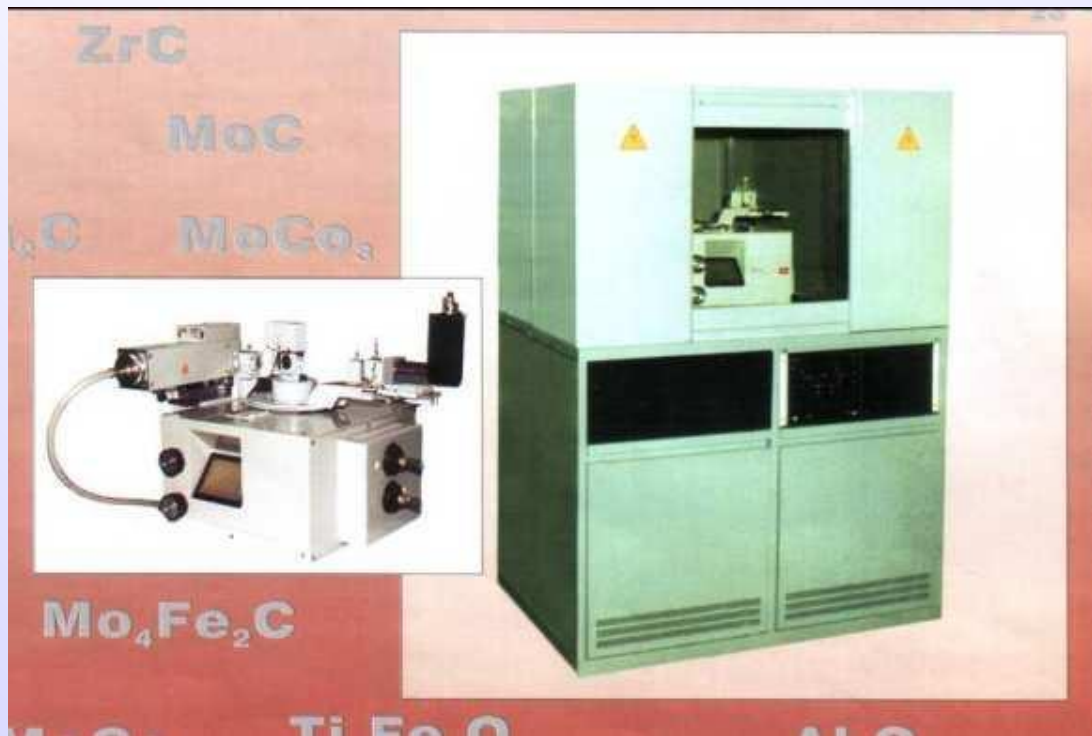
Диапазон сканирования:
7500 – 370 см⁻¹

Разрешение: 0.25 см⁻¹

Вакуумирование
измерительной камеры:
до 3 мбар

Метод ИК-спектроскопии широко используется для определения фазового состава слоев пористого кремния при различных воздействиях.

Комплекс для рентгенографического анализа



Рентгеновский дифрактометр ДРОН-6

Основные характеристики:

Диапазон углового сканирования:
0..-100; 0..+168 град.

Минимальный угол поворота детектирующей головки:
0.002 град.

Угловая точность:
 ± 0.015 град.

Скорость сканирования: 500 град/мин.

Управляется компьютером.

Сотрудничество в рамках исследований

- *Российский научный центр «Курчатовский институт»
(Москва)*
- *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
(Центр коллективного пользования)*
- *Санкт-Петербургский
государственный
университет
(НИИ физики)*
- *Межуниверситетский центр
микроэлектроники
(IMEC, Лёвен, Бельгия)*
- *Королевский технологический
университет
(Стокгольм, Швеция)*



Международные стажировки по тематике наноматериалов преподавателей, аспирантов и студентов

- **Пикулев В.Б., доцент, докторант** - февраль-декабрь 2007г. IMEC, Лёвен, Бельгия. Позиция – постдок в Центре нанотехнологий.
- **Клекачев А.В., аспирант** – май 2007-октябрь 2008г. IMEC, Лёвен, Бельгия. Позиция – аспирант по программе «Sandwich PhD students» в Центре нанотехнологий.
- **Кузнецов А.С., магистр** – август 2007-май 2009г. Королевский технологический университет, Стокгольм, Швеция. Магистерская программа по направлению «Нанотехнологии».

2. Объекты исследований

- *Нанокompозитные материалы на основе пористого кремния*
- *Фуллерен-содержащие искусственные и природные материалы*
- *Углеродные нанотрубки и нанополотна*

Наноструктурированный кремний - перспективный материал с широким спектром потенциальных применений

Пористый кремний представляет собой редкий случай наноструктурированного материала, получаемого простым и дешевым способом электрохимического травления широко доступного монокристаллического кремния в электролите на основе плавиковой кислоты.

Уникальные свойства наноструктурированного кремния порождены эффектом квантово-размерного связывания в нанокристаллах¹.

Свойства наноструктурированного кремния:

- значительная величина удельной поверхности (до 1000 м²/грамм)
- способность к видимой люминесценции при фото- и электровозбуждении, а также при адсорбции озона
- генерация синглетного кислорода

Возможные сферы применения пористого кремния:

- газовые сенсоры
- взрывчатые вещества
- в качестве матрицы для нанокомпозитов

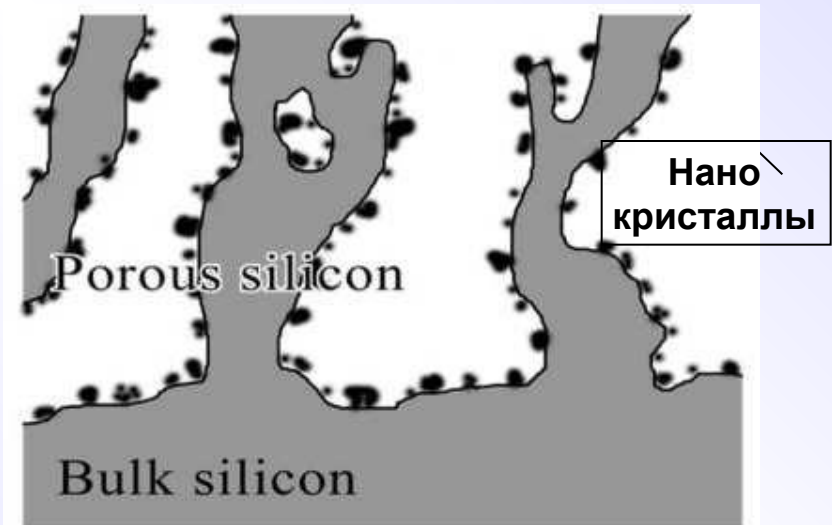
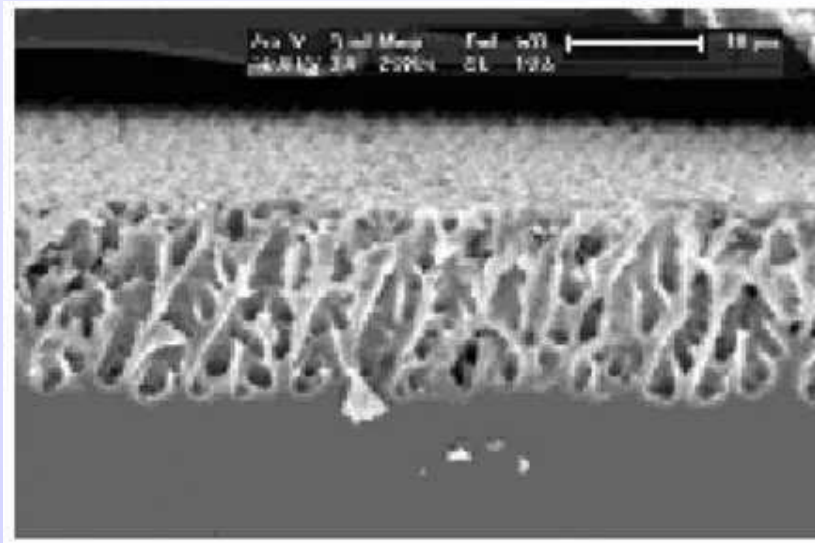
¹L. T. Canham. Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046

