

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Металлические наноструктуры: от кластеров к нанокатализу и сенсорам

Б.М. Смирнов

Рассмотрены свойства металлических кластеров и составленных из них наноструктур. Сравняются существующие методы генерации интенсивных пучков металлических кластеров и последующего превращения их в наноструктуры. Проанализированы процессы протекания буферного газа с активными молекулами через наноструктуру в условиях нанокатализа. По аналогии с макроскопическим металлом исследуется распространение электрического сигнала через наноструктуру. Проанализировано изменение сопротивления металлической наноструктуры в результате прилипания к её поверхности активных молекул, которые превращаются в отрицательные ионы, индуцирующие образование положительно заряженных вакансий внутри металлического проводника. Вакансии притягиваются к отрицательным ионам и вместе с ними формируют изменение сопротивления наноструктуры. Рассмотрены физические основы применения металлических кластеров и составленных из них наноструктур для создания новых материалов в виде пористой металлической плёнки на поверхности различных объектов. Представлены фундаментальные основы нанокатализа. Полупроводниковые кондуктометрические сенсоры, проводником в которых являются граничащие друг с другом нанометровые зёрна или нити, сравниваются с металлическими сенсорами с проводником в виде перколяционного кластера, фрактальной нити или пучка переплетённых нанонитей, образуемых в сверхтекучем гелии. Показано, что сенсоры на основе металлических наноструктур характеризуются существенно более высокой чувствительностью по сравнению с полупроводниковыми сенсорами, но, в отличие от них, не обладают селективностью. Измерения на основе металлических сенсоров включают две стадии: первая позволяет измерить скорость прилипания активных молекул к проводнику сенсора с высокой точностью, вторая связана с освобождением поверхности металлической наноструктуры от прилипших молекул с использованием газоразрядной плазмы, в частности, от капиллярного разряда, и последующей хроматографии продуктов очистки.

Ключевые слова: металлические кластеры, металлические наноструктуры, лазерная абляция, перколяционный кластер, фрактальная нить, пучок нанонитей, нанокатализ, полупроводниковый кондуктометрический сенсор, металлический кондуктометрический сенсор

PACS numbers: 61.43.Nv, 61.46. – w, 72.15. – v, 73.63. – b

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038073>

Содержание

1. Введение (1329).
2. Некоторые свойства металлических кластеров и наноструктур (1330).
 - 2.1. Структуры металлических кластеров.
 - 2.2. Переход системы атомов в металлическое состояние.
 - 2.3. Наноструктуры металлов.
 - 2.4. Металлические нанонити в сверхтекучем гелии.
3. Генерация интенсивных пучков металлических кластеров (1336).
 - 3.1. Взаимодействие лазерного импульса с металлической поверхностью.
 - 3.2. Генерация металлических кластеров в магнетронном разряде.
 - 3.3. Испарение микрочастицы в потоке буферного газа.

4. Процессы в буферном газе с участием металлических наноструктур (1344).
 - 4.1. Распространение потока газа через фрактальную структуру.
 - 4.2. Сопротивление металлической наноструктуры.
 - 4.3. Сопротивление металлического проводника с активными молекулами на поверхности.
 5. Прикладное значение металлических наноструктур (1350).
 - 5.1. Нанокатализ.
 - 5.2. Полупроводниковые кондуктометрические наносенсоры.
 - 5.3. Сенсоры на основе металлических наноструктур.
 6. Заключение (1361).
- Список литературы (1362).

1. Введение

Исследования кластера — системы ограниченного числа атомов — проходят путь, характерный для любого физического объекта. Этот путь заключается в изучении природы и особенностей физического объекта на первой стадии исследований и далее в нахождении способов

Б.М. Смирнов. Объединённый институт высоких температур РАН, ул. Ижорская 13/19, 125412 Москва, Российская Федерация
E-mail: bmsmirnov@gmail.com

Статья поступила 17 ноября 2016 г.,
после доработки 11 февраля 2017 г.

использования отдельных свойств объекта для прикладных целей. После этого фундаментальные исследования объекта формируются вокруг соответствующих приложений.

Можно считать, что исследования кластера как физического объекта начались с 1980-х годов, когда экспериментально было показано существование магических чисел атомов в твёрдых кластерах [1]. Это вызвало особый интерес к кластерам и создало основу для детальных исследований, что проявилось также в разработке экспериментальных кластерных методик и создании компьютерных программ для численного моделирования свойств кластеров. Результаты этих исследований, относящиеся к свойствам кластеров и процессам с их участием, нашли отражение в ряде книг, посвящённых кластерам (см. например, [2–4]).

В данном обзоре мы рассматриваем металлические кластеры, ориентируясь на связанные с ними приложения. В первую очередь — это создание металлических плёнок на диэлектрической поверхности в результате прилипания к ней пучка металлических кластеров. Такие плёнки нанометровых размеров представляют собой новый материал, являющийся пористым аморфным металлом. Этот материал обладает специфическими свойствами, которые зависят от параметров кластерного пучка. В частности, его можно использовать как катализатор.

Наибольший интерес в этом отношении представляет так называемый нанокатализ, в котором в качестве катализатора используется подложка из полупроводника, обычно оксида определённого металла, а на её поверхности находятся связанные с ней малые металлические кластеры. Чаще всего система такого рода включает кластеры золота, содержащие 10–20 атомов и не взаимодействующие друг с другом. Прилипающая к кластеру реагирующая молекула вызывает переход кластера в возбуждённое конфигурационное состояние, так что химический процесс протекает с участием связанной молекулы. После завершения химического процесса кластер возвращается в основное конфигурационное состояние. При этом, в отличие от катализа в химии, в котором могут участвовать сложные химические соединения, а катализатор может обеспечить изменение канала реакции, при нанокатализе в простых системах происходит только изменение энергии активации химического процесса.

Одна из особенностей кластеров состоит в том, что они существуют только в виде пучков или в буферном газе, что предотвращает их слипание с образованием макроскопической системы. Если металлические кластеры жидкие, то их объединение приводит к образованию компактной системы — макроскопического металла. Если же кластеры твёрдые, то при их объединении образуются некоторые разрежённые структуры в зависимости от условий, при которых происходит процесс объединения. Элементами таких структур являются кластеры нанометровых размеров, так что сами структуры характеризуются большой удельной поверхностью. Поэтому они могут быть использованы в качестве фильтра или катализатора при протекании газового потока с реагирующими молекулами через разрежённую структуру.

Перспективным применением металлических наноструктур является использование их как основы для

сенсоров при детектировании активных молекул в буферном газе. Далее рассматриваются только так называемые кондуктометрические сенсоры, в которых концентрация активных молекул в буферном газе фиксируется по изменению электрического тока за счёт прилипания активных молекул к поверхности проводника, составляющего основу сенсора. Поскольку действие активной молекулы на проводник осуществляется только вблизи его поверхности, т.е. на расстояниях порядка атомных размеров, то используемые в сенсорах проводники характеризуются нанометровыми размерами.

За последние два-три десятка лет достигнут прогресс в развитии полупроводниковых сенсоров, характеризующихся рядом параметров, таких как чувствительность, т.е. минимальная измеряемая концентрация активных молекул, и селективность, т.е. возможность определения сорта активных молекул. Поэтому, учитывая преимущества полупроводниковых сенсоров, следует принять во внимание, что металлические и полупроводниковые сенсоры отличаются не только механизмами работы, но и областями их применения. Ниже мы рассмотрим указанный здесь круг вопросов более подробно.

2. Некоторые свойства металлических кластеров и наноструктур

2.1. Структуры металлических кластеров

Кластеры металлов, т.е. системы конечного числа связанных атомов металла, характеризуются сильным взаимодействием между атомами и относительно высокой энергией связи атомов, что приводит к образованию стабильных атомных структур как для основного, так и для возбуждённых конфигурационных состояний кластера. При этом переход между основной и возбуждённой конфигурациями определяет работу кластера как катализатора и представляет интерес в плане исследования каталитических свойств кластера. Именно с этой точки зрения будем рассматривать далее атомные структуры в кластерах.

Одно из важных свойств малого кластера состоит в существовании магических чисел атомов в кластере, соответствующих наиболее высокой стабильности кластера, что проявляется в оптимальных значениях ряда его параметров как функции от числа атомов. В частности, это относится к максимальным значениям энергии связи атомов в кластере, потенциалу ионизации кластера и энергии сродства кластера к электрону по сравнению со значениями этих параметров при числах атомов в кластере, на единицу больших или меньших магического числа. Хотя магические числа проявляются вплоть до размеров, соответствующих десяткам тысяч атомов в кластере, они существенны только для малых кластеров. При этом основной метод фиксации магических чисел состоит в масс-спектрометрическом анализе кластеров, образующихся в буферном газе и извлекаемых из него (см., например, [1, 5–10]). Тогда локальные максимумы интенсивности потока кластеров наблюдаются именно при магических числах атомов в кластере.

Первое магическое число металлических кластеров, которое отвечает наиболее стабильному конфигурационному состоянию атомов в кластере, равно 13, что соответствует икосаэдральной структуре кластера [11]. В частности, в случае золота это наблюдалось в экспери-

ментах [12–20]. Число 13 является магическим для кластеров с короткодействующим взаимодействием атомов [21], т.е. когда в кластере имеет место взаимодействие только между ближайшими соседями. При этом отметим, что золото является самым распространённым материалом для кластеров, история которых начинается с 1857 г. [22], когда Фарадей предложил метод получения золотых частиц близкого размера в коллоидальных растворах. Этот метод был усовершенствован далее Зигмонди [23] с учётом того факта, что при заданной кислотности раствора находящаяся в нём наночастица меняет знак заряда при определённом размере: вплоть до этого размера наночастицы притягивают к себе ионы металла в растворе и растут, тогда как при больших размерах они отталкивают от себя ионы металла, т.е. в конечном итоге раствор содержит наночастицы почти одинакового размера. Это свойство было использовано при изучении рассеяния света на малых частицах [24], а также при исследовании роста фрактальных агрегатов [25–29]. Коллоидные растворы, содержащие наночастицы золота близких размеров, находят разнообразные применения (см., например, [30–33]).

Удобно продемонстрировать конкуренцию различных структур для малых кластеров на примере золотых кластеров, причём они могут быть линейными, зигзагообразными, плоскими, а также трёхмерными [34]. Последние характерны для кластеров, содержащих десятки атомов золота, и включают икосаэдральную, а также ячеистую и трубчатую структуру [34–36]. Плоская структура является структурой основного состояния кластера, содержащего семь атомов, и конкурирует со структурой основного состояния кластера с числом атомов $n = 4–11$ [37]. При этом анализ энергетики структур заряженных кластеров золота может быть проведён экспериментально [38] путём измерения подвижности кластеров. В этом случае заряженные кластеры данного размера могут быть выделены масс-спектрометром и пропущены через дрейфовую камеру с гелием, где кластеры перемещаются под действием слабого электрического поля.

Поскольку атом гелия значительно меньше атома золота и тем более его кластера, то подвижность кластеров данной конфигурации может быть рассчитана на основании модели твёрдых сфер (см., например, [39]), в которой полагается, что кластер имеет жёсткую границу, т.е. потенциал взаимодействия атома гелия с кластером при энергии взаимодействия порядка тепловой энергии атома резко меняется в узкой области расстояний между сталкивающимися атомом гелия и клас-

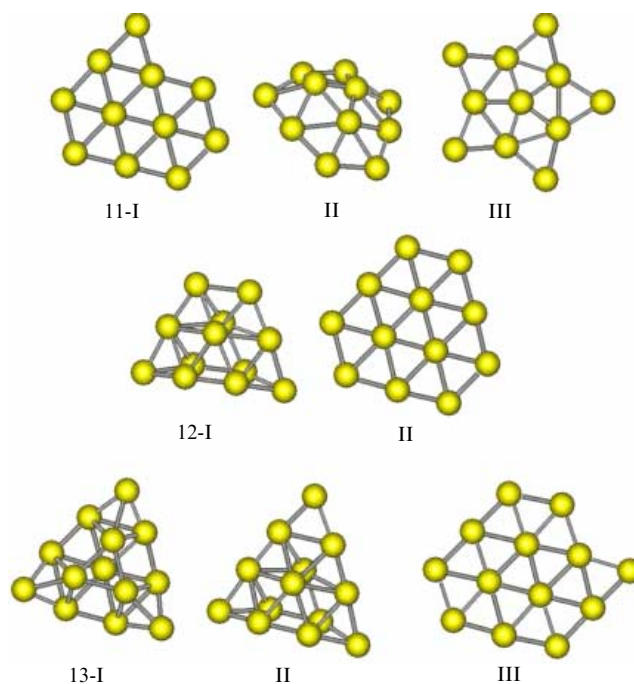


Рис. 1. Конфигурация нижних энергетических состояний отрицательно заряженных кластеров золота, состоящих из 11, 12 и 13 атомов [38]. Структуры справа отвечают более возбуждённым состояниям.

