

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ: МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ И СУПЕРСТРУКТУРЫ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Ю.Гуляев¹, д.ф.-м.н., академик РАН ivt@cplire.ru;
И.Таранов¹, к.ф.-м.н. i.v.t@bk.ru; А.Гудков², к.ф.-м.н. Gudkov@niifp.ru;
Б.Медведев², д.ф.-м.н. medvedev164@mail.ru;
А.Козлитин², к.ф.-м.н. acozlitin@yandex.ru; С.Гуревич³, д.ф.-м.н. Gurevich@quantel.ioffe.ru

Огромный интерес у исследователей всего мира для решения многих прикладных задач, в том числе задач современной нанoeлектроники, вызывают углеродные структуры. Структурное совершенство, стабильность и уникальность характеристик не так давно открытых фуллеренов, нанотрубок и графеновых пленок в сочетании с другими элементами открывают широкую перспективу их применения. Однако природа углеродных образований и их аналогов намного богаче и не ограничивается перечисленными конструкциями. В настоящей статье представлены новые типы топологически замкнутых металл-углеродных наноструктур. Приведены результаты экспериментального наблюдения нанотороидальных форм металл-углеродных наноструктур с помощью методов атомносиловой и сканирующей туннельной микроскопии. В работе также описаны эффекты самоорганизации магнитных наночастиц на атомарно-гладких поверхностях, приводящие к формированию одиночных линейных цепочек, двойных линейных цепочек, двойных спиралей и нанотрубок из магнитных наночастиц.

В последние годы в мире наблюдается прогресс в развитии электронных систем и устройств, обусловленный увеличением степени интеграции, и переход в нанометровую размерную область. Дальнейшая миниатюризация электронных наносистем с использованием традиционных литографических технологий сталкивается с принципиальными трудностями, обусловленными фун-

даментальными физическими ограничениями пределов разрешения традиционных литографических методов и изменениями свойств материалов на наноуровне. Эти обстоятельства делают очень актуальным поиск новых подходов к созданию нанoeлектронных и оптоэлектронных систем, функционирующих на основе эффектов, присутствующих в наномасштабных системах (эффекты одноэлектронного туннелирования, плазмонного резонанса, квантоворазмерные и полевые эффекты).

Инновационные исследования и разработки нанoeлектронных систем проводятся в ряде ведущих лабораторий передовых университетов мира

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН

² ФГУП "НИИФП им. Ф.В.Лукина"

³ Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН

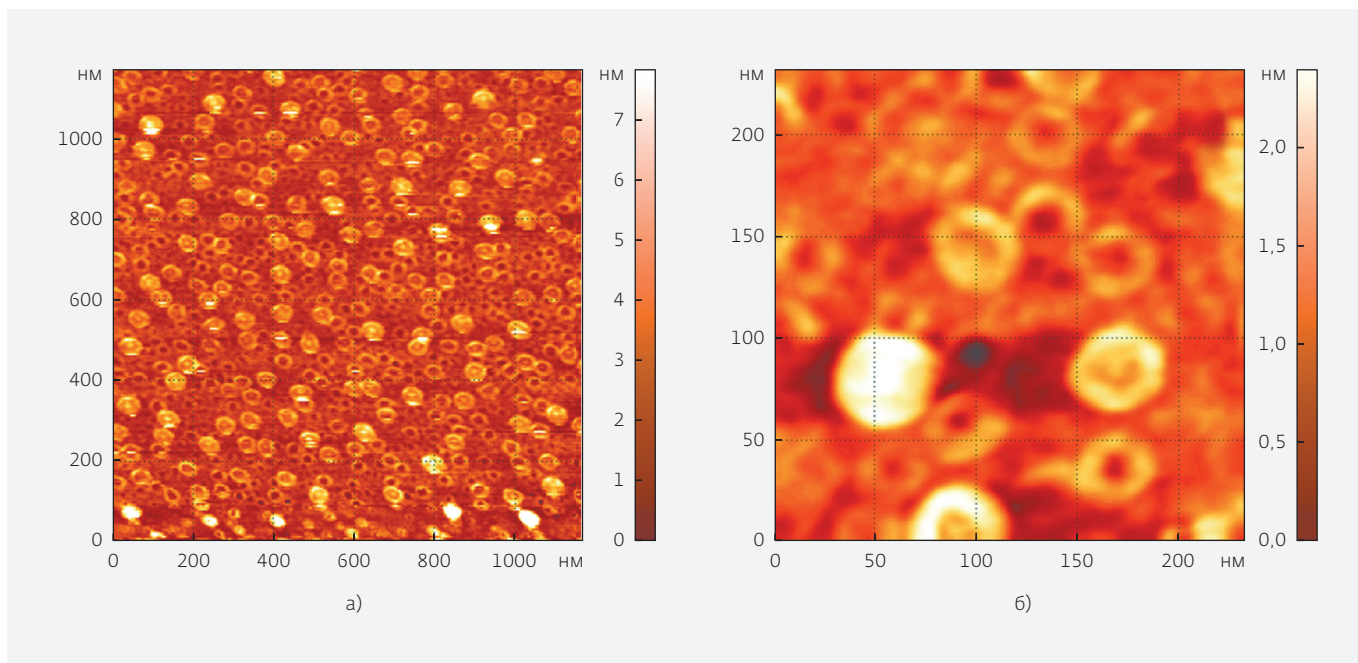


Рис.1. АСМ-изображения металл-углеродных тороидальных нанокластеров при разном увеличении микроскопа: малом (а), большом (б)

и крупнейших электронных компаний (Samsung, Philips, IBM и др.). Особенно важным представляется проведение исследований в области управляемой самосборки предельно-совершенных наноструктур (включая атомарно-идентичные нанобъекты – планарные ансамбли молекулярных

наночастиц), а также в области процессов самоорганизации новых форм металл-углеродных наноструктур.

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТОРОИДЫ

Экспериментальное наблюдение новых типов топологически замкнутых металл-углеродных нанотороидальных структур проводилось методами микроскопии: атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной (СТМ) [1-4].

Тороидальные наноструктуры были получены осаждением в плазме с одновременным магнетронным распылением Мо или Сг в атмосфере аргона [5]. В качестве основы парогазовой смеси для формирования плазмы использовалась кремнийорганическая жидкость $(C_2H_5)_3SiO[CH_3C_6H_5SiO]_3Si(CH_3)_3$ – полифенилметилсилоксан. Плазма в вакуумной камере поддерживалась ВЧ-генератором (частота 1,76 МГц, ток плазмы до 10 А). Разряд зажигался между подложкодержателем и стенкой вакуумной камеры. Давление в вакуумной камере $5 \cdot 10^{-2}$ Па. Металл-углеродные наноструктуры наносились на подложку из пиролитического графита.

Обнаруженные самоорганизованные тороидальные наноструктуры имели характерный внешний диаметр ~30 нм для металл-углеродных наноструктур (рис.1а,б), а внутренний диаметром тороидов составлял ~1/3 от внешнего.

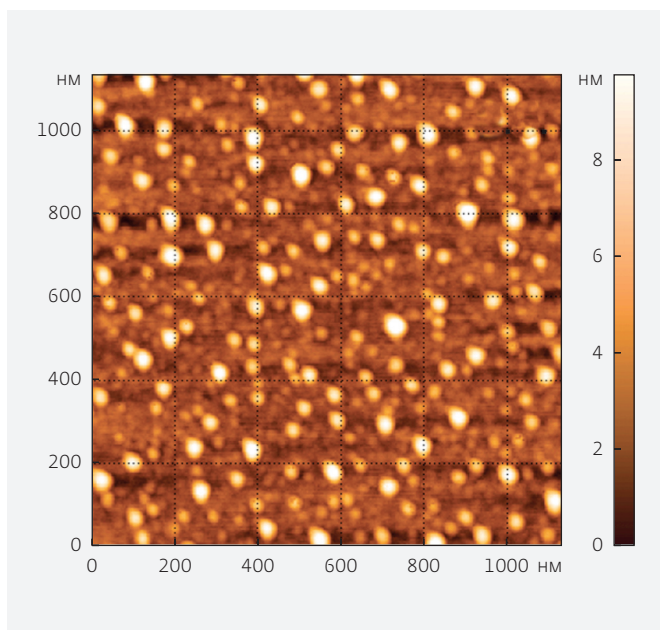


Рис.2. АСМ-изображение металл-углеродных нанокластеров (форма близка к сферической)