Морфология наноструктурированного кремния

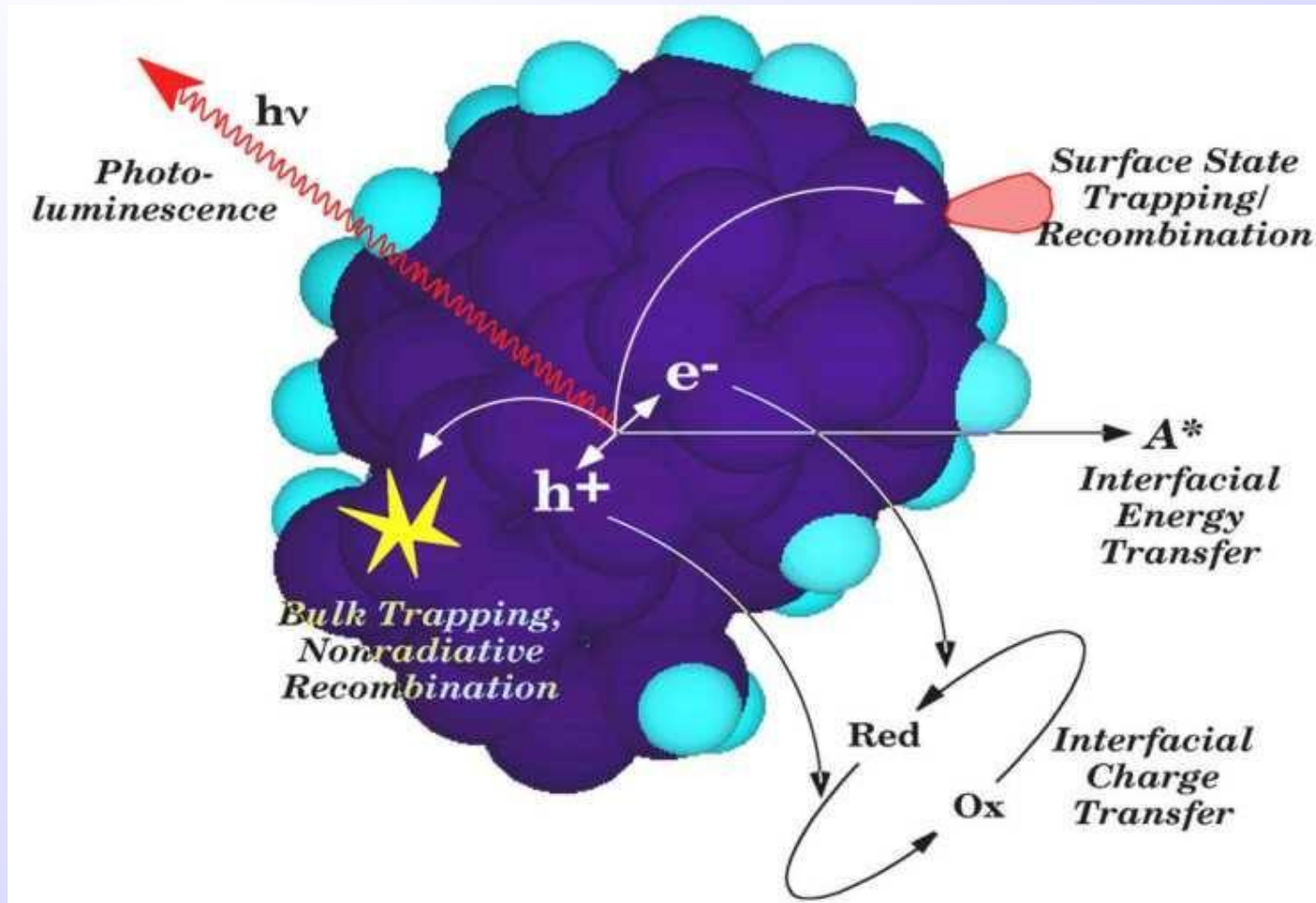
Матрица нанопористого кремния, полученного на подложке с умеренной концентрацией акцепторной примеси, имеет кораллоподобную структуру, составленную из фаз аморфизированного кремния и нанокристаллов кремния.

Внутренняя поверхность пор свежеприготовленного материала пассивирована водородом в виде комплексов Si-H_n ($n=1-3$), обеспечивающих защиту от окисления кислородом и гидрофобность.

Водород нейтрализует электронные дефекты (типа оборванных связей) на поверхности нанокристаллов, минимизируя безызлучательные потери энергии в возбужденных нанокристаллах.