тером. Это позволяет определить подвижность кластера при заданной конфигурации атомов. При этом подвижности кластеров разной конфигурации различаются примерно на 10%, тогда как точность измерения подвижности составляет примерно 1%. Это даёт возможность надёжно разделить структуру кластеров для основной и нижних возбуждённых конфигураций кластера. В частности, для положительно заряженных кластеров золота Au_n^+ переход от плоской к трёхмерной конфигурации атомов для основного состояния кластера происходит при $n = 7$ [40], тогда как для отрицательно заряженных кластеров Au_n^- этот переход соответствует $n = 12$ [41].

На рисунке 1 приводится полученная таким способом энергетическая последовательность нижних конфигураций отрицательно заряженных кластеров золота, содержащих 11, 12 и 13 атомов [38], а на рис. 2 показаны возможные конфигурации плоских и трёхмерных структур атомов для кластера золота, содержащего 10 атомов [34–36, 42].

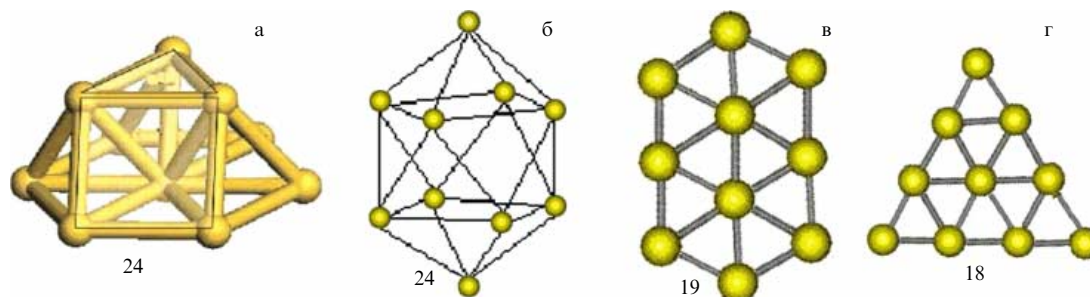


Рис. 2. Конфигурации атомов в отрицательно заряженном кластере золота, содержащем десять атомов [34–36, 42]. (а) Основание кластера, содержащее 7 атомов, имеет структуру плоскости {111}, (б) двойная структура кластера, состоящего из антипризм, (в, г) плоские структуры кластеров. Цифры указывают полное число связей между ближайшими соседями.

Отметим, что энергетические параметры диэлектрических кластеров с магическим числом атомов, которые соответствуют заполненным атомным оболочкам, существенно отличаются от параметров кластеров с другими числами атомов. Для металлических кластеров такая резкая зависимость энергетических параметров от числа атомов отсутствует. Более того, наряду с взаимодействием между атомными остатками, для металлических кластеров существенно взаимодействие между валентными электронами. В частности, для кластеров, состоящих из атомов с одним валентным электроном, важную роль играет спаривание между электронами с разным направлением спина. Это относится к щелочным металлам (медь, серебро, золото) и приводит к нечётно-чётным осцилляциям энергетических параметров кластеров с изменением числа атомов в них. Например, такие осцилляции имеют место для энергии сродства серебряных кластеров к электрону [43, 44]: при чётном числе атомов в кластере сродство к электрону ниже, чем при нечётном.

2.2. Переход системы атомов в металлическое состояние

Рассматривая металлические кластеры и состоящие из них структуры, необходимо сформулировать, чем они принципиально отличаются от других систем. Основное отличие металлов от диэлектриков состоит в высокой проводимости металлов. Такое разделение легко просматривается для макроскопических систем, поскольку проводимость различных материалов меняется в пределах от 10^9 до 10^{-22} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [45–47], т.е. включает 31 порядок величины. Для определения металлических свойств кластеров вместо проводимости материала должен быть использован другой параметр. Введём ионизационный потенциал кластера I , а также энергию сродства кластера к электрону EA , и на основе этих параметров введём корреляционную энергию Мотта–Хаббарда U как [48–52]

$$U = I - EA. \quad (2.1)$$

Для металлических кластеров корреляционная энергия Мотта–Хаббарда равна нулю. Тогда валентный электрон металлического кластера может свободно уйти за пределы действия его поля, а для кластера больших размеров электроны могут свободно перемещаться по поверхности кластера, что соответствует высокой проводимости объекта. Для атомов и состоящих из них кластеров малых размеров выполняется соотношение $U = I - EA > 0$, т.е. отдельные атомы, молекулы и кластеры малых размеров для любого элемента являются диэлектрическими системами, но при определённых размерах они могут стать металлическими. С энергетической точки зрения это соответствует малой энергии возбуждения электрона по сравнению с тепловой энергией. Далее на простом примере покажем переход к металлу для кластера [53].

Действительно, атомы обладают дискретным спектром, причём по мере перехода от атомов к кластеру уровни энергии уширяются и превращаются в энергетические полосы. При определённом числе атомов в кластере граница между верхними энергетическими полосами пропадает, и они превращаются в единую энерге-

тическую полосу, соответствующую электронно-возбуждённому состоянию кластера. Сам кластер становится металлической системой, как только полоса для основного состояния кластера объединяется с полосой, отвечающей его нижнему возбуждённому состоянию. Это происходит, когда энергии так называемых состояний НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) и ЛУМО (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) совпадают, т.е. энергия возбуждения для наиболее слабо связанного электрона равна нулю. Отметим, что для системы большого числа атомов энергия состояния НОМО соответствует энергии возбуждения электрона для нижнего возбуждённого состояния, а энергия состояния ЛУМО отвечает энергии сродства к электрону для этой системы атомов. Поскольку взаимодействие между возбуждёнными состояниями системы сильнее, чем при участии основного состояния этой системы, спектр возбуждения электрона становится непрерывным, и такое определение перехода в металлическое состояние [53] совпадает с общим принципом Мотта–Хаббарда.

Тем не менее в эксперименте удобнее исходить из принципа Мотта–Хаббарда, и мы продемонстрируем, как это реализуется в случае ртути [54]. В соответствии со структурой электронной оболочки атома малые кластеры характеризуются заполненной электронной s -полосой и свободной возбуждённой p -полосой, которые разделены щелью. Энергия щели, соответствующая минимальной энергии s – p -перехода, уменьшается по мере увеличения размера кластера, и при числе атомов, отвечающих перекрытию s - и p -полос, кластер становится металлической системой в соответствии с принципом Мотта–Хаббарда. В эксперименте сравнивается пороговая энергия фотоотщепления электрона от отрицательно заряженного кластера Hg_n^- с пороговой энергией возбуждения кластера Hg_n (n — число атомов в кластере). Аппроксимация зависимости этих величин от числа атомов в кластере в область кластеров больших размеров даёт значение числа атомов, при котором соответствующие кривые пересекаются и кластер становится металлической системой. В случае кластера ртути это пересечение имеет место при числе атомов [54]

$$n = 400 \pm 30. \quad (2.2)$$

Этот пример, представленный на рис. 3, показывает справедливость использования для кластеров принципа Мотта–Хаббарда, разработанного для макроскопической системы, и демонстрирует возможность экспериментального моделирования перехода в металлическое состояние.

Таким образом, металлический характер системы связанных атомов проявляется в высокой (металлической) проводимости материала, что выражается в малой энергии возбуждения валентных электронов. Это означает, что нижние возбуждённые состояния системы, которые не заняты электронами, отстоят от занятых электронами состояний на величину, не превышающую тепловой энергии.

2.3. Наноструктуры металлов

Простейшей фрактальной структурой является фрактальный агрегат, который образуется при объединении твёрдых кластеров. Это рыхлая структура, пример которой представлен на рис. 4. Обычно фрактальный

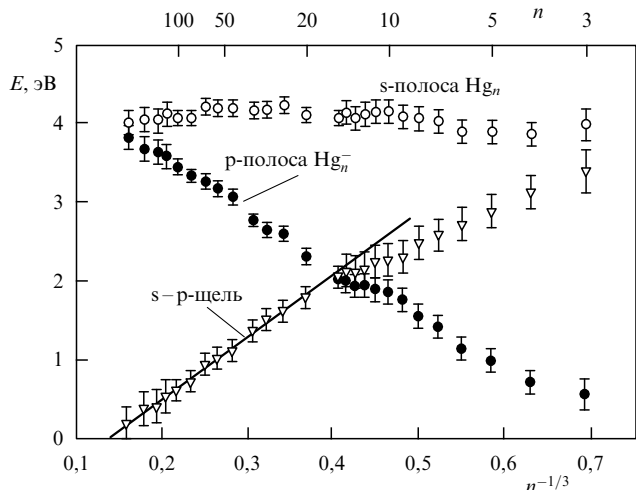


Рис. 3. Пороговые энергии фотопоглощения для нейтрального кластера Hg_n с переходом из s-полосы кластера и отрицательно заряженного кластера Hg_n^- с возбуждением p-полосы [53], а также разность этих энергий. Совпадение этих энергий, т.е. нулевая щель между s- и p-полосами, соответствует переходу в металлическое состояние.

агрегат моделируется как система, состоящая из одинаковых твёрдых сферических частиц, причём ближайшие соседи образуют химическую связь в зонах контакта [55–59]. Другими словами, наноструктура строится как система связанных мономеров. Фрактальные свойства системы [60, 61] характеризуют корреляцию в расположении мономеров и описываются фрактальной размерностью системы D , которая является параметром плотности такой системы. Если провести сферу радиуса R , в центре которой находится мономер рассматриваемой структуры радиуса a , то масса фрактальных агрегатов M_a , сосредоточенная внутри рассматриваемой сферы, равна

$$M_a = m_0 \left(\frac{R}{a} \right)^D, \tag{2.3}$$

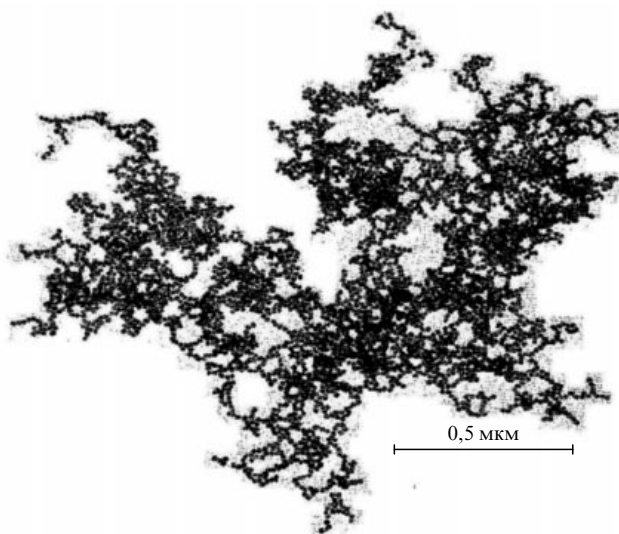


Рис. 4. Фрактальный агрегат серебра [25].

где m_0 — масса мономера, a — радиус мономера как элементарной сферической частицы. Отметим, что для компактного агрегата, целиком занятого частицами-мономерами, $D = 3$. (Поскольку стандартное обозначение фрактальной размерности D совпадает с обозначением коэффициента диффузии, далее будем обозначать фрактальную размерность как α .) Согласно формуле (2.3) получаем для числа элементарных частиц-мономеров n в составе фрактального агрегата выражение

$$n = \left(\frac{R}{a} \right)^\alpha, \tag{2.4}$$

где R — средний радиус фрактального агрегата.