Кроме тороидальных кластеров образуются также металл-углеродные нанокластеры с формой в виде нанодисков, напоминающих эритроциты (нанодиски – это тороиды с заполненной сердцевиной (рис.1б)). На некоторых образцах наблюдались нанокластеры сферической формы (рис.2).

Первоначально исследовались наноструктуры чистого углерода. При постепенном увеличении примеси металла до некоторой оптимальной концентрации количество однотипных тороидальных наноструктур существенно увеличивалось. Обнаружено, что изменение концентрации металлов (Mo, Si) привело к изменению формы и размеров наноструктур.

При изменении параметров окружающей газовой среды (влажности, давления и температуры) в полученных наноструктурах был обнаружен эффект топологической трансформации типа наносфера-нанотороид.

Ранее обсуждалась возможность образования углеродных тороидальных структур в виде замкнутых нанотрубок [6, 7], но в данной работе экспериментально были обнаружены новые топологические формы металл-углеродных нанотороидов и нанодиски с формами, напоминающими эритроциты.

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ СПИРАЛЬНЫЕ СУПЕРСТРУКТУРЫ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Высокоупорядоченные структуры играют важную роль в современной технике и живой природе. Некоторые из этих структур, например фуллерены, углеродные нанотрубки, цеолиты и т.д., состоят из повторяющихся атомов или групп атомов, собранных в высокоупорядоченную трехмерную сеть, имеющую высокую степень трансляционной и/или вращательной симметрии. Другая категория высокоупорядоченных веществ, таких как опал, представляют собой набор одинаковых наночастиц, собранных в регулярную решетку. Еще более сложные структуры, характеризующиеся упорядочением дальнего порядка, но имеющие низкую симметрию, встречаются среди биологических объектов (белки и ДНК). Возможность для построения естественно упорядоченных структур, по существу, основана на том факте, что их строительные блоки имеют строго одинаковый размер, форму и электронную структуру.

В проведенных экспериментах были обнаружены двойные спиральные наноструктуры самоорганизованных магнитных наночастиц никеля, сформированные на поверхности подложки в процессе их осаждения. Этот новый тип самоорганизующихся

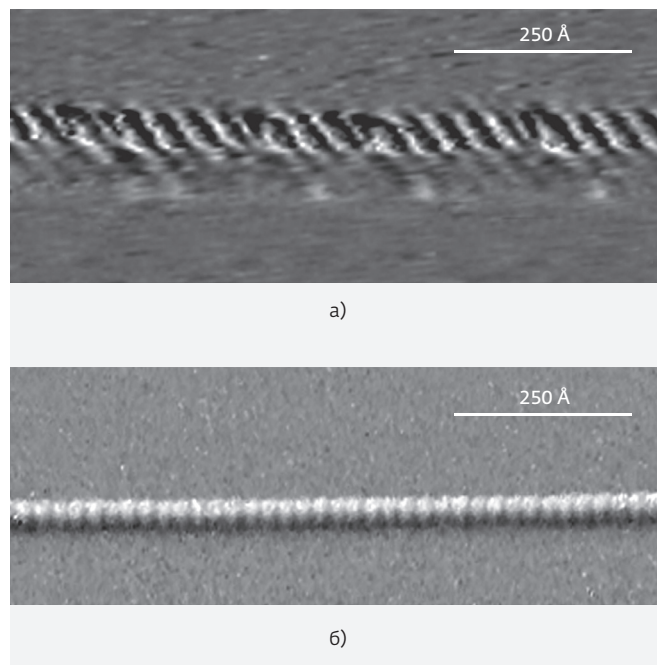


Рис.3. СТМ-изображение правозакрученной двойной спирали наночастиц никеля (а) и одиночной линейной цепочки (б)

структур напоминает правую спираль молекулы ДНК, но собраны они из одинаковых металлических наночастиц. Обнаруженная наноструктура отличается от других упорядоченных структур, состоящих из наночастиц, тем, что решающую роль в ее формировании играет магнитное взаимодействие между наночастицами.