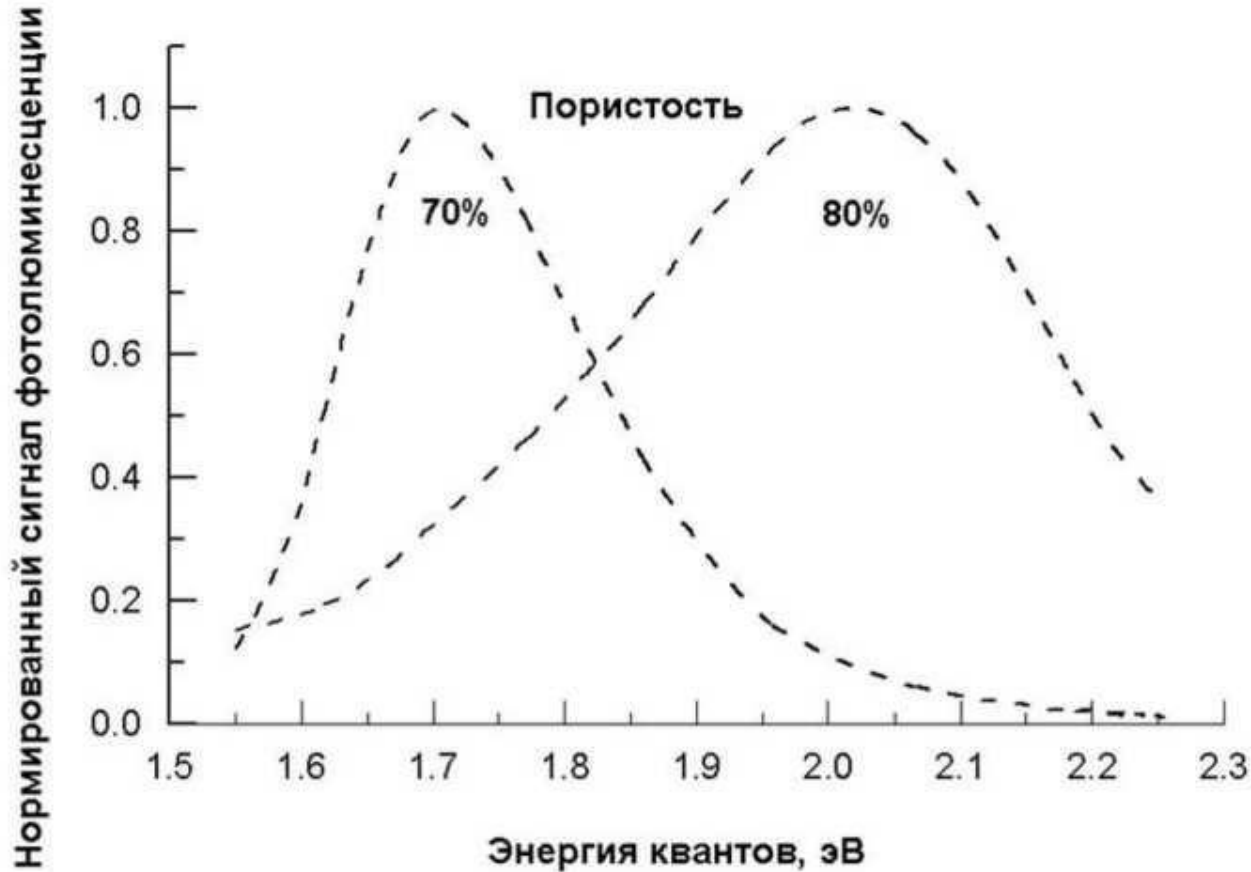


Спектр возможных процессов в нанокремнии



Кристаллические фрагменты пористого кремния обладают широким спектром поперечных размеров нанометрового диапазона, причем средний размер фрагментов монотонно уменьшается с ростом пористости.

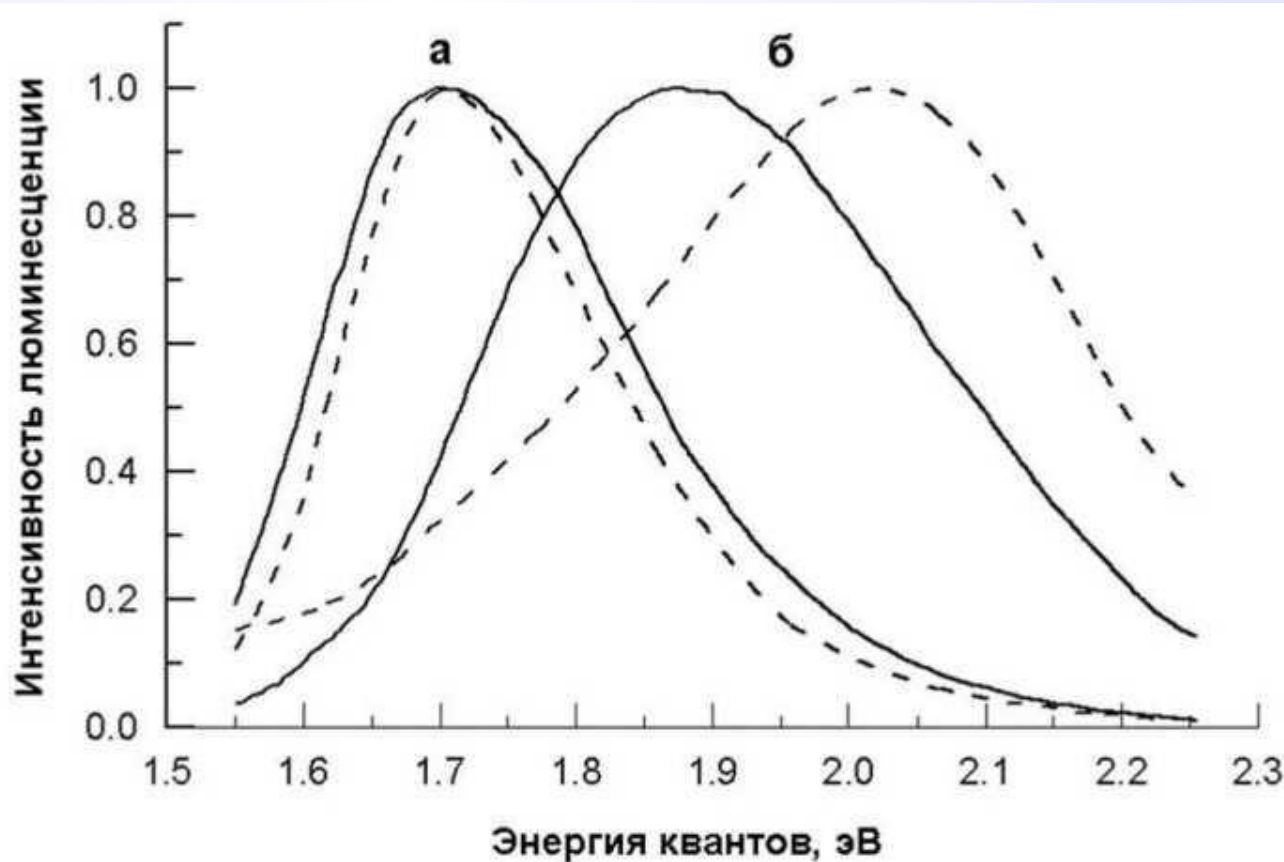
Сдвиг спектра фотолюминесценции пористого кремния при вариации пористости



Спектры люминесценции пористого кремния демонстрируют сдвиг в голубую область при увеличении пористости образца.

Увеличение пористости приводит к уменьшению размеров кристаллитов, и, следовательно, к увеличению ширины запрещенной зоны, равной энергии излучаемых квантов.

Люминесценция пористого кремния при адсорбции озона из газовой фазы



Нормированные спектры озон-индуцированной (сплошные линии) и фотолюминесценции (пунктирные линии) для образцов пористого кремния на р-подложке с разной пористостью: а – 70%, б – 80%.

Обнаружен и изучен новый эффект в пористом кремнии – возбуждение люминесценции при адсорбции молекул озона из газовой фазы. Молекулярное воздействие является принципиально новым способом возбуждения электронной подсистемы нанокристаллитов в результате экзотермической химической реакции, идущей на их поверхности. Открытый эффект делает возможным создание датчика озона.

Нанокompозитные материалы на основе полупроводниковых соединений

Разработка нового поколения сенсоров и микрореакторов (то есть устройств, осуществляющих заданный физико-химический процесс в микрообъеме на субмикронном уровне) нуждается в поиске нанокompозитных материалов с необходимыми свойствами. Общим атрибутом для обоих типов устройств является наличие высокоразвитой поверхности, доступной для диффузионного проникновения молекул из внешней среды. Это требование может быть удовлетворено на базе нанопористых материалов.

Нанокompозитные материалы на основе полупроводников имеют дополнительное потенциально важное достоинство. Исследования двух последних десятилетий твердо установили, что фрагменты скелета наноструктурированного полупроводникового слоя проявляют квантово-размерное поведение, выраженное тем ярче, чем меньше характеристические размеры фрагментов.