Фрактальная размерность может быть определена при конкретном моделировании процесса роста фрактального агрегата. При этом заметим, что, поскольку фрактальный агрегат является беспорядочной системой, анализ агрегатов, собранных по одинаковому сценарию, может привести к разным фрактальным размерностям. Далее мы оценим точность определения фрактальной размерности на основе данных, использованных в [57, 62] и полученных при компьютерном моделировании фрактальных агрегатов [63–68]. Во всех использованных расчётах, основанных на компьютерном моделировании роста фрактальных агрегатов, вероятность образования связи для двух малых агрегатов при их контакте считается равной единице.

Приведём некоторые результаты статистического усреднения, основанные на расчётах [63–68]. В случае кинетического характера роста кластеров, т.е. когда соединяющиеся кластеры движутся друг относительно друга по прямолинейным траекториям, статистическое значение фрактальной размерности $\alpha = 1,93 \pm 0,06$, а при диффузионном характере движения, т.е. при броуновском движении кластеров в процессе их объединения, $\alpha = 1,77 \pm 0,03$. Это согласуется с величиной $\alpha = 1,77 \pm 0,10$ для фрактальных агрегатов серебра, образованных в растворе и высаженных далее на сетку для их анализа (см. рис. 4). Отметим, что в этом случае справедлива модель агрегации, ограниченная диффузией (DLA) [69], в которой рост фрактальных агрегатов происходит в результате объединения агрегатов меньших размеров, сближающихся за счёт диффузионного движения в газе.

В свою очередь, число атомов n в отдельном кластере радиуса a связано с радиусом Вигнера–Зейтца r_w соотношением [70, 71]

$$n = \left(\frac{a}{r_w} \right)^3. \tag{2.5}$$

Для определённости в последующих оценках возьмём радиус отдельного кластера a равным 5 нм, а радиус фрактального агрегата R примем равным 1 мкм, что отвечает типичным условиям. Таблица 1 содержит значения элементов фрактальной структуры для ряда металлов. Она включает радиус Вигнера–Зейтца [70, 71] для рассматриваемого металла, массу атома металла m , число атомов в кластере n согласно формуле (2.5), плотность ρ металла при комнатной температуре и массу индивидуального кластера m_0 , которая следует из формулы

$$m_0 = \frac{4\pi a^3 \rho}{3}. \tag{2.6}$$

Таблица 1. Параметры металлических фрактальных структур

Металл Параметр	Cr	Fe	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
r_w , нм	0,141	0,147	0,144	0,147	0,158	0,166	0,160	0,165
m , а.е.м.	52,0	55,8	58,7	63,6	106,4	107,9	195	197
ρ , г см ⁻³	7,15	7,87	8,90	8,96	12,0	10,5	21,5	19,3
n	0,141	0,147	0,144	0,147	0,158	0,166	0,160	0,165
m_0 , 10 ⁻¹⁸ г	3,8	3,6	4,1	4,1	5,6	4,9	9,9	9,1
M_a , 10 ⁻¹⁴ г	4,5	4,3	4,8	4,9	6,6	5,8	12	11
$\frac{dM}{\xi dS}$, мкг см ⁻²	4,8	5,2	5,9	6,0	8,0	7,0	14	13
ϵ , эВ	3,79	3,83	4,13	3,40	3,67	2,87	5,4	3,65
$\frac{dE}{\xi dS}$, мДж см ⁻²	34	35	40	31	27	18	38	23

Таблица 1 содержит также массу фрактального агрегата $M_a = m_0 n$.

Фрактальный агрегат является структурой микрометрового размера. Структуры большего размера состояются из фрактальных агрегатов. На рисунке 5 представлена фотография фрактальной нити. Эта наноструктура составлена из фрактальных агрегатов [72, 73] и вытянута в направлении электрического поля, под действием которого фрактальные агрегаты объединяются в результате взаимодействия наведённых полем дипольных моментов. Впервые фрактальные нити были синтезированы Лушниковым и др. [74] в процессе облучения металлической поверхности рубиновым лазером (длина волны $\lambda = 693,4$ нм). Плазменный факел возникал в области облучения, в которой происходило испарение атомов металла. Далее в результате цепи процессов образовывались фрактальные агрегаты [75], причём характер этих процессов изучен детально [56, 62–67, 69, 76, 77]. Если фрактальные агрегаты существуют в буферном газе достаточно долго, то они могут объединиться в аэрогель как изотропную фрактальную структуру или в другие фрактальные структуры [78, 57], поскольку сами фрактальные агрегаты больших размеров становятся нестабильными по отношению к последующему увеличению размера и, соответственно, к уменьшению плотности [78, 79]. В данном случае объединение фрактальных агрегатов происходит в результате взаимодействия ди-

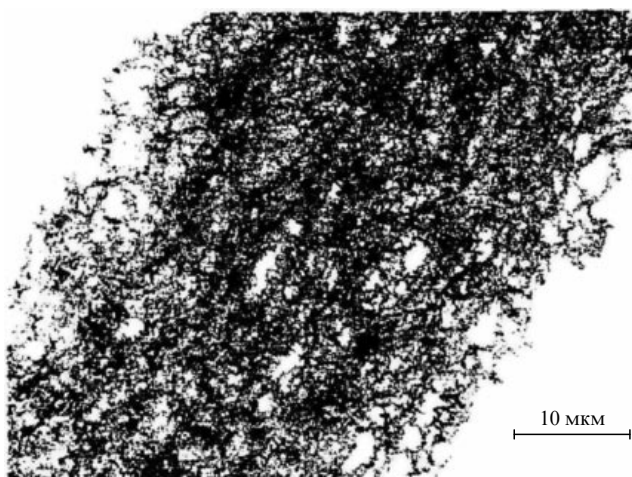


Рис. 5. Фрагмент фрактальной нити [74].

польных моментов, наведённых на них под действием электрического поля, что приводит к образованию протяжённых фрактальных структур — фрактальных нитей.

Отметим важное свойство металлов, связанное с их использованием в качестве катализатора [80–83]. Это свойство относится к металлам, атомы которых содержат незаполненные *s*- или *d*-электронные оболочки [81], и проявляется как в макроскопических металлах, так и в их кластерах. Принимая участие в каталитическом процессе, металлы захватывают реагирующую молекулу и одновременно происходит переход между *s*- и *d*-электронными полосами металла [84]. Если химический процесс протекает в газовой фазе, то удобно использовать в качестве катализатора металлические фрактальные нити как разрежённый металлический объект с развитой внутренней поверхностью. При этом реагирующие молекулы находятся в потоке буферного газа. Тем самым, анализируя процесс генерации фрактальных нитей металлов для каталитического процесса, мы рассмотрим далее металлы с незаполненными *s*- или *d*-электронными оболочками их атомов. Кроме того, далее мы рассмотрим характер распространения потока буферного газа через фрактальную структуру. Таким образом, целью данной работы является анализ процессов генерации фрактальных нитей и взаимодействия с ними потоков буферного газа.

Если поток газа пропускается через наноструктуру, то рассеяние молекул газа происходит на отдельных кластерах, входящих в состав наноструктуры. В этом случае удобно моделировать наноструктуру системой независимых кластеров, с которыми взаимодействуют молекулы газа. При этом удобно ввести параметр ξ , который характеризует заполнение пространства кластерами фрактальной структуры. Спроектируем фрактальную структуру на плоскость симметрии. В случае, если фрактальная структура находится в трубке, эта плоскость перпендикулярна оси трубки. Определим параметр заполнения как

$$\xi = \pi a^2 N_{cl} L, \quad (2.7)$$

где L — толщина слоя, заполненного фрактальной структурой, N_{cl} — плотность кластеров в структуре. Поскольку проекция отдельного кластера на плоскость равна πa^2 , то, рассматривая случай $\xi \ll 1$, имеем, что параметр заполнения пропорционален площади, занятой проекциями кластеров, из которых состоит данная структура. Далее мы поместим фрактальную структуру в трубку радиуса R , тогда параметр ξ представляет собой отношение суммы площадей проекций кластеров, входящих в фрактальную структуру, к площади поперечного сечения трубки. Отметим, что параметр ξ характеризует также прозрачность фрактальной структуры, если кластеры являются поглощающими шарами радиуса a . На основе параметра заполнения ξ определим также массу фрактальной структуры M , приходящейся на единицу площади сечения трубки S :

$$\frac{dM}{dS} = m_0 N_{cl} L = \frac{4a}{3} \rho \xi. \quad (2.8)$$

Определим минимальную энергию E , которая требуется для создания фрактальной структуры из металла, если первой стадией этого процесса является превращение металла в пар свободных атомов. Тогда для удале-

ния каждого атома из металла затрачивается энергия связи атома в металле ε , так что минимальная удельная энергия, необходимая для создания фрактальной структуры, равна

$$\frac{dE}{dS} = \frac{\varepsilon}{m_0} \frac{dM}{dS} = \frac{4r_0\rho\varepsilon}{3m_0} \xi. \quad (2.9)$$

Значения удельной массы фрактальной структуры и удельной энергии, необходимой для создания фрактальной структуры, для ряда металлов содержатся в табл. 1.

2.4. Металлические нанонити в сверхтекучем гелии

Специфическая фрактальная структура может быть образована в результате введения атомов металла в сверхтекучий гелий. Такая структура состоит из металлических нанонитей, которые образуются в процессе конденсации и роста испарённого металла в сверхтекучем гелии [85–87]. Явление сверхтекучести наблюдается в гелии, ядра атомов которого являются изотопами ^4He , и проявляется в возможности протекать через узкие капилляры без вязкостного сопротивления. Такой гелий, с одной стороны, остаётся жидкостью при низких температурах и, с другой стороны, его атомы являются бозонами. При этих условиях явление сверхтекучести описывается в рамках двухжидкостной модели Ландау [88], где жидкий гелий разделяется на нормальную жидкость и бозе-конденсат. Возбуждение такой жидкости связано с рождением фононов и ротонов, причём комбинация этих возбуждений создаёт свойство сверхтекучести жидкого гелия при определённых скоростях потока. Это важное явление описано в деталях в соответствующих книгах [89–91].

Одним из свойств сверхтекучего гелия, представляющих интерес для рассматриваемых процессов, является захват любых примесных частиц вихрями жидкости [92, 93]. Это свойство относится также к атомам металла, введённым в сверхтекучий гелий. Исследуя образование металлических нанонитей в сверхтекучем гелии, используем простую модель, которая не претендует на теоретическое обоснование протекающих при этом процессов, но позволяет объяснить их на основе разумных соображений [94, 95]. Суть этой модели состоит в том, что сверхтекучий гелий выталкивает за свои пределы примесные атомы и частицы. В результате испарённые атомы металла и образованные из них металлические нанокластеры оказываются запертыми внутри области, отделённой от основного объёма сверхтекучего гелия вихрем, причём вихрь удерживает металл в этой области относительно долго. При этом кинетика процессов превращения металлического пара в нанокластеры аналогична кинетике процесса конденсации атомного металлического пара в буферном газе (см., например, [96]): атомы объединяются в малые металлические кластеры-капли, и далее малые кластеры объединяются в кластеры больших размеров до тех пор, пока они не станут твёрдыми.

В отличие от кинетики роста кластеров в буферном газе, на этих стадиях конденсации металлического пара, в силу высокой теплопроводности жидкого гелия, переход кластеров в твёрдое состояние осуществляется на несколько меньших размерах кластера. Принципиальная разница в кинетике процесса роста структуры проявляется на следующей стадии, когда твёрдые кластеры объединяются в областях их контакта в некоторую

структуру. В буферном газе в результате объединения твёрдых кластеров образуются фрактальные агрегаты [72], т.е. структуры, в которых близлежащие кластеры произвольно ориентированы по отношению к выделенному направлению. В сверхтекучем гелии все кластеры удерживаются вихрем на одной линии, образуя на первой стадии роста цепочку нанокластеров.

Конечно, длина вихря ограничена, и его наблюдаемая длина оценивается как $d \sim 100$ нм. Тем самым вихрь, ограничивающий канал, где присутствуют металлические кластеры, создаёт анизотропию образуемой металлической структуры. В случае объединения кластеров в буферном газе на этой стадии образуется в среднем изотропная фрактальная структура — фрактальные агрегаты [72]. Достигая некоторой длины в процессе роста структуры внутри сверхтекучего гелия, вихрь отрывается от поверхности металла, и далее этот вихрь с находящейся внутри цепочкой металлических кластеров совершает диффузионное движение внутри сверхтекучего гелия. Если его траектория пересекается с траекторией другого вихря, содержащего цепочку металлических кластеров, то эти цепочки соединяются в области контакта, и дальнейший рост приводит к образованию фрактальных структур, элементом которых являются нанонити длиной порядка 100 нм и радиусом в несколько нанометров. Такую структуру можно прикрепить к стенкам или другим элементам неподвижной конструкции, так что после удаления гелия эта система стабильно существует внутри буферного газа или на определённой поверхности, как и другие рассмотренные выше фрактальные структуры.