В наших экспериментах наночастицы никеля были получены с помощью техники лазерного электродиспергирования, которая имеет много общего с лазерной абляцией [8]. Эти наночастицы образовывались в плазме лазерного факела путем каскадного деления капель металла микронного размера. Полученные частицы никеля имели характерный размер 2,5 нм в диаметре, относительная дисперсия размеров составила около 5%. Исследования методом дифракции электронного пучка показали, что частицы – аморфные и, как следствие, очень устойчивы к окислению и коагуляции [8]. Это справедливо и для структур с высокой плотностью, где частицы соприкасались друг с другом. Также экспериментально было подтверждено, что полученные наночастицы никеля являются однодоменными суперпарамагнетиками [9].

Наночастицы никеля наносились на атомарно гладкую поверхность пиролитического графита, покрытого тонким слоем золота, полученного термическим испарением. Наноструктуры

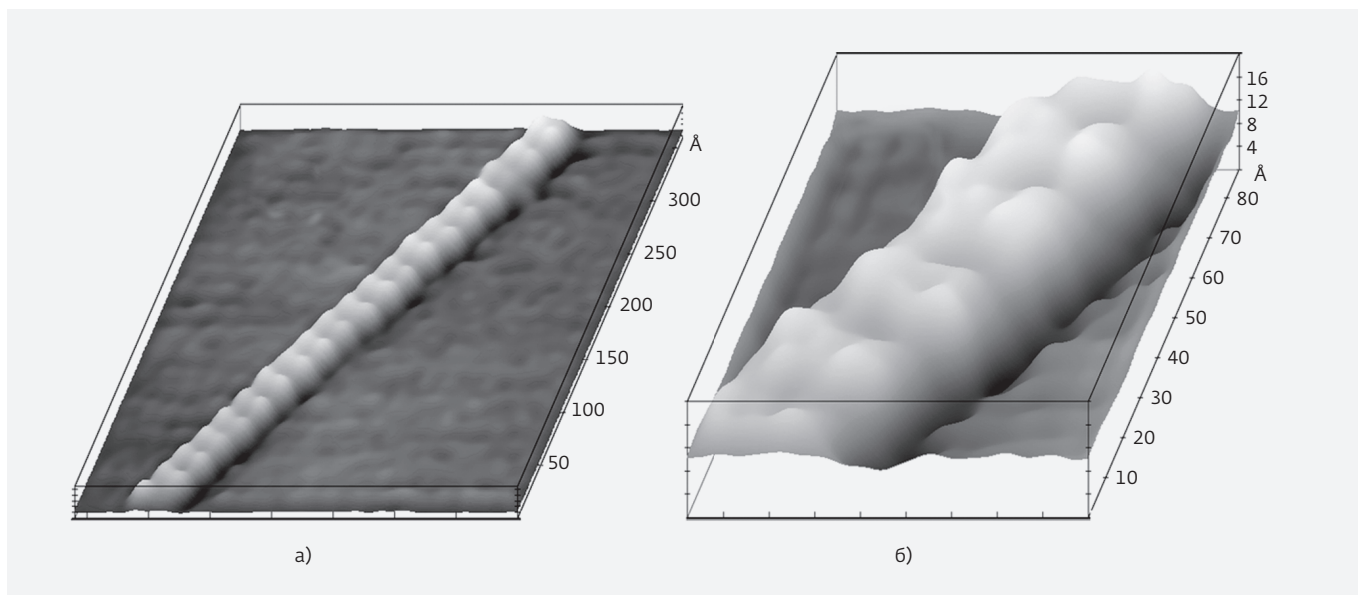


Рис.4. СТМ-изображение двойной линейной цепочки наночастиц никеля с малым (а) и большим (б) увеличением

исследовались на сканирующем туннельном микроскопе высокого разрешения [4, 10–13].