Преимущества нанокремния как матрицы для разработки микрореактора для генерации синглетного кислорода

- уникальная величина удельной поверхности (до 1000 м²/грамм)
- широкий спектр энергетической структуры с возможностью управления
- низкий уровень собственных потерь энергии при возбуждении
- установлена собственная активность материала в продуцировании возбужденных состояний молекулярного кислорода¹, эффективная при низкой температуре (<100°K)
- биосовместимость с тканями организма наряду со свойством быстрого выведения из организма² позволяет использовать данный материал в качестве фотосенсибилизатора для фотодинамической терапии рака

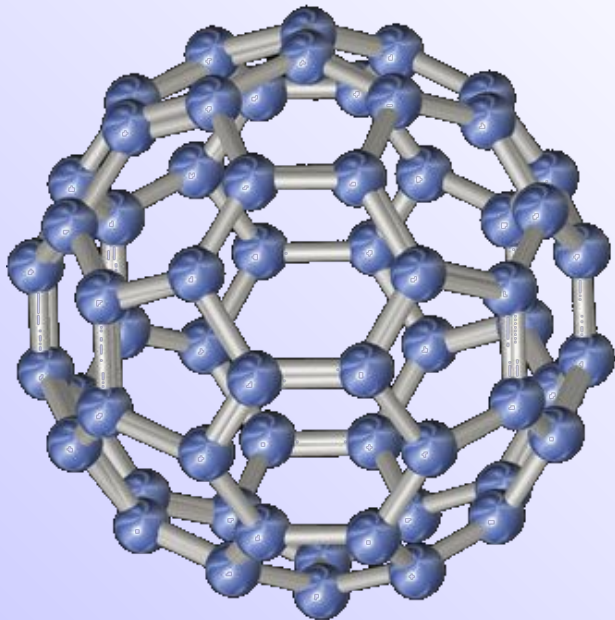
¹ Japanese Patent 20020176515, 18.06.2002

² US Patent 6666214, 28.09.2001

Основания для выбора в качестве импрегнанта фуллеренов C_{60} и C_{70}

Молекула C_{60} имеет триплетное состояние с большим временем жизни ($\tau_T \sim 40 \mu s$), энергетическое положение которого близко к энергии состояния $^1\Sigma_g^+$ молекулярного кислорода.

Поэтому C_{60} имеет высокий квантовый выход около 100% генерации синглетного кислорода. Фуллерен стоек к синглетному кислороду, и не вызывает сильного тушения последнего.



J.W. Arbogast, A.P. Darmanyan, C.S. Foote, Y. Rubin, F.N. Diederich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem.*, **95**, 11 (1991)

$$\tau_0 = 16 \text{ ns} \gg \tau_{ST} = 0.6 \text{ ns}$$

L. W. Tutt and T. F. Boggess, *Prog. Quantum Electron.* **17**, 299 (1993)

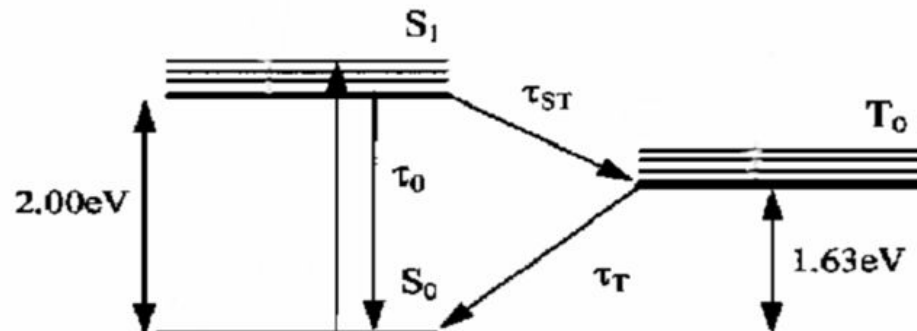
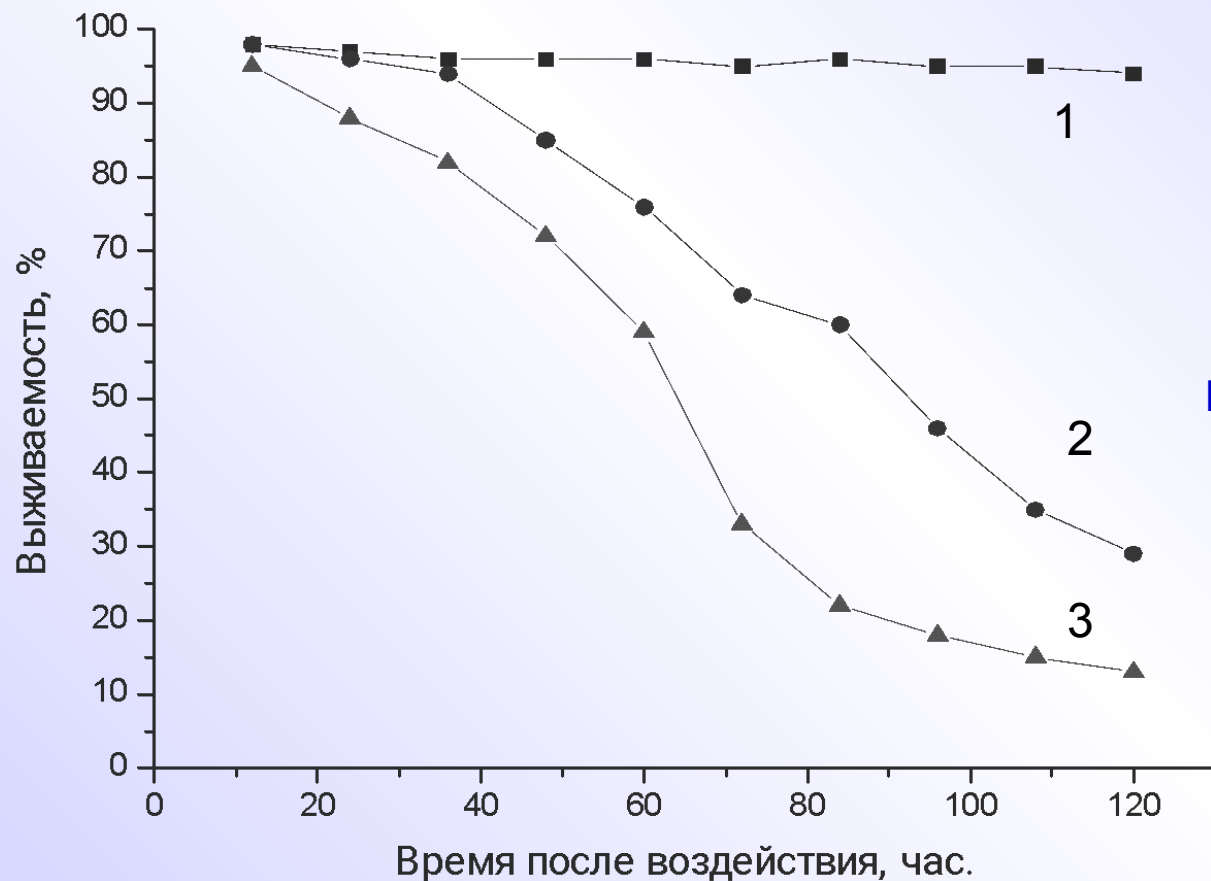


Схема энергетических превращений при фотовозбуждении нанокompозита в кислородсодержащей атмосфере.



Результаты биомедицинского тестирования нанокompозита пористый кремний - фуллерены



Проведено биотестирование предложенного нанокompозита *in vitro* на раковых клетках линии HT-1080 человека.

По результатам испытаний подана заявка на патент РФ (регистрационный №2006137542).

Сравнительное поведение численности популяции раковых клеток в случае: 1) отсутствия фотосенсибилизатора; 2) присутствия 1 мг частиц пористого кремния; 3) присутствия кремний-фуллеренового нанокompозита (масса частиц пористого кремния 1 мг, фуллеренов 3 мкг).

Исследование атомной структуры наноразмерных материалов методами рентгенографии и математического моделирования.

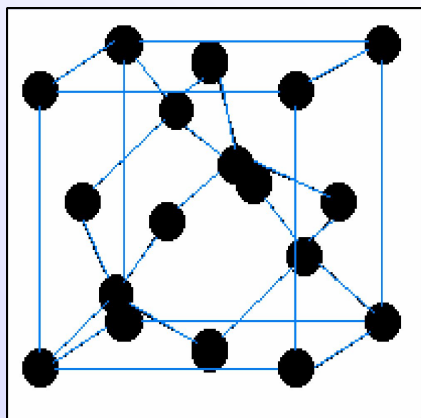
Дифракционные методы являются единственными прямыми методами анализа структурного состояния наноразмерных материалов. Сочетание этих методов с методами математического моделирования позволяет построить атомные модели исследуемых материалов и корректно рассчитать их физические свойства. Решаемые таким путем задачи относятся к числу фундаментальных проблем физики конденсированного состояния. Кроме того, использование дифракционных методов для контроля за влиянием условий получения на структурное состояние исследуемых материалов позволит выбрать наиболее оптимальные режимы приготовления.

Методами исследования является рентгеновская дифрактометрия, позволяющая получить дифракционные картины материалов, сопровождаемая современными методиками обработки экспериментальных рентгенограмм, как приобретенными, так и разработанными на КФТТ ПетрГУ. Методы машинного моделирования атомной структуры материалов: методы молекулярной динамики и статики, метод неупорядоченной сетки, методы конструирования углеродных нанотрубок и «сшивки» их в нанополотна, методы построения структуры объектов на молекулярном и надмолекулярном уровне.

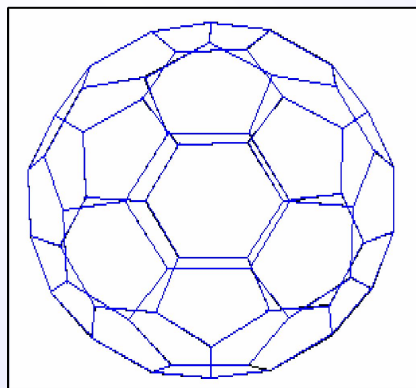
Компьютерное моделирование атомной структуры наноразмерных материалов

Различные модификации углерода

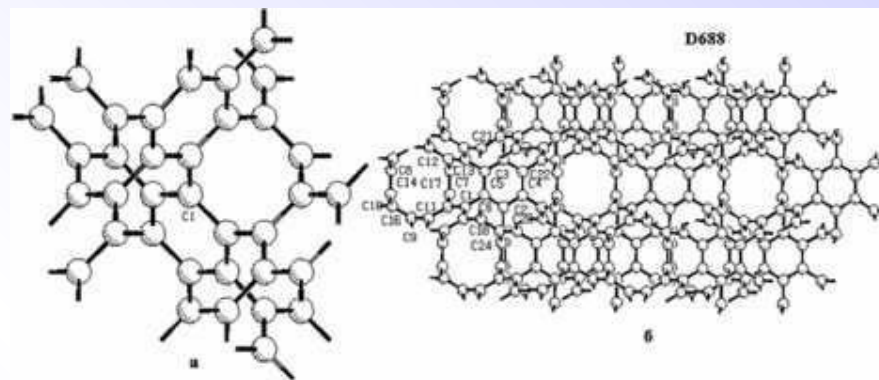
Алмаз



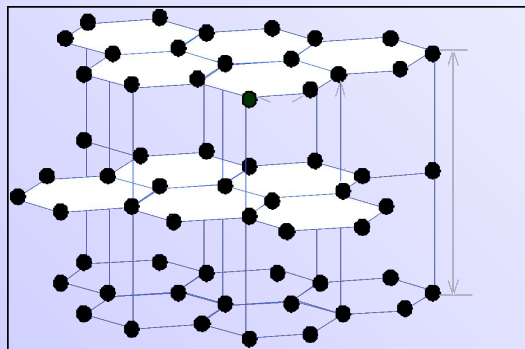
Фуллерен C_{60}



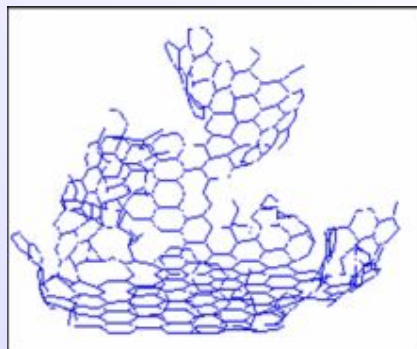
Schwarzite (модель)



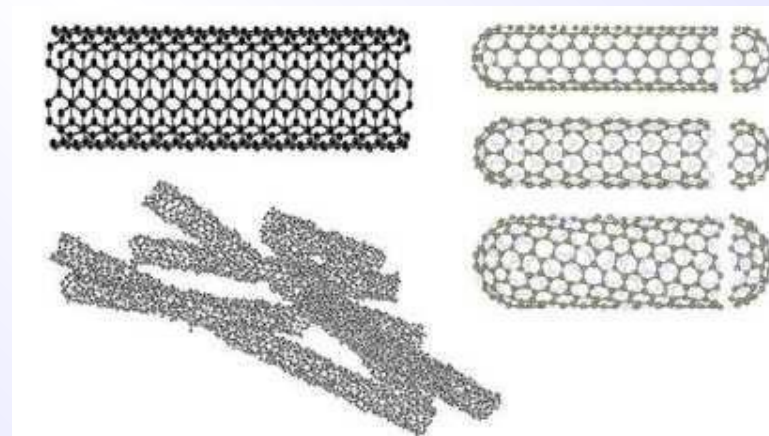
Графит



Аморфный С



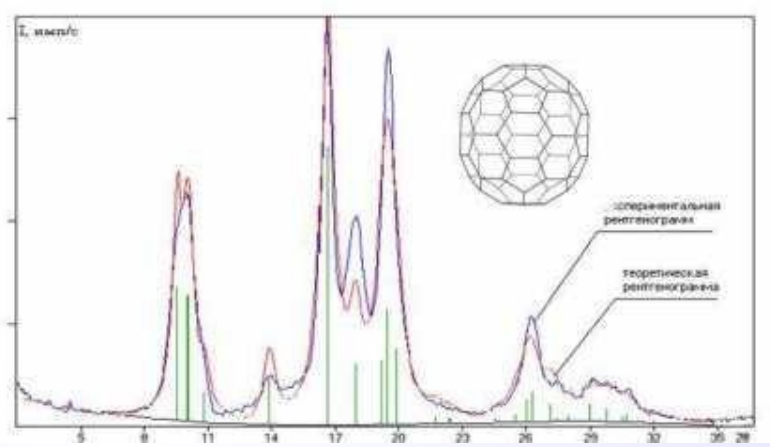
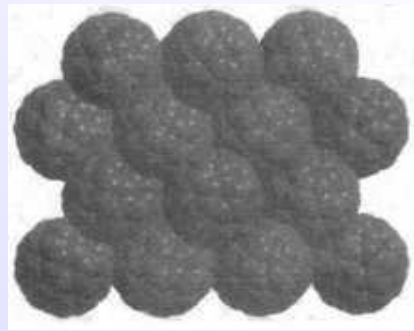
Нанотрубки (модели)