В качестве примера на рис. 6 представлена полученная описанным способом металлическая наноструктура. Рассматриваемые металлические структуры могут быть использованы в качестве катализаторов [97–99], как и другие наноструктуры. В плане данного обзора эти

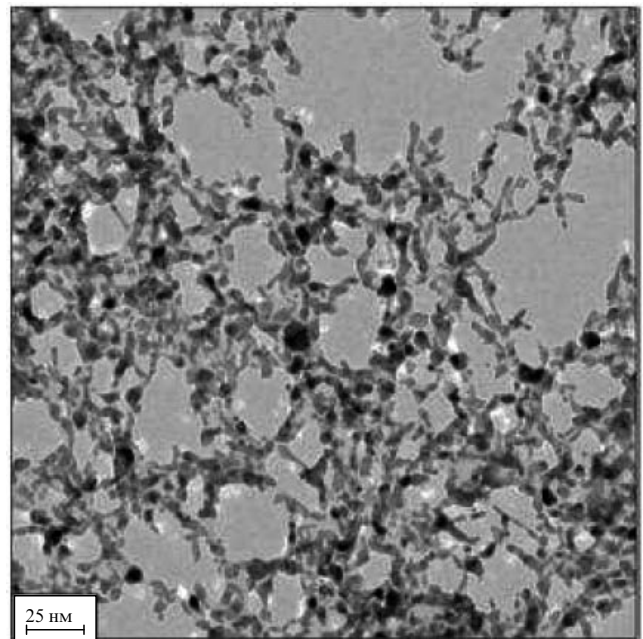


Рис. 6. Структура, полученная при лазерной абляции сплава Au–Cu в жидком гелии и высаженная на сетку, покрытую углеродом, после отжига при температуре 723 К [100].

наноструктуры представляют интерес как основа сенсоров.

3. Генерация интенсивных пучков металлических кластеров

3.1. Взаимодействие лазерного импульса с металлической поверхностью

Генераторы кластеров существуют уже более полувека (см. [101–103]). За это время разработаны различные методы и схемы генерации кластеров (см., например, [104]). Далее мы рассмотрим небольшую часть этих методов, позволяющих генерировать интенсивные пучки кластеров. Только в этом случае из твёрдых кластеров впоследствии образуются структуры, которые удобно использовать в качестве фильтра, катализатора или проводника для сенсора. При этом отметим, что во всех случаях на первой стадии процесса генерации металлических кластеров образуется металлический атомный пар, и затем в результате объединения атомов и прилипания их к кластерам атомный пар превращается в газ кластеров. На стадии, когда кластеры становятся твёрдыми, их объединение при соответствующих условиях может привести к образованию наноструктур: фрактальных агрегатов, аэрогелей и фрактальных нитей [105, 106].

Наиболее простой способ получения металлического пара из макроскопического металла состоит в облучении поверхности металла пучком мощного лазера, вызывающим его испарение. В облучаемой области формируется пучок испаряемых с поверхности атомов металла. В случае непрерывного лазера благодаря взаимодействию лазерного пучка с пучком испаряемых атомов на определённой стадии процесса происходит образование плазмы металла, которая далее поглощает излучение. Тогда энергия лазерного пучка передаётся плазме, и в конечном итоге происходит электрический пробой в плазме [107]. Поэтому для создания металлического пара используется импульсный лазерный источник. Подобным образом создание металлического пара может быть результатом облучения поверхности потоком плазмы.

Рассмотрим процесс поглощения электромагнитной волны металлической поверхностью, сопровождающийся нагреванием мишени. Анализ процесса поглоще-

ния электромагнитной волны металлической мишенью выполнен в книге [108], и далее будут использованы результаты этого анализа. Взаимодействие электромагнитной волны с металлической поверхностью характеризуется поверхностным импедансом металла ζ , который вводится как [108]

$$\zeta = \sqrt{\frac{\omega}{8\pi\Sigma}}, \quad (3.1)$$

где ω — частота электромагнитной волны, Σ — проводимость металла при данной температуре. Этот параметр характеризует взаимодействие электромагнитной волны с металлической поверхностью посредством валентных электронов. Далее полученная от волны энергия передаётся от валентных электронов атомным остаткам по тому же механизму, который определяет проводимость металла.

Будем аппроксимировать температурную зависимость проводимости металла как

$$\Sigma(T) = \Sigma_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^k, \quad (3.2)$$

где T — температура металла, $T_0 = 300$ К. Полученные на основании данных [109] параметры формулы (3.2) представлены в табл. 2. Для простоты будем считать, что электромагнитная волна падает перпендикулярно металлической поверхности. В этом случае вероятность поглощения поверхностью электромагнитной волны при нормальном падении даётся формулой [108]

$$P_{\text{abs}} = 1 - R = 4\zeta, \quad \zeta \ll 1, \quad (3.3)$$

где R — вероятность отражения электромагнитной волны от поверхности. Металлы с высокой проводимостью характеризуются малым значением параметра (3.1), т.е. $\zeta \ll 1$, и вероятность отражения электромагнитной волны близка к единице; при нарушении этого критерия вероятность поглощения электромагнитной волны равна единице. Поэтому удобно аппроксимировать вероятность поглощения электромагнитной волны следующим выражением:

$$P_{\text{abs}} = \frac{4\zeta}{1 + 4\zeta}, \quad (3.4)$$

Таблица 2. Теплофизические и энергетические параметры металлов при испарении поверхности с образованием свободных атомов металла

Параметр	Cr	Fe	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt
T_m , К	2180	1812	1728	1358	1828	1235	2041
T_b , К	2944	3023	3100	2835	3236	2435	4098
$N_{\text{sat}}(T = 2000 \text{ К}), 10^{14} \text{ см}^{-3}$	3,2	2,0	0,74	11	1,1	190	$4,0 \times 10^{-4}$
$D_m(T = 2000 \text{ К}, p = 1 \text{ атм}), \text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	41	38	37	35	28	28	26
$\rho_m, \text{г см}^{-3}$	6,3	6,98	7,81	8,02	10,38	9,32	19,77
$c_p, \text{Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$	0,450	0,449	0,445	0,384	0,244	0,235	0,133
$\kappa(T = 300 \text{ К}), \text{Вт см}^{-1} \text{ К}^{-1}$	0,937	0,802	0,907	4,01	0,718	4,29	0,716
$\kappa(T = 1200 \text{ К}), \text{Вт см}^{-1} \text{ К}^{-1}$	0,654	0,283	0,762	3,39	—	3,61	0,826
n	0,26	0,75	0,13	0,12	—	0,12	0,10
$\chi(T = 300 \text{ К}), \text{см}^2 \text{ с}^{-1}$	0,33	0,26	0,26	1,3	0,28	2,0	0,27
$Q(T = 2000 \text{ К}), \text{кДж см}^{-3}$	5,7	6,3	7,0	6,2	5,1	4,4	5,3
$\Sigma, 10^{16} \text{ с}^{-1}$	7,1	9,0	12	52	8,3	55	8,3
k	1,04	1,78	1,53	1,14	0,91	1,13	0,99
$\zeta(T = 2500 \text{ К})$	0,16	0,14	0,13	0,08	0,15	0,08	0,15
$T_{\text{tr}}, 10^3 \text{ К}, p = 1 \text{ атм}$	2,95	3,2	3,45	2,8	3,2	2,358	4,1

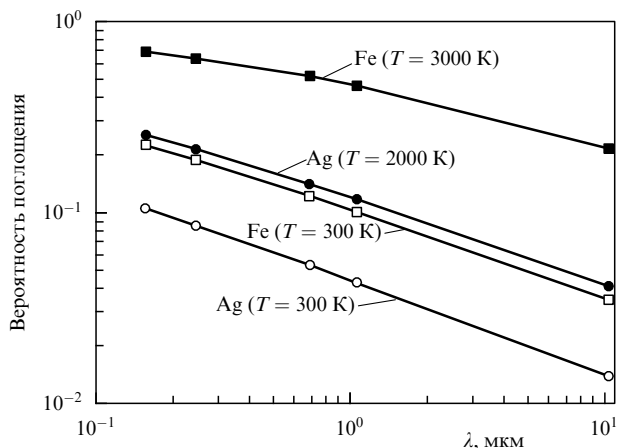


Рис. 7. Вероятность поглощения электромагнитной волны, направленной перпендикулярно к плоской металлической поверхности, при указанных температурах. Значки относятся к длинам волн эксимерного F_2 -лазера ($\lambda = 157$ нм), эксимерного KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм), рубинового лазера ($\lambda = 694$ нм), неодимового лазера ($\lambda = 1,064$ мкм), CO_2 -лазера ($\lambda = 10,6$ мкм).

поскольку $P_{abs} \leq 1$. На рисунке 7 представлена зависимость вероятности поглощения электромагнитной волны металлической поверхностью P_{abs} от длины волны. Как видно, при комнатной температуре вероятность поглощения мала. Однако имеется пороговое значение параметра (3.1) для поглощения электромагнитной волны, при превышении которого поглощение приводит к повышению температуры поверхности, что вызывает увеличение вероятности поглощения. В качестве примера на рис. 7 приводится зависимость вероятности поглощения массивными серебром и железом при разных температурах.

Введём глубину проникновения δ_p электромагнитной волны внутрь металла [108]:

$$\delta_p = \frac{\lambda \zeta}{4\pi}. \tag{3.5}$$

Отметим, что для электромагнитного излучения, генерируемого лазером в видимой и инфракрасной областях спектра, для рассматриваемых металлов $\zeta < 1$. Отсюда следует, что глубина проникновения меньше, чем длина волны, что приводит к малой глубине области вблизи поверхности металла, где электромагнитная волна взаимодействует с металлом. В таблице 3 содержатся значения параметра (3.1), а также глубины проникновения электромагнитной волны (3.5) внутрь металла.

Таблица 3. Параметры пучка атомов металла, образованного из поверхностной области, нагретой до температуры 5000 К при длительности лазерного импульса 10^{-9} с

Металл	Cr	Fe	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
Параметр								
ζ	0,14	0,34	0,21	0,06	0,10	0,10	0,12	0,065
δ_p , нм	12	29	18	4,9	8,9	8,9	10	5,5
P_{abs}	0,35	0,58	0,46	0,19	0,30	0,30	0,32	0,21
p_{sat} , атм	450	150	76	560	120	1900	14	250
N_{sat} , 10^{19} см $^{-3}$	17	12	13	15	15	41	2,1	37
N_m , 10^{22} см $^{-3}$	7,3	7,6	8,0	7,6	5,9	5,2	6,1	5,3
N_{sat}/N_m , 10^{-3}	2,3	1,6	1,6	2,0	2,6	7,9	0,3	7
J_{ev} , 10^7 Вт см $^{-2}$	1,4	1,0	1,1	1,0	0,9	1,9	0,034	0,004
J_{th} , 10^8 Вт см $^{-2}$	3,4	3,4	4,2	7,2	2,8	6,5	2,9	5,6
J_{ev}/J_{th}	0,04	0,03	0,03	0,014	0,03	0,03	0,001	0,0008

Поглощение электромагнитной волны металлом приводит к нагреванию поверхности, что и является причиной испарения атомов с поверхности. При этом для поверхности металла с высокой проводимостью тепловое равновесие в поглощающем слое устанавливается в результате столкновения валентных электронов с ионной решёткой за малые времена, порядка 10^{-14} с, так что поверхностный слой металла, ответственный за поглощение электромагнитной волны, можно характеризовать температурой T . Свяжем поток испаряемых атомов с температурой поверхности, считая, что испаряемые атомы уходят в плотный буферный газ, граничащий с металлом. При этом в силу теплового равновесия плотность атомов металла вблизи поверхности совпадает с плотностью атомов металла в насыщенном паре $N_{sat}(T)$ при температуре поверхности:

$$N_{sat}(T) \sim \exp\left(-\frac{\epsilon}{T}\right). \tag{3.6}$$

В таблице 1 приводятся значения энергии связи атомов в металле ϵ , а табл. 2 содержит значения температуры плавления T_m и температуры кипения T_b для рассматриваемых металлов. Кроме того, в табл. 2 представлены значения плотности атомов в насыщенном паре металла N_{sat} при температуре $T = 2000$ К.