Наиболее интересной и неожиданной среди обнаруженных самоорганизованных суперструктур наночастицы никеля оказалась высокоупорядоченная правозакрученная двойная спираль (рис.3). Она имеет внешний диаметр 10 нм, а расстояние между соседними витками спирали 5 нм. Угол наклона витков относительно оси спирали составляет 45 градусов, длина двойной спирали – сотни нанометров.

Для сравнения в тех же технологических условиях были использованы немагнитные наночастицы

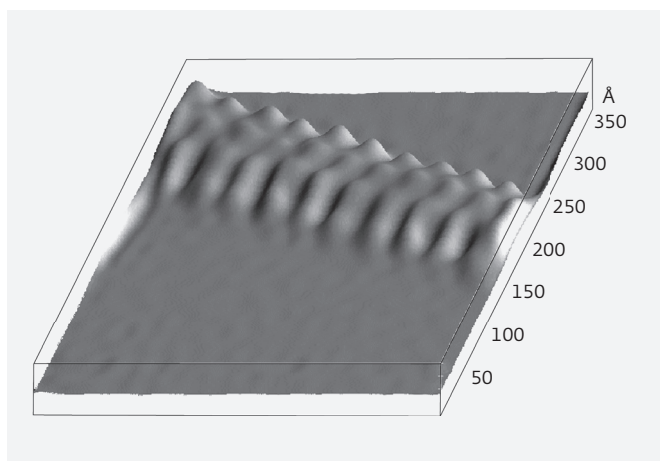


Рис.5. СТМ-изображение нанотрубки из наночастиц никеля

меди (с характерным размером 5 нм), осажденные на такие же подложки. При этом какого-либо подобного типа процесса упорядочения не наблюдалось. Это доказывает определяющую роль магнитного взаимодействия в формировании наблюдаемой спиральной суперструктуры. По нашему мнению, вышеописанная самоорганизация наночастиц может быть проявлением общего поведения магнитных структур, впервые исследованных Дзялошинским [14, 15] и наблюдавшихся в сплошных антиферромагнитных средах [16].

Среди других обнаруженных самоорганизованных наночастиц никеля на атомарно гладких (золото на ВОПГ) поверхностях следует отметить одиночные линейные цепочки (рис.3б), двойные линейные цепочки (рис.4) и нанотрубки из магнитных наночастиц никеля (рис.5).

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований был получен ряд новых форм металл-углеродных и металлических самоорганизованных наноструктур. Исследован процесс самоорганизации новых наноразмерных форм металл-углеродных суперструктур. Были обнаружены топологически замкнутые однотипные металл-углеродные наноструктуры. Методами зондовой микроскопии были экспериментально зарегистрированы тороидальные формы металл-углеродных наноструктур. Проведенные исследования показали их высокую стабильность при

воздействию различных внешних факторов. Это позволяет сделать вывод о перспективности применения новых материалов в различных устройствах, в том числе в электронике в области ИК-техники и автономных источников тока.

Обнаруженные эффекты самосборки магнитных наночастиц позволяют по-новому взглянуть на природу формирования биосистем окружающего мира. Эти эффекты также открывают новые технологические возможности в конструировании функциональных нанозадающих элементов электроники и бионики и фактически дают толчок в развитии технологий "снизу-вверх". В настоящее время предполагается продолжить исследования процессов формирования нанокластеров с привлечением более широкого спектра аналитических методов.