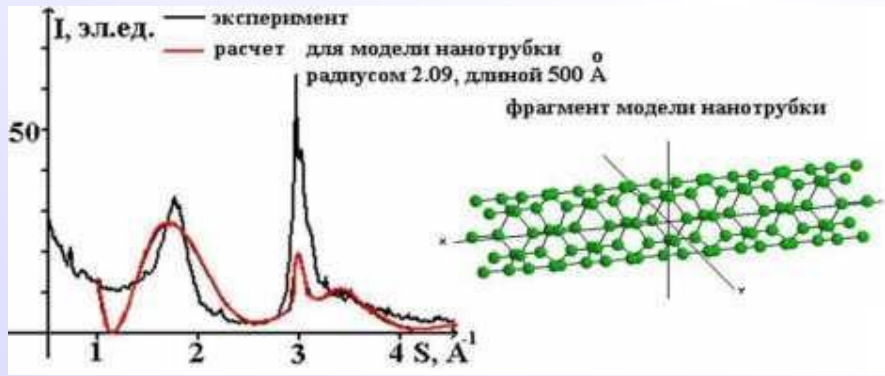
Экспериментальное рентгенографическое исследование и компьютерное моделирование структуры наноразмерных материалов

Определение атомной структуры фуллерита C₇₀ методом порошковой дифракции

Упаковка молекул C₇₀ в элементарной ячейке

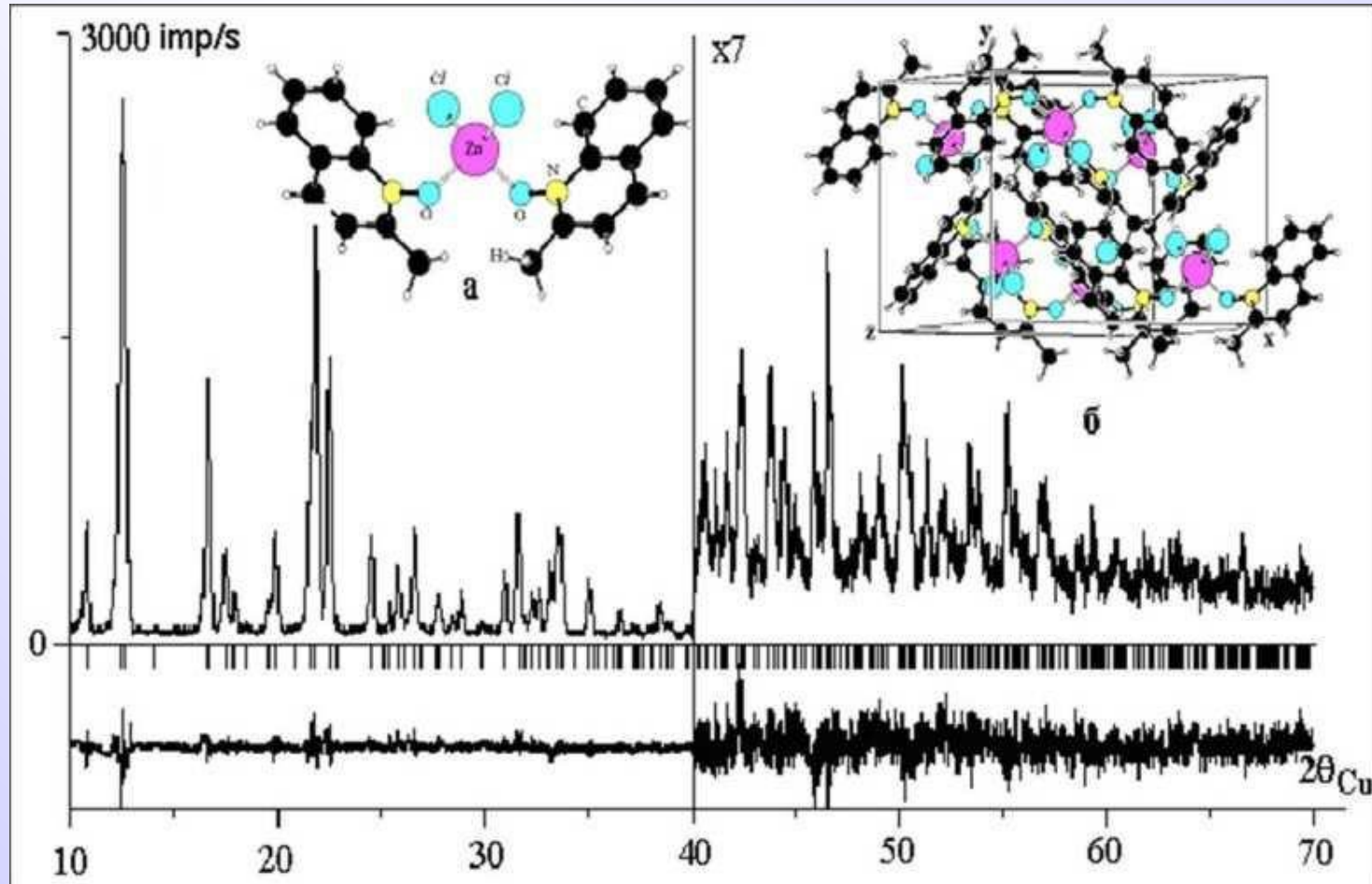


Эксперимент для шунгита после обработки в дуге

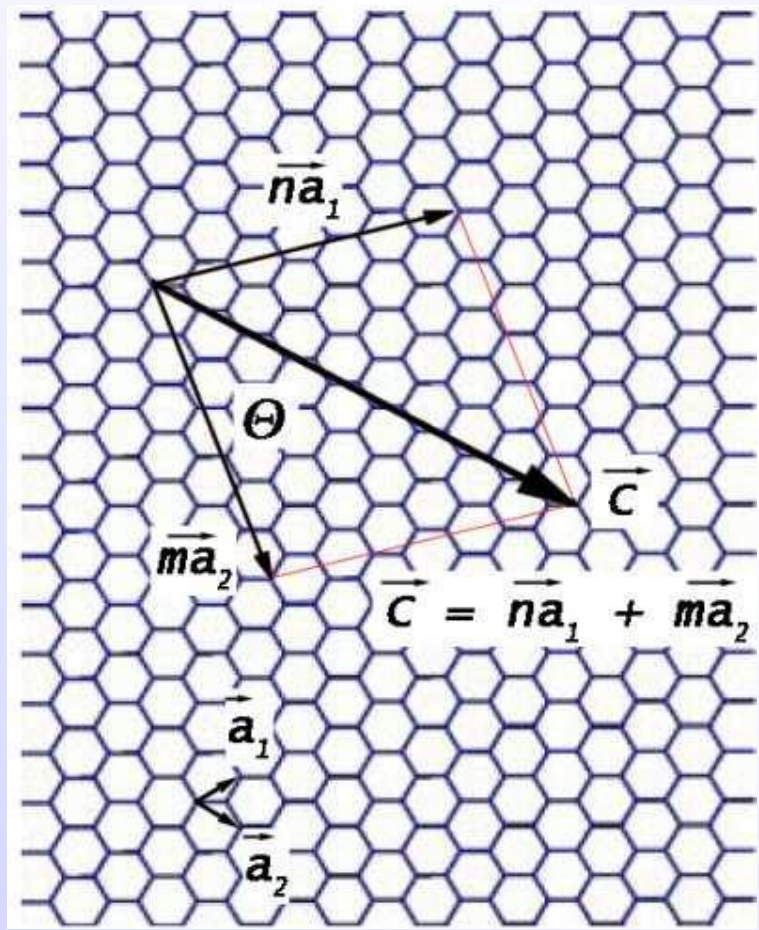


Экспериментальное рентгенографическое исследование и компьютерное моделирование структуры наноразмерных материалов

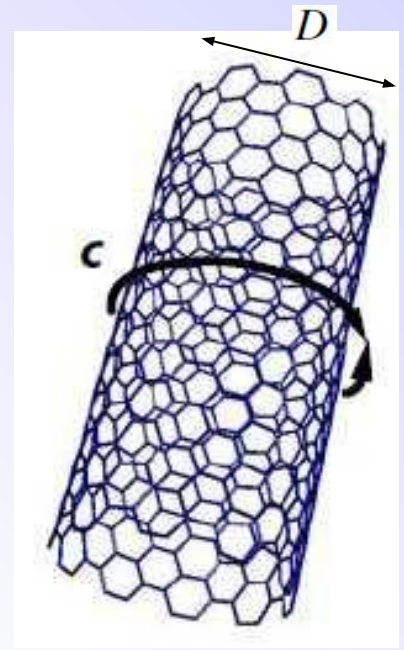
Определение атомной структуры N-оксида Zn методом порошковой дифракции



Структура углеродных нанотрубок



Скручивание
 →



$$c = |\vec{C}| = a\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$$

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{cc}\sqrt{3} \quad a_{cc} = 0.144 \text{ nm}$$

$$D = c/\pi \quad C - \text{вектор хиральности}$$

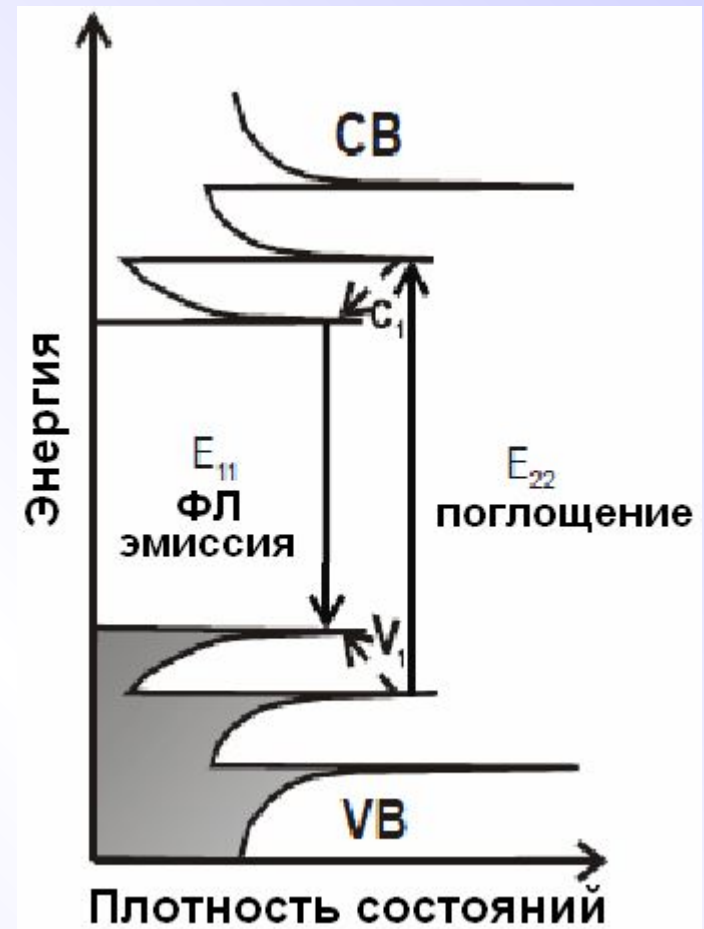
Модельное представление процесса формирования нанотрубки из графенового листа.

Оптические свойства углеродных нанотрубок

Энергетический спектр электронных состояний для углеродных нанотрубок характеризуется наличием только одной возможной энергии перехода электрона с излучением кванта света, зависящей от геометрических параметров нанотрубки.

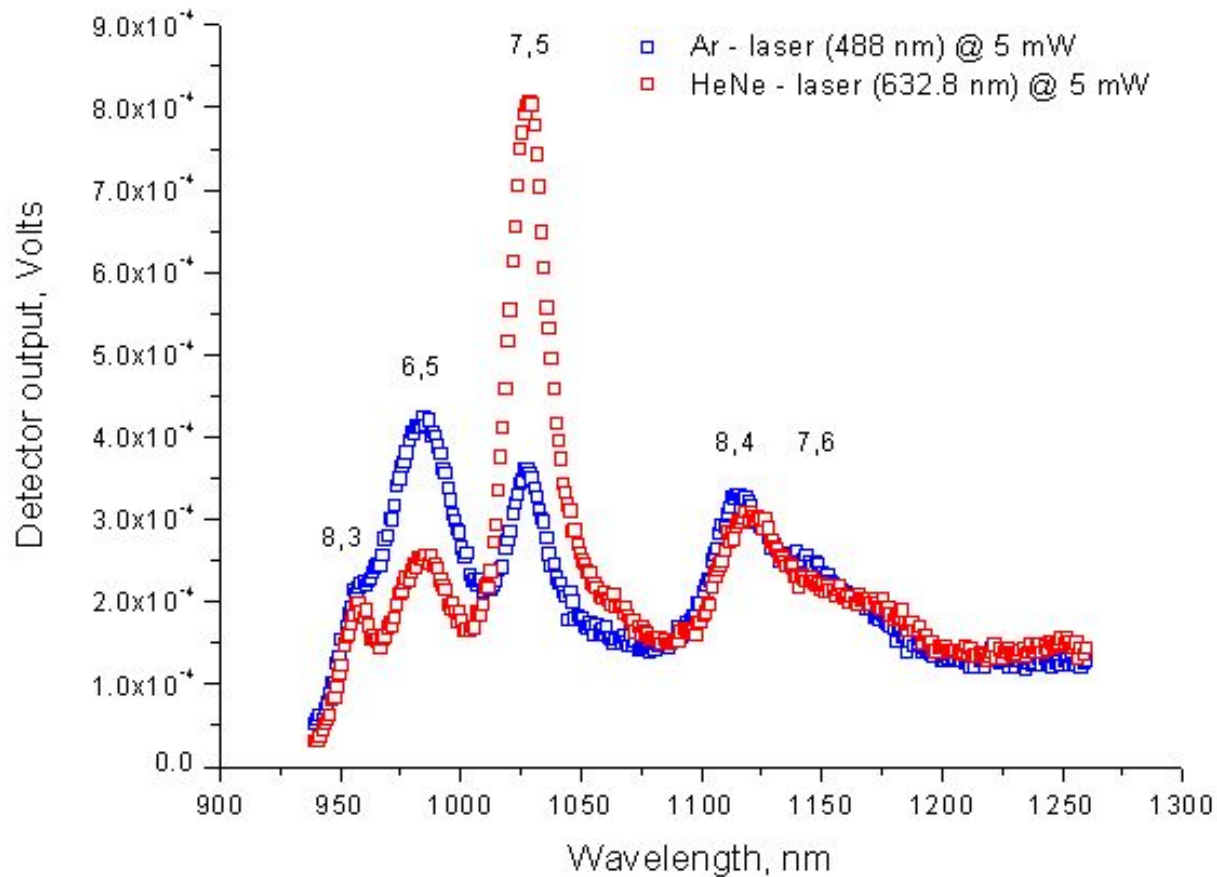
Это означает, что фотолюминесценция (на рис. «ФЛ эмиссия») наблюдается для переходов с энергией E_{11} , в то время как для возбуждения фотолюминесценции (поглощение фотонов) подходит излучение в широком спектральном диапазоне.

Таким образом, спектральное расположение максимумов ФЛ сигнала дает информацию об энергетических зазорах E_{11} для тестируемого набора нанотрубок и, следовательно, об их диаметрах и геометрии¹.



¹ T. S. Jespersen, Raman Scattering in Carbon Nanotubes, Ms.sc. Thes., University of Copenhagen, 2003

Фотолюминесцентные спектры углеродных нанотрубок, полученные для разных длин волн возбуждающего излучения



На спектрах отчетливо видны максимумы, соответствующие различным значениям параметра хиральности.

Интенсивность максимумов зависит от длины волны возбуждающего излучения, как это предсказывается теорией.

Данные получены на оборудовании лабораторий *IMES, Лёвен, Бельгия.*

Список наиболее значимых публикаций по наноматериалам

1. S.N. Kuznetsov, A.A. Saren, V. B. Pikulev, Yu.E. Gardin, V.A. Gurtov. Molecular interaction of ozone with silicon nanocrystallites: A new method to excite visible luminescence // Appl. Surf. Sci. – 2002. - V. 191(1-4). - P. 247-253.
2. Gurtov V.A., Saren A.A., Kuznetsov S.N., Pikulev V.B., Gardin Yu.E. On the mechanism of photodegradation of porous silicon in oxygen-containing ambient // Physica Status Solidi, 2005. – p. 1557 – 1561 (Proceedings of 4th International Conference “Porous Semiconductors – Science and Technology” (PSST-2004) Cullera-Valencia, Spain, 14 – 19 March 2004)
3. Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, Л.А. Луговская. Анализ диффузного фона на рентгенограмме фуллерита C60. //Кристаллография, 2005.- т. 50, № 3. - с.436 – 441.
4. Лобов Д.В., Мошкина Е.В., Фофанов А.Д. Энергетическое состояние ионов наночастиц шпинели, форстерита и фаялита в рамках ионной модели. // Электронный журнал "Исследовано в России". - 2005. -№ 093. - с. 984 – 998.
5. Никитина Е.А., Фофанов А.Д. Эволюция дифракционных картин пористого кремния. // Электронный журнал "Исследовано в России", 2006. - №057. – с. 578 – 584.

Список наиболее значимых публикаций по наноматериалам (продолжение)

6. С.Н. Кузнецов, А.А. Сарен, Ю.Е. Гардин, Пикулев В.Б., В.А. Гуртов
Передача энергии фотовозбуждения в нанокompозите пористый кремний-фуллерен в кислородсодержащей атмосфере. // Письма в ЖТФ, 2006. - т. 32, вып. 3. - с. 75-80.
7. Gurtov V.A., Pikulev V.B., Kuznetsov S.N., Saren A.A., Tsyganenko A.A.
Peculiarities of ozone adsorption on a porous silicon surface at low temperature // Physica Status Solidi, 2007, v.4, N6, pp.2116-2120
(Proceedings of the 5-th International Conference “Porous Semiconductors – Science and Technology” (PSST-2006 Barcelona, Spain, 12-17.03.2006)
8. Kuznetsov S.N., Saren A.A., Gardin Yu.E., Gurtov V.A., Singlet oxygen generation in porous silicon with fullerene // Physica Status Solidi, 2007, v.204, N5, pp.1266-1270 (Proceedings of the 5-th International Conference “Porous Semiconductors – Science and Technology” (PSST-2006 Barcelona, Spain, 12-17.03.2006)
9. Заявка на патент РФ «Нанокompозитный фотосенсибилизатор для метода фотодинамического воздействия на клетки». Регистрационный № 2006137542, дата регистрации заявки: 23.10.2006.

Список выполненных проектов по наноматериалам

Наименование выполненной НИР	Наименование программы	Заказчик
Неравновесные процессы в перспективных материалах электронной техники	Темплан НИР ПетрГУ	Минобразование РФ 2001-2004 гг.
Нанопористые материалы, технологии и наноструктуры на основе полупроводниковых и оксидных соединений	Научная программа «Развитие научного потенциала высшей школы» направление: «Новые материалы и химические технологии, в том числе наноматериалы и нанотехнологии»	Рособразование 2004- 2005 г.
Разработка нанопористых композиционных материалов, содержащих фуллереновую фазу, для создания нового поколения сенсоров и микрореакторов (шифр 2005-ИН-12.5/005)	ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» на 2002-2006 годы, направление «Индустрия наносистем и наноматериалы»	Роснаука 2005-2006 г.г.

Список представленных на конкурсе 2007 года проектов по наноматериалам

Наименование представленной НИР	Наименование программы	Заказчик, конкурс
<p>Разработка биосовместимых нанокompозитов на основе нанопористых полупроводниковых соединений и фуллереновой фазы для направленной доставки и воздействия на онкологические новообразования (лот 2, шифр 2007-3-1.3-22-03) Консорциум из 3-х организаций: - ПетрГУ, - МГУим. М.В.Ломоносова, - ИБ КарНЦ РАН.</p>	<p>ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Мероприятие 1.3 "Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и создание научно-технического задела в области индустрии наносистем и материалов"</p>	<p>Роснаука 2 победителя из 10 заявок Не прошел конкурс</p>
<p>Разработка методов повышения эффективности генерации синглетного кислорода нанокompозитами на основе нанокристаллов полупроводников групп А2В6, А4 и фуллереновой фазы, а также биотестирование нанореакторов (лот 1, шифр 2007-3-1.3-07-01-157)</p>	<p>ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Мероприятие 1.3 "Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и создание научно-технического задела в области индустрии наносистем и материалов"</p>	<p>Роснаука 46 победителей из 230 заявок Не прошел конкурс</p>

Список представленных на конкурсе 2007 года проектов по наноматериалам

Наименование представленной НИР	Наименование программы	Заказчик, конкурс
<p style="text-align: center;">Механизмы резонансной миграции энергии возбужденных состояний в системе нанокристалл-адсорбированная молекула в наноструктурированном кремнии (№ 07-02-00511)</p>	<p style="text-align: center;">РФФИ, Инициативные проекты</p>	<p style="text-align: center;">РФФИ</p> <p style="text-align: center;">1 победитель из 3 заявок</p> <p style="text-align: center;">Не прошел конкурс</p>
<p style="text-align: center;">Cross-point back end nonvolatile memories based on nano-scale effects Консорциум из 7-ми организаций: CEA, IMEC, NTUA, SILVACO, ST, TOWER, WRUT</p>	<p style="text-align: center;">Седьмая Рамочная Программа Европейского Союза - FP7, Секция 4 «Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies»</p>	<p style="text-align: center;">ЕС</p> <p style="text-align: center;">1 победитель из 10 заявок</p> <p style="text-align: center;">Не прошел конкурс</p>

Визит А.А. Фурсенко в лабораторию КФТТ 8 августа 2007 года

34



Встреча с Нобелевским лауреатом Ж.И. Алферовым 15 октября 2006 года



**Список проектов по наноматериалам
планируемых для представления на конкурс 2008 года**

Наименование представляемой НИР	Наименование программы	Заказчик
Разработка биосовместимых нанокompозитов на основе нанопористых полупроводниковых соединений и фуллереновой фазы для направленной доставки и воздействия на онкологические новообразования	ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Мероприятие 1.3 "Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и создание научно-технического задела в области индустрии наносистем и материалов"	Роснаука