При рассматриваемых условиях имеем следующее выражение для потока энергии J_{ev} , связанной с испарением атомов, удаляющихся от поверхности:

$$J_{ev} = \epsilon D_m \frac{\partial N_m}{\partial z}, \tag{3.7}$$

где D_m — коэффициент диффузии атомов металла в буферном газе (аргоне), $N_m(z)$ — плотность атомов металла на расстоянии z от поверхности. Таблица 2 содержит значения коэффициента диффузии D_m атомов металла в аргоне при давлении 1 атм и температуре 2000 К. Далее примем $\partial N_m / \partial z \approx N_{sat} / l$, где $l \approx 1$ мм — минимальный размер вихрей, образующихся вблизи горячей металлической поверхности. Величина l может быть оценена на основе теории конвективной неустойчивости жидкости или газа [110]. Соответственно поток энергии J_{ev} , затраченной на испарение атомов металла, даётся выражением

$$J_{ev} = \frac{\epsilon D_m N_{sat}(T)}{l}, \tag{3.8}$$

а его температурная зависимость для рассматриваемых металлов представлена на рис. 8а.

Сначала рассмотрим режим поглощения металлом электромагнитной волны относительно длинного лазерного импульса, ориентируясь для определённости на длительность импульса $\tau = 1$ мкс. В этом режиме основные потери энергии металлической поверхностью, нагретой в результате поглощения, связаны с переносом тепла внутрь металла за счёт теплопроводности; значения коэффициентов теплопроводности металлов, приведённые в табл. 2, взяты из [109] и относятся к температурам 300 и 1200 К. Температурную зависимость для коэффициентов теплопроводности металлов $\kappa(T)$ удобно представить в виде

$$\kappa(T) = \kappa_0 \left(\frac{300}{T}\right)^n. \tag{3.9}$$

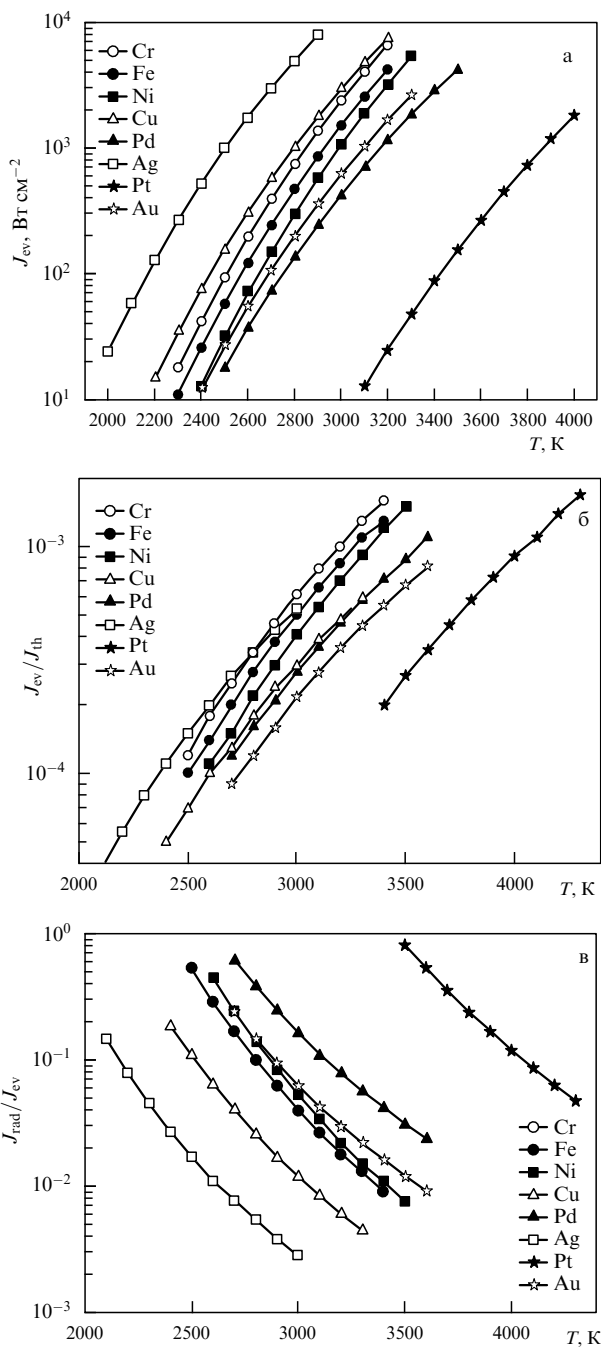


Рис. 8. Взаимодействие потока лазерного излучения с металлической поверхностью. (а) Поток энергии, затрачиваемой на испарение атомов с плоской металлической поверхности (J_{ev}) при указанной температуре T . (б) Эффективность испарения атомов с поверхности металла как отношение потоков энергии, связанных с испарением (J_{ev}) и переносом тепла (J_{th}) в результате теплопроводности в массивном металле. (в) Отношение излучательного потока энергии с нагретой металлической поверхности J_{rad} к потоку энергии J_{ev} , затрачиваемой на испарение атомов с поверхности.

Значения параметра n , полученные на основе данных [109], представлены в табл. 2.

Выразим коэффициент температуропроводности χ как

$$\chi(T) = \frac{\kappa(T)}{c_p \rho} \tag{3.10}$$

Здесь c_p — теплоёмкость металла при постоянном давлении, ρ — плотность металла.

Значения коэффициента температуропроводности металлов χ , полученные на основе формулы (3.10), приведены в табл. 2 и использованы для оценок. Средний квадрат расстояния $(\Delta x)^2$, на которое тепло распространяется за время t в направлении, перпендикулярном к поверхности, составляет

$$(\Delta x)^2 = 2\chi(T)t. \tag{3.11}$$

Отметим, что при рассматриваемых условиях тепло распространяется только перпендикулярно к поверхности, поскольку радиус облучаемой области ρ_0 значительно превышает расстояние, на которое распространяется тепло в продольном направлении. Тем самым имеем для потока энергии J_{th} , расходуемого на нагревание металла,

$$J_{th} = \frac{Q\Delta x}{\tau} = \frac{Q\sqrt{2\chi(T)}}{\sqrt{\tau}}, \tag{3.12}$$

где τ — длительность импульса. Определим удельную энергию Q , требуемую для нагревания единицы объёма металлической мишени на величину ΔT при рассматриваемых условиях, когда конечная температура металла значительно превышает комнатную температуру, т.е. $\Delta T \approx T$. Имеем

$$Q = c_p \rho \Delta T. \tag{3.13}$$

Таблица 2 содержит значения величины Q при нагревании металла на температуру $\Delta T = 2000$ К. Поскольку используются параметры металлов при комнатной температуре, к приведённым в табл. 2 результатам следует относиться как к оценкам.

Определим эффективность процесса испарения атомов с поверхности металла как отношение потока энергии J_{ev} , необходимой для испарения атомов, к потоку энергии J_{th} , затрачиваемой на нагревание металла:

$$\delta = \frac{J_{ev}}{J_{th}} = \frac{J_{ev}\sqrt{2\chi(T)}}{Q\sqrt{\tau}}. \tag{3.14}$$

На рисунке 8б представлена температурная зависимость эффективности испарения атомов J_{ev}/J_{th} с поверхности рассматриваемых металлов при длительности импульса $\tau = 1$ мкс. Видно, что эффективность образования металлических кластеров и далее наноструктур путём нагревания поверхности довольно низкая. Но поскольку масса металла в наноструктуре невелика, режим с использованием лазерных и плазменных источников средней мощности может применяться для создания фрактальных металлических наноструктур.

Так как металлическая поверхность сильно нагревается в результате поглощения электромагнитной волны, определённый вклад в энергетический баланс поверхности может дать излучение поверхности. Сравним поток энергии J_{ev} , затрачиваемой на испарение атомов, с потоком энергии J_{rad} , связанным с излучением поверхности:

$$J_{rad} = a(T)4\pi r^2\sigma T^4, \tag{3.15}$$

где σ — постоянная Стефана–Больцмана, $a(T)$ — усреднённый по частотам коэффициент серости металли-

ческой поверхности. При этом в соответствии с определением коэффициент серости металлической поверхности $a(\omega, T)$ при заданной частоте (ω) даётся формулой [108]

$$a(\omega) = \zeta \left[2 \ln \left(\frac{1}{\zeta} \right) - \ln 2 - \frac{\pi}{2} + 1 \right], \quad \zeta = \sqrt{\frac{\omega}{8\pi\Sigma}} < 1. \quad (3.16)$$

Учитывая слабую зависимость коэффициента серости от частоты, воспользуемся законом смещения Вина [111], согласно которому длина волны чёрного излучения λ , при которой поток излучения как функция частоты имеет максимум, связана с температурой излучения T соотношением $\lambda = 0,29/T$, где температура излучения выражена в кельвинах, длина волны — в сантиметрах. В формуле (3.16) заменим частоту температурой излучения в соответствии с законом Вина. Полученные значения коэффициента серости для рассматриваемых металлов, представленные в табл. 2, подтверждают малость параметра $\alpha = \zeta^2$ в формуле (3.16). Рисунок 8в содержит отношение потоков энергии $J_{\text{rad}}/J_{\text{ev}}$, которые определяются формулами (3.8) и (3.15). Видно, что излучение горячей металлической поверхности даёт меньший вклад в энергетический баланс поверхности, чем это следует из испарения атомов.

Таким образом, проведённый анализ показывает низкую эффективность испарения атомов с поверхности металла под действием лазерного пучка в рассматриваемом режиме с длительностью импульса порядка 1 мкс. Этот процесс имеет пороговый характер, ибо для его осуществления необходимо нагреть приповерхностную область до определённой температуры. Основные потери поглощаемой мощности связаны с нагреванием металла, так что эффективность испарения тем выше, чем короче лазерный импульс. Отметим, что температура поверхности растёт со временем при постоянной плотности лазерного потока, поскольку поток тепла на больших расстояниях за счёт теплопроводности металла уменьшается со временем. Выше при модельном рассмотрении энергетических процессов мы считали температуру поверхности в процессе её облучения лазерным пучком не зависящей от времени. Описанный режим взаимодействия лазерного излучения с металлической поверхностью относится к потокам лазерной энергии $J \sim (10^6 - 10^7)$ Вт см⁻² и длительностям импульса $\tau \sim 1$ мкс. Такой режим соответствует режиму, использованному в работе [74], где были получены фрактальные нити, а также в работах [112, 113], в которых из испарённого металла образуются фрактальные структуры типа аэрогеля.

Рассмотрим другой режим облучения металлической поверхности лазерным излучением с более высокой интенсивностью и меньшей длительностью импульса. Тогда мощность поглощаемого лазерного излучения компенсируется мощностью, затрачиваемой на испарение металлических атомов и формирование пучка атомов [114, 115]. Характер формирования пучка атомов при резком нагревании поверхности лазерным лучом анализируется в [107, 116–118]. Как и в описанном выше (первом) режиме, начальной стадией этого процесса является образование свободных атомов на поверхности металла. Однако в предыдущем случае плотность испаряемых атомов невелика, и каждый из этих атомов

проникает в буферный газ независимо от других и распространяется в нём в результате диффузии. В рассматриваемом (втором) режиме давление пара $p_{\text{sat}}(T)$ достаточно велико, оно значительно превышает давление буферного газа p в соответствии с критерием

$$p \ll p_{\text{sat}}. \quad (3.17)$$

При втором режиме испаряющиеся атомы металла образуют пучок, который "пробивает" буферный газ и распространяется в глубь него. В соответствии с характером этого процесса [107, 116–118] металлический пар на поверхности металла создаёт давление $p_{\text{sat}}(T)$ и характеризуется вблизи поверхности полумаксвелловской функцией распределения атомов по скоростям с температурой T поверхности. Другими словами, в окрестности поверхности функция распределения атомов по скоростям составляет часть максвелловской функции распределения, в которой атомы удаляются от поверхности. По мере удаления от поверхности за несколько столкновений между атомами их движение формируется в пучок. Тогда функция распределения атомов по скоростям является максвелловской, соответствующей температуре пучка T_b , а сам пучок распространяется со скоростью звука c_s . Эти параметры пучка могут быть связаны с начальными параметрами распределения атомов металла на основании законов сохранения потоков частиц и их энергии на поверхности металла и в пучке вблизи поверхности. Для средней энергии одного атома на поверхности металла и в пучке имеем:

$$\frac{3}{2} T = \frac{1}{2} m c_s^2 + \frac{3}{2} T_b. \quad (3.18)$$

Здесь m — масса атома, а скорость звука в пучке атомного газа $c_s = (\gamma T/m)^{1/2} = 5T/3m$, где для атомного газа параметр γ , который является отношением теплоёмкостей при постоянном давлении и объёме, составляет 5/3. Отсюда получаем соотношение между температурой атомов в пучке и в потоке атомов металла на поверхности металла:

$$T_b = \frac{9}{14} T = 0,64T. \quad (3.19)$$

Поток атомов металла сохраняется в потоке газа на поверхности металла и в пучке атомов за её пределами, где он равен $c_s N_b$. Поскольку средняя направленная скорость атомов для полумаксвелловского распределения атомов по скоростям перед отверстием равна $(2T/\pi m)^{1/2}$, получаем в рамках рассматриваемой модели для атомного газа из равенства потоков атомов на поверхности металла и за её пределами:

$$N_b = \sqrt{\frac{6T}{5\pi T_b}} N = \sqrt{\frac{28}{15\pi}} N = 0,77N, \quad (3.20)$$

где N — плотность атомов на поверхности металла, N_b — плотность атомов металла в пучке недалеко от поверхности металла.

В обоих рассмотренных выше режимах энергия лазерного пучка тратится в основном на нагревание металлического образца, причём тепло распространяется внутрь мишени за счёт теплопроводности металла. Отметим, что для исследуемых металлов переход к пучковому механизму увеличивает поток атомов с металличе-

ской поверхности примерно на два порядка величины. В соответствии с формулой (3.12) с увеличением длительности импульса поток энергии, связанный с теплопроводностью металла, уменьшается. Поэтому, казалось бы, длинные импульсы являются более привлекательными. Однако если учесть, что удельная энергия импульса ограничена, то при заданном её значении удобнее использовать короткие импульсы, сильно нагревая при этом металлическую поверхность и тем самым увеличивая поток испаряемых атомов. В частности, в табл. 3 представлены параметры взаимодействия лазерного импульса с металлической поверхностью, если лазерный пучок создаётся неодимовым лазером с длиной волны 1,06 мкм при длительности импульса 1 нс и приводит к разогреванию поверхности до температуры 5000 К. Поскольку параметры металла при такой температуре получены экстраполяцией из области более низких температур, к этим данным следует относиться как к оценкам. Тем не менее результаты табл. 3 дают представление о характере формирования пучка испаряемых атомов и его параметрах.

Будем считать температуру металлической поверхности, нагреваемой под действием лазерного пучка, равной 5000 К. При этой температуре и типичных лабораторных давлениях буферного газа давление насыщенного пара металла на поверхности p_{sat} удовлетворяет критерию (3.17), т.е. в данном случае реализуется второй режим испарения атомов с металлической поверхности, когда вблизи поверхности формируется пучок атомов. При рассматриваемых условиях заметная часть энергии лазерного импульса поглощается и расходуется на нагревание металлической мишени. При этом глубина проникновения электромагнитной волны внутрь металла порядка 10 нм, т.е. значительно меньше длины волны. Кроме того, в пар переходит малая часть расплавленного металла поверхностного слоя $N_{\text{sat}}/N_{\text{m}}$ (N_{sat} — плотность атомов металла в насыщенном паре, N_{m} — плотность атомов металла в поверхностном слое), т.е. основная часть атомов металла в поверхностном слое остаётся в связанном состоянии. Эффективность образования свободных атомов металла при температуре поверхности 5000 К, за исключением случаев платины и золота, составляет порядка одного процента.

Пучковый режим испарения атомов металла с поверхности справедлив для коротких, но интенсивных импульсов лазерного излучения. Оценим минимальную длительность импульса τ , требуя, чтобы за время импульса не успела сформироваться тепловая волна, которая вызывает перенос тепла в результате теплопроводности. Согласно формуле (3.11) имеем

$$\tau \sim \frac{\delta_p^2}{\chi}. \quad (3.21)$$

Поскольку $\delta_p \sim 10$ нм, $\chi \sim 1$ см² с⁻¹, получаем для минимальной длительности импульса $\tau \sim 1$ пс. Если температура поверхности достигает 5000 К, то характерное значение потока энергии составляет порядка 0,1 Дж см⁻².

В таблице 4 содержатся значения температуры T_{tr} , при которой происходит переход между двумя режимами испарения атомов металла с поверхности при давлении буферного газа 1 атм, т.е. $p_{\text{sat}}(T_{\text{tr}}) = 1$ атм. В зависимости от степени нагревания поверхности возможны оба режима испарения. Как видно, более высо-

Таблица 4. Переходные температуры для пучкового режима испарения атомов металла при возбуждении поверхности лазерным импульсом

Металл	Cr	Fe	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
$T_{\text{tr}}, 10^3 \text{ К}, p=1 \text{ атм}$	2,95	3,2	3,45	2,8	3,2	2,358	4,1	3,0
$T_{\text{max}}, 10^4 \text{ К}$	1,6	1,8	1,5	2,4	1,7	1,8	2,1	1,8

кая эффективность образования атомов металла при их испарении с поверхности под действием лазерного импульса реализуется в пучковом режиме. На первой стадии этого режима вблизи поверхности образуется плотный газ, который далее превращается в пучок атомов металла. При этом сохраняется связь между основной частью атомов поверхности. Последнее отвечает критерию

$$N_{\text{m}} \geq N_{\text{sat}}(T), \quad (3.22)$$

где N_{m} — плотность связанных атомов на поверхности, $N_{\text{sat}}(T)$ — плотность атомов в насыщенном паре металла при температуре T . В этом случае вблизи поверхности устанавливается равновесие между связанными и свободными атомами, и далее из свободных атомов формируется пучок атомов металла. Поэтому пучковый режим образования атомов металла реализуется при температурах

$$T \ll T_{\text{max}}, \quad (3.23)$$

в соответствии с критерием (3.22), причём при температуре T_{max} атомы поверхности образуют плотный газ, т.е. $N_{\text{sat}}(T_{\text{max}}) = N_{\text{m}}$. Значения параметра T_{max} для рассматриваемых металлов приведены в табл. 4. Как видно, существует широкая область температур, при которых реализуется пучковый механизм испарения атомов металла под действием лазерного импульса. Отметим, что длительность импульса для обоих режимов испарения атомов считается малой, $\tau \ll 1$ мкс [107], так что лазерный пробой испаряемого пара не успевает произойти.

Таким образом, для генерации пучка атомов металла путём облучения поверхности лазерным импульсом удобно использовать импульсы длительностью порядка 1 нс при плотности потока излучения $10^8 - 10^9$ Вт см⁻². В этом случае эффективность использования энергии лазерного излучения для испарения атомов может достигать нескольких процентов. Отметим, что современная промышленность выпускает лазеры с подходящей удельной мощностью. В частности, неодимовый лазер STA-01-8 фирмы Standa (Литва) [119] с длиной волны 1,06 мкм характеризуется длительностью импульса 0,5 нс, энергией излучения для отдельного импульса 0,2 мДж и частотой повторения импульсов 1 кГц.

Лазер STA-01-8 использовался в работах [97–99] для генерации нанометровых металлических нитей в сверхтекучем гелии, удельная энергия импульса при небольшой фокусировке составляла 1 Дж см⁻². Как следует из данных табл. 3, в этом случае металлическая поверхность нагревается до температуры примерно 6000 К. Характерное расстояние, на которое распространяется тепловой сигнал за время импульса, в соответствии с формулой (3.11) составляет порядка 0,2 мкм. Глубина проник-

новения лазерного импульса зависит от сорта металла и согласно формуле (3.5) является величиной того же порядка. Это свидетельствует о высокой эффективности процесса при облучении мишени неодимовым лазером.

Сигнал неодимового лазера может быть существенно укорочен. Так, лазер фирмы Passat (Канада) [120] позволяет получить импульсы длительностью 8 пс, с энергией отдельного импульса 0,55 мДж и частотой повторения 400 Гц. При небольшой фокусировке этот лазер также обеспечивает удельную мощность, необходимую для пучкового испарения с металлической поверхности.

Подводя итоги проведённого анализа, отметим, что имеются различные режимы генерации атомов металла при облучении металлической поверхности. Длительность импульса превышает пикосекунды, — время, за которое устанавливается равновесие между электромагнитной волной и электронами поверхности, так что функция распределения электронов характеризуется температурой, зависящей от мощности излучения. Если температура электронов поверхности меньше T_{tr} (см. табл. 4), то плотность атомов металла вблизи поверхности ниже плотности атомов буферного газа. В этом режиме испарения атомы металла удаляются от поверхности в результате диффузии в буферном газе. Если использовать мощность излучения, при которой температура поверхности превышает T_{tr} , то атомы металла удаляются от поверхности в виде пучка. Наконец, при высокой температуре поверхности испаряемый пучок атомов металла содержит электроны и ионы, и поток излучения, направленный на поверхность металла, может до неё не дойти и поглотиться в пучке.

3.2. Генерация металлических кластеров в магнетронном разряде

В наиболее широко распространённом методе генерации металлических кластеров используется магнетронный разряд. Первоначально [121] магнетронный разряд, по сути дела, представлял собой тлеющий разряд, в котором наряду с электрическим полем существует магнитное поле, и если напряжённость магнитного поля достаточно велика, то электроны замагничены, что изменяет параметры разряда по сравнению тлеющим. Впоследствии эта схема была модифицирована [122–125] путём использования соответствующей конфигурации магнитного поля (рис. 9 [126, 127]), представляющей собой ловушку для электронов. Тогда, в отличие от процессов на катоде тлеющего разряда, ионизация в магнетронном разряде осуществляется в результате соударения ионов с поверхностью катода, но для этого они должны получить от электрического поля энергию в сотни электрон-вольт. Столкновение ионов такой энергии с поверхностью сопровождается выбиванием атомов с поверхности. Тем самым эрозия катода под действием ионов магнетронного разряда является вторичным процессом, который не определяет ионизационного равновесия. Но именно характер ионизационного равновесия в магнетронном разряде делает его эффективным генератором металлических атомов.

Прикатодная область магнетронного разряда представляет собой промежуток между ловушкой для электронов и катодом. Заряд в этой области связан с ионами, бомбардирующими катод, и вторичными электронами, уходящими с катода. Поскольку полный электрический ток на катод в силу ионизационного равновесия практи-

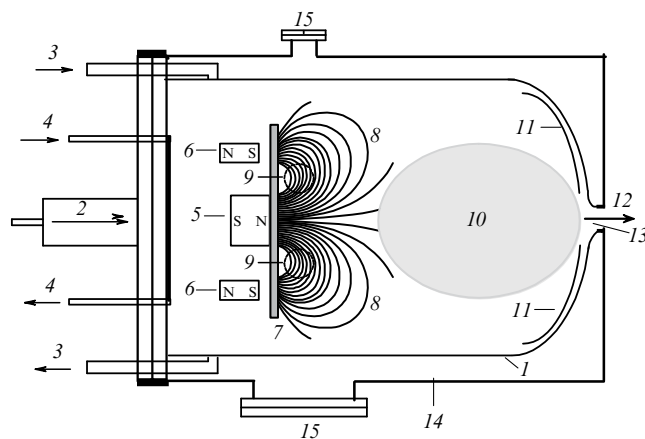


Рис. 9. Схема магнетронного генератора кластеров [126, 127]. 1 — агрегационная камера, 2 — поток буферного газа, 3 — охлаждение камеры жидким азотом, 4 — водяное охлаждение магнетрона. Два цилиндрических магнита (5, 6) создают магнитное поле над катодом (7) с максимумом напряжённости поля в области между магнитами. Электроны захвачены магнитным полем и находятся в области максимальной напряжённости поля, на ионы это поле практически не действует. Ионы бомбардируют катод и создают вторичные электроны, которые частично доходят до катода и ионизируют буферный газ за пределами катодного слоя. 8 — магнитные силовые линии, 9 — кольцо захваченных электронов (трек), 10 — вторичная плазма, 11 — электрод вторичной плазмы, 12 — поток буферного газа с кластерами, 13 — выходное сопло, 14 — вакуумная оболочка, 15 — откачка.

чески равен нулю, а скорость ионов мала по сравнению со скоростью электронов, заряд в катодной области определяется ионами. В конечном итоге избыточный заряд в катодной области создаёт электрическое поле, которое компенсирует внешнее поле. Толщину катодного слоя l можно определить из закона "трёх вторых" Чайлда – Ленгмюра [128, 129], связывающего плотность тока насыщения i , электрический потенциал катодного промежутка U и его толщину l в соответствии с формулой

$$i = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{2m_i}} \frac{U^{3/2}}{l^2}, \quad (3.24)$$

где m_i — масса иона. Для характерных значений плотности тока $i \sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ в магнетронном разряде и напряжения $U \sim 300 \text{ В}$ толщина катодного слоя $l \sim 0,2 \text{ мм}$ в случае, если буферным газом является аргон. Это соответствует высокой напряжённости электрического поля в катодной области, составляющей порядка 10^4 В см^{-1} .

Отсюда возникает ещё одно важное требование, предъявляемое к магнетронному разряду как генератору атомов металла. Необходимо, чтобы ион достигал катода с энергией eU , так как в этом случае ион забирает энергию от электрического поля катодного промежутка, не сталкиваясь по пути с атомами буферного газа. Поэтому плотность атомов буферного газа ограничена, что управляется критерием

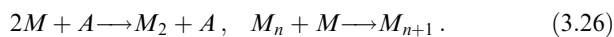
$$N\sigma l \ll 1, \quad (3.25)$$

где σ — диффузионное сечение рассеяния иона на атоме, l — толщина катодного слоя. В частности, возьмём в качестве буферного газа аргон; имеем, что рассеяние

происходит в результате резонансной перезарядки атомных ионов аргона на его атомах, и сечение этого процесса составляет $\sigma_{\text{res}} = 3,9 \times 10^{-15} \text{ см}^2$ при энергии столкновения 100 эВ [130]. Поскольку диффузионное сечение рассеяния иона на атоме σ^* связано в данном случае с сечением резонансной перезарядки соотношением $\sigma^* = 2\sigma_{\text{res}}$ [131], получаем на основании критерия (3.25) $N \ll 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Как видно, магнетронный разряд реализуется при низких давлениях буферного газа.

Метод использования магнетронного разряда для генерации металлических кластеров был разработан и развит Х. Хаберландом с сотрудниками [132–138]. На рисунке 9 представлена типичная схема камеры, в которой магнетронный разряд является генератором металлических кластеров. При бомбардировке катода ионами возникает поток атомов металла в камере, через которую протекает буферный газ. В результате столкновений с атомами буферного газа атомы металла термализуются в буферном газе и далее объединяются в кластеры. Кластеры растут в процессе их переноса буферным газом и затем вместе с потоком буферного газа выводятся из агрегационной камеры. Типичный металлический кластер на выходе включает в себя десятки тысяч атомов.

Рассмотрим особенности процесса генерации кластеров в магнетронном разряде. Переход от свободных атомов металла в кластеры в магнетронной камере в процессе роста кластеров описывается следующей схемой [139–141]:



Здесь A — атом буферного газа, M — атом металла. Наиболее медленным в этой схеме является трёхчастичный процесс формирования двухатомной молекулы металла, которая впоследствии становится ядром конденсации при парных процессах прилипания атомов к кластеру и характеризует число кластеров к заданному моменту времени. Константа скорости трёхчастичного процесса в данной схеме оценивается как $K \sim 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$, далее мы используем следующую оценку для константы скорости: $K = 3 \times 10^{-33} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$ [127]. Оценивая время преобразования металлического пара, находящегося в буферном газе, в газ кластеров, учтём, что парное прилипание атомов к кластерам происходит быстро по сравнению с трёхчастичным процессом образования новых центров конденсации.

Основываясь на экспериментальных данных и оценках [127, 142], примем следующие параметры магнетронной плазмы: плотность атомов буферного газа (аргона) $N = 4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$, причём относительная концентрация атомов металла в области их генерации составляет 1 %, т.е. типичная плотность атомов металла $N_m = 4 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$, а среднее число атомов в кластерах $n = 3 \times 10^3$. Это даёт для характерного времени формирования кластеров:

$$\tau_{\text{cl}} \sim \frac{1}{NN_mKn} \sim 1 \text{ с}. \quad (3.27)$$

Это время сравнимо с временем дрейфа атомов и кластеров металла через агрегационную камеру.

Сравним время τ_{cl} с временем ухода атомов на стенки агрегационной камеры. Типичное значение коэффициента диффузии атомов металла в аргоне при нормальных

условиях $D_m \sim 0,1 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, что соответствует коэффициенту диффузии при давлении в камере $D_m \sim 10^3 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Отсюда следует характерное время ухода атомов на стенки агрегационной камеры:

$$\tau_D \sim \frac{r^2}{2D} \sim 0,04 \text{ с}, \quad (3.28)$$

где $r = 5 \text{ см}$ — радиус агрегационной камеры. Отметим, что формула (3.27) даёт заниженное значение времени роста металлических кластеров, поскольку этот процесс начинается после термализации атомов металла, тогда как формула (3.28) приводит к завышенному значению времени ухода на стенки, поскольку атомы металла находятся вначале на разных расстояниях от поверхности агрегационной камеры.

Отсюда следует, что магнетронный генератор металлических кластеров требует низкого давления буферного газа, которое не превышает 10^{-4} атм . С другой стороны, при низких давлениях атомы металла после термализации уходят на стенки камеры, не успевая войти в состав кластеров. Это приводит к низкой эффективности превращения атомов металлического пара в кластеры. Эффективность может быть увеличена при переходе к импульсному режиму магнетронного разряда в соответствии с концепцией Р. Хипплера [143], согласно которой выгоднее вложить электрическую энергию непрерывного магнетронного разряда в течение короткого промежутка времени и после электрического импульса в несколько раз повысить давление в магнетронной камере за счёт импульсного введения газа в камеру. В результате скорость образования и роста кластеров увеличивается, как и время ухода атомов металла на стенки, что приводит к увеличению эффективности превращения металлического пара в газ кластеров. За время между соседними импульсами давление газа в камере возвращается к первоначальному из-за вытекания буферного газа с кластерами через отверстие. Эффективность использования атомов металлического пара при формировании кластеров в непрерывном магнетронном разряде составляет менее 1 %, тогда как в импульсном магнетронном разряде эта эффективность может быть увеличена до нескольких процентов.

Несмотря на невысокую эффективность преобразования металлического пара в газ кластеров в магнетронном разряде, этот метод наиболее часто используется при исследованиях с интенсивными кластерными пучками. Частично это связано с большой площадью катода, что позволяет иметь дело с высокими токами разряда и интенсивностями кластерного пучка. Однако главное преимущество метода связано с наличием промышленного производства оборудования для генераторов пучков металлических кластеров NC200 компанией Oxford Applied Research (Великобритания) [144], что позволяет получать пучки металлических кластеров, как говорится, "от розетки". По этой причине к настоящему времени большая часть исследований с интенсивными пучками металлических кластеров проведена с использованием магнетронного генератора.

3.3. Испарение микрочастицы в потоке буферного газа

Первой стадией образования наноструктур является получение плотного металлического пара. Далее пар превращается в нанокластеры, которые, перейдя в твёрдое состояние, объединяются во фрактальные струк-

туры. Как было показано в разделе 3.2, эффективность образования металлических кластеров невелика при использовании для этой цели массивного металла, поверхность которого возбуждается пучком плазмы или лазерным пучком, поскольку основная вложенная энергия тратится в этом случае на нагревание образца. Этого можно избежать, заменив массивный образец микрочастицей, что стало основой при проведении плазмохимических процессов [145–147]. Этот метод подходит для образования интенсивных пучков металлических кластеров [148, 149].

В работе [149] описан эффективный метод генерации фрактальных нитей, когда металлическая микрочастица подвешивается в потоке буферного газа и нагревается под действием внешнего источника плазмы или электромагнитных волн. При испарении этой частицы образуется металлический пар, который захватывается потоком буферного газа. В результате последующих процессов с участием атомов металла в буферном газе [150] образуются металлические кластеры, которые далее превращаются в фрактальные агрегаты, а те объединяются в фрактальные нити, если процесс роста происходит во внешнем электрическом поле.

Соответствующая последовательность процессов образования металлических наноструктур, в частности фрактальных нитей, представлена на рис. 10. В силу высокой плотности металлического пара в малой области пространства процессы роста фрактальных структур вплоть до образования фрактальных агрегатов протекают быстро и осуществляются в процессе пролёта в потоке буферного газа. Подобная последовательность образования металлических наноструктур реализуется под действием интенсивных импульсных потоков энергии в виде плазменного факела или лазерного пучка, как это проанализировано в разделе 3.2. Рассматриваемый режим взаимодействия потоков энергии и плоской металлической поверхности отвечает большим временам импульса по сравнению с временем установления равновесия между взаимодействующими потоком энергии и поверхностью. Кроме того, и длительность импульса велика по сравнению с временем переноса тепла в металле в области поглощения электромагнитной волны. Данная схема использована в первом эксперименте Лушниковой и др. [74] по генерации фрактальных металлических нитей.

Первой стадией цепи процессов, представленной на рис. 10, при генерации металлических наноструктур

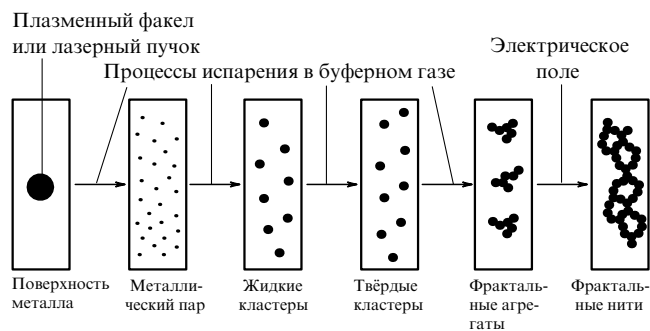


Рис. 10. Процессы образования фрактальной нити в результате облучения металлической поверхности лазерным пучком или плазменным факелом [151]. Последовательность процессов дана сверху, а промежуточные объекты показаны внизу [149].

является образование металлического пара в буферном газе. Атомы пара объединяются в кластеры — наночастицы, состоящие из связанных атомов металла. Далее твёрдые кластеры объединяются в фрактальные агрегаты — разрежённые металлические структуры, плотность которых падает по мере роста их размера, и при микрометровых размерах они становятся нестабильными. При последующем росте плотность структуры не зависит от её размера, но скорость роста структуры резко падает с увеличением размера. Последняя стадия цепи процессов (см. рис. 10) ведёт к образованию фрактальных нитей, если этот процесс протекает во внешнем электрическом поле. В отсутствие электрического поля образуется изотропная фрактальная структура. Несмотря на то что внешнее электрическое поле существенно ускоряет процесс роста, последняя стадия длится долго: согласно грубой оценке длительность первых стадий составляет доли секунды, тогда как образование фрактальных нитей измеряется в минутах.

Основное отличие рассматриваемого метода генерации фрактальных нитей [149] от описанных выше заключается в том, что металлическая частица "подвешивается" в потоке буферного газа и испарённые атомы металла захватываются этим потоком, так что процессы нуклеации с образованием металлических кластеров происходят в потоке газа. Поэтому все испарённые атомы в конечном итоге превращаются в твёрдые кластеры. В случае металлической поверхности испарённые атомы распространяются по всему объёму, занятому газом, поэтому определённая их часть прилипает к стенкам камеры, что является причиной уменьшения эффективности процесса генерации фрактальных нитей.

Процессы генерации металлических нанокластеров и наноструктур иллюстрируются схемой, представленной на рис. 11. В этой схеме металлическая микрочастица вбрасывается в поток буферного газа и повисает в конусообразной части камеры в точке, где вес частицы уравновешивается силой трения от потока газа, направленного вверх. Под действием внешнего источника энергии, в качестве которого может быть использован высокочастотный разряд или лазерный луч, происходит испарение частицы. Далее в области с более низкой температурой образуются кластеры и, когда они становятся твёрдыми, их объединение приводит к образованию фрактальных агрегатов. Если последние находятся во внешнем электрическом поле, как это имеет место в данной схеме, то в конечном итоге они объединяются в фрактальные нити.

На рисунке 12 показано положение изотерм при обтекании микрочастицы, нагреваемой внешним источником, в соответствии со схемой, представленной на рис. 11. Хотя высокая температура на поверхности микрочастицы вызывает её испарение, в потоке аргона, проходящем около частицы, температура падает по мере удаления от поверхности частицы. Поэтому уже вблизи частицы устанавливается температура, при которой происходит процесс нуклеации, сопровождающийся выделением энергии. Тем не менее в силу высокой плотности металлического пара процесс превращения пара в газ кластеров заканчивается недалеко от микрочастицы. Далее малые металлические кластеры объединяются в результате процесса коагуляции, подобно жидким каплям. Этот процесс заканчивается в области потока, где кластеры становятся твёрдыми. Последую-

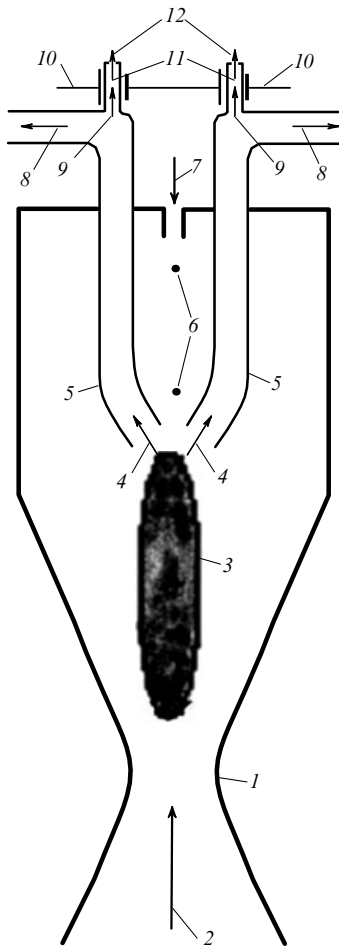


Рис. 11. Схема образования металлической наноструктуры из металлической микрочастицы, нагреваемой внешним источником энергии и находящейся в потоке аргона [149]. 1 — камера агрегации, 2 — поток аргона, 3 — область вложения энергии от внешнего источника, 4 — линии тока для атомов аргона с металлическим паром и кластерами, 5 — трубки для распространения потока аргона, 6 — падающие микрочастицы, 7 — отверстие для инъекции микрочастиц, 8 — поток газа к насосам, 9 — поток аргона с металлическими кластерами и агрегатами, 10 — электрическое поле, 11 — область роста фрактальных структур, 12 — поток избытка аргона.

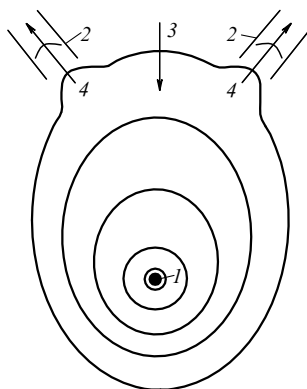


Рис. 12. Положение изотерм при протекании потока аргона около горячей металлической микрочастицы в плоскости потока [149]. 1 — микрочастица, 2 — трубки, 3 — инъекция частицы, 4 — поток аргона.

шее объединение твёрдых нанокластеров в фрактальные агрегаты и далее в фрактальные нити на рис. 12 не показано.

Таблица 5. Параметры процесса образования металлического пара и генерации наноструктур серебра путём испарения микрочастиц в потоке буферного газа и в магнетронном разряде

Параметр	Магнетронный метод	Испарение микрочастицы
Цена образования атомов, эВ	500	4
Вероятность превращения атомов	0,01	1
Время дрейфа, с	1	0,01
Время нуклеации, с	1	10^{-6}
N_m , см $^{-3}$	10^{13}	10^{17}
Размер области нуклеации, см	5	0,01
Интенсивность кластерного пучка, мкг с $^{-1}$	—	30

В таблице 5 проводится сравнение параметров процесса генерации металлических кластеров и содержащих их наноструктур при использовании магнетронного метода и метода испарения микрочастицы. При проведении сравнения мы ориентируемся на случай серебра. Энергетическая цена образования одного атома в магнетронном методе складывается из энергии иона в магнетронном разряде при бомбардировке катода и вероятности выбивания атома с поверхности катода, тогда как при испарении микрочастицы за счёт высокой температуры её поверхности эта величина немногим превышает энергию связи атома в металле. В методе испарения микрочастицы практически все атомы металла превращаются в кластеры в силу высокой плотности пара, тогда как в магнетронном методе основная часть атомов металла уходит на стенки камеры агрегации. Далее процессы нуклеации в методе испарения микрочастицы происходят в малой области и при более высокой плотности атомов металла N_m , чем в магнетронном методе. В результате образуются микроскопические количества металла в кластерах и наноструктурах.

4. Процессы в буферном газе с участием металлических наноструктур

4.1. Распространение потока газа через фрактальную структуру

Металлические наноструктуры представляют прикладной интерес в двух отношениях. Если они используются как катализатор или фильтр, то буферный газ с реагирующими или примесными молекулами протекает через эти структуры. Тогда первой стадией процесса является прилипание активных молекул к наноструктуре, что зависит от газодинамики прохождения потока газа через разрежённую структуру. Другое прилоение связано с использованием металлических наноструктуры в качестве проводника кондуктометрического сенсора, т.е. прибора, позволяющего измерить присутствие примесей в потоке газа на основе изменения электрического сопротивления металлической наноструктуры, которое связано с прилипанием к наноструктуре активных молекул. Далее мы проанализируем характер процессов для этих случаев.

Рассмотрим прохождение потока буферного газа с примесными молекулами через цилиндрическую трубу, в которой находится металлическая наноструктура. При этом присутствующие в потоке активные молекулы могут прилипнуть к поверхности твёрдых кластеров, из

которых состоит эта структура, и в таком виде участвовать в последующих процессах. Это позволяет использовать металлическую структуру в качестве катализатора или фильтра, а молекулы буферного газа сталкиваются с кластерами, которые являются элементами наноструктуры. В результате взаимодействия с наноструктурой поток буферного газа затормаживается. Далее оценим сопротивление, которое оказывает металлическая наноструктура газовому потоку.

Для определённости будем считать, что радиус цилиндрической трубы, внутри которой находится наноструктура, равен R . Распределение скорости потока по радиусу трубы даётся формулой Пуазейля [110]

$$v(r) = u \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right), \quad (4.1)$$

где u — скорость газового потока в центре трубы, r — расстояние от оси трубы. При протекании потока через трубу возникает градиент давления газа в соответствии с уравнением [110]

$$\frac{dp}{dz} = \frac{4\eta u}{R^2}, \quad (4.2)$$

где z — координата, направленная вдоль трубы, η — вязкость газа. Для перепада давления Δp на концах трубы длиной l имеем

$$\Delta p = \frac{4\eta l}{R^2 u}. \quad (4.3)$$

При этом перепад давления на концах трубы относительно мал:

$$\Delta p \ll p. \quad (4.4)$$

Теперь рассмотрим случай, когда внутри трубы находится металлическая наноструктура. При атмосферном давлении длина пробега молекул в атмосферном воздухе равна примерно 100 нм, тогда как размер твёрдых кластеров, составляющих металлическую наноструктуру, значительно меньше и равен нескольким нанометрам. Поэтому задача рассеяния атомов или молекул буферного газа на металлической наноструктуре сводится к рассеянию отдельных атомов или молекул на кластерах наноструктуры. Отсюда следует, что торможение потока газа наноструктурой не зависит от типа наноструктуры, а определяется плотностью её кластеров. Другими словами, последующие выводы относятся в равной степени как к аэрогелям, так и к фрактальным нитям, составленным из металлических кластеров.

Так как кластер фрактальной структуры может взаимодействовать в каждый момент времени только с одним атомом или молекулой буферного газа, сила, действующая на поток газа со стороны одного кластера структуры, равна [105, 152]

$$F = v \frac{8\sqrt{2\pi m T}}{3} N a^2. \quad (4.5)$$

Здесь v — скорость потока в данной точке, m — масса атома буферного газа, T — температура газа, выраженная в энергетических единицах, N — плотность атомов газа, a — радиус кластера. Эта сила действует в противоположном движению газа направлении, и формула

(4.5) требует выполнения следующего критерия:

$$v \ll v_T, \quad v_T = \sqrt{\frac{8T}{\pi m}}, \quad (4.6)$$

где v_T — средняя тепловая скорость атомов буферного газа.

Усредняя силу трения по сечению трубы, получаем

$$F = u \frac{4\sqrt{2\pi m T}}{3} N a^2, \quad (4.7)$$

где u — скорость течения в центре трубы. Как видно, фрактальная структура создаёт дополнительную силу сопротивления газовому потоку. Использована модель, в которой сопротивление структуры обусловлено системой независимых кластеров, и формула (4.7) даёт силу сопротивления одного кластера потоку газа. Очевидно, такая же сила действует на отдельный кластер наноструктуры. Следовательно сила трения, действующая на единицу объёма потока газа, который протекает через эту наноструктуру, равна $N_{cl}F$, где N_{cl} — плотность кластеров в наноструктуре. Отсюда по определению (или из уравнения Эйлера) получаем для градиента давления газа в потоке под действием наноструктуры:

$$\frac{dp_{cl}}{dz} = -N_{cl}F = -u \frac{4\sqrt{2\pi m T}}{3} N_{cl} a^2. \quad (4.8)$$

Если в слое толщиной l наноструктура распределена равномерно, то её присутствие приводит к дополнительному падению давления в трубе Δp_{cl} в соответствии с формулой [149]

$$\Delta p_{cl} = \frac{4\sqrt{2\pi m T}}{3\sqrt{\pi}} u \xi, \quad (4.9)$$

где $\xi = N_{cl} \pi a^2 l$ — параметр заполнения трубы наноструктурой в соответствии с формулой (2.7). Отсюда получаем для относительного изменения давления газа в трубе, обусловленного присутствием фрактальной структуры:

$$\frac{\Delta p_{cl}}{p} = \frac{16}{3\pi} \frac{u}{v_T} \xi, \quad (4.10)$$

где параметр ξ определён формулой (2.7), а давление p для идеального газа даётся формулой $p = NT$. Так как $u \ll v_T$ и $\xi \ll 1$, получаем относительно малое изменение давления потока газа в трубе $\Delta p_{cl} \ll p$ за счёт присутствия в ней металлической наноструктуры.

Рассматриваемая система, в которой буферный газ с примесью активных молекул протекает через металлическую наноструктуру, используется при протекании химической реакции в газе, где наноструктура является катализатором. Тогда реагирующая молекула прилипает к наноструктуре и в таком виде принимает участие в химическом процессе. Параметром этого процесса является число столкновений ν примесной молекулы с наноструктурой при прохождении через неё буферного газа с примесными молекулами. Считая для простоты, что каждое такое столкновение приводит к прилипанию молекулы, получаем, что для работы данной системы в качестве катализатора необходимо выполнение критерия $\nu \gg 1$.

При оценке параметра ν примем, как и выше, что поток буферного газа протекает через трубу длиной l . В этой трубе находится металлическая наноструктура, которая характеризуется параметром заполнения ξ . Определяя искомый параметр как произведение времени прохождения потока газа или пробной молекулы через наноструктуру $\tau_p \sim l/u$ и частоты столкновений пробной молекулы со скелетом наноструктуры $1/\tau_{at} \sim \pi a^2 N_{cl} v_T$, имеем

$$\nu \sim \frac{\tau_p}{\tau_{at}} \sim \frac{v_T}{u} \xi. \quad (4.11)$$

Оценим эффективную длину фрактальной структуры L при условии, что она значительно превышает длину пробега атомов в буферном газе. При этом условии каждая молекула потока тормозится в результате столкновений с поверхностью фрактальной структуры. Согласно формуле (4.11) при условии $\xi \sim u/v_T$ вероятность столкновения молекулы со скелетом фрактальной структуры (вероятность прилипания к нему пробной молекулы) составляет порядка единицы. Такая структура может работать в качестве катализатора. Отметим, что взаимодействие потока с наноструктурами различных типов, например, аэрогелем