Авторы выражают благодарность сотруднику НИИФП В.К.Дмитриеву за помощь в подготовке образцов для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kislov V., Medvedev B.** Experimental observation of carbon and carbon-metal nanotoroids. – MRS Spring Meeting, March 28–April 1, San Francisco, CA, USA, 2005.
2. **Kislov V., Medvedev B., Taranov I.** Experimental Observation of Carbon and Carbon-Metal Nanotoroids. – 2005 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nanotech 2005, May 8–12, 2005, Anaheim, California, USA, NSTI-Nanotech ISBN 0-9767985-1-4, v.2, p.2005–2006, 2005.
3. **Kislov V., Medvedev B., Gurevich S., Gulyaev Yu., Gubin S., Khomutov G., Soldatov E., Kolesov V., Taranov I., Kashin V.** Molecular Nanocluster Electronics. – NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nanotech 2005, May 8–12, 2005, Anaheim, California, USA, NSTI-Nanotech 2005. ISBN 0-9767985-1-4 v.2, p.192–195.
4. **Kislov V., Medvedev B.K., Gulyaev Yu.V., Khomutov G.B., Taranov I.V., Kashin V.V., Khomutov G.B., Artemyev M., Gurevich S.A.** – International Journal of Nanoscience, 2007, v.6, №5, p.373–377.
5. **Dmitriev V.K., Inkin V.N., Kirpilenko G.G., Potapov B.G., Ilyichev E.A., Sheluchin E.Y.** – Diamond and Related Materials, 2001, v.10, p.1007–1010.
6. **Terrones M., Hare J.P., Kroto H.W., Terrones H., Walton D.R.M.** Graphitic structures: from planar to spheres, toroids and helices. – Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 1996, v.354, p.2025.
7. **Kislov V.** Rings of the strings – topologically closed superstructures of nanoclusters. – Nano-8. 8th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology, June 28 – July 2, 2004, Venice, Italy.
8. **Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Yu., Gurevich S.A., Kolobov A.** Granulated metal nanostructure deposited by laser ablation accompanied by cascade drop fission. – J. Vac. Sci. Technol. 2000, v.18, p.1402.
9. **Slonczewski J.C.** Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. – Phys. Rev. B, 1989, v.39, p.6995.
10. **Gulyaev Yu., Kislov V., Gubin S., Khomutov G., Soldatov E., Kolesov V., Taranov I., Kashin V., Gurevich S.** Molecular nanocluster electronics: technology and devices. – Nano-8. 8th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology, IVC-16/ICSS-12/NANO-8, June 28 – July 2, 2004, Venice, Italy.
11. **Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Odnoblydov M.A., Zabelin M.A., Tret'yakov P.A., Kislov V., Taranov I.V., Kashin V.V.** Self-Assembling Effects in Monodisperse Metal Nanostructures. – 12th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", June 21–25, 2004, St. Petersburg, Ioffe Institute, Russia.
12. **Kislov V., Gulyaev Yu.V., Taranov I.V., Kashin V.V., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Zabelin M.A., Tret'yakov P.A., Gurevich S.A.** Self-Assembling Magnetic Nanostructures: Chains, Helices, Nanotubes of Ni-Nanoparticles, 7th International Conference on Nanostructured Materials, June 20–24, 2004, Wiesbaden, Germany.
13. **Gulyaev Y.V., Kislov V., Taranov I.V., Kashin V.V., Kozhevnikov V. M., Yavsin D.A., Zabelin M.A., Tret'yakov P.A., Gurevich S.A.** Self-Assembling Magnetic Nanostructures: Wires, Helices, Nanotubes of Ni Nanoparticles. – 2005 MRS Spring Meeting, March 28–April 1, 2005, San Francisco, CA, USA.
14. **Dzyaloshinskii I.E.** JETP, v.46, 1420 (1964); JETP, v.47, 336, (1964); JETP, v.47, 992 (1964);
15. **Landau L.D., Lifshic E.M.** Electrodynamics of Continuous Media in Theoretical Physics, v.8. – Moscow: Nauka, 1992.
16. **Wilkinson M.K., Koehler W.C., Wollan E.O., Cable J.W. Suppl.** Neutron Diffraction Investigation of Magnetic Ordering in Dysprosium. – J. Appl. Phys., 1961, v.32, p.48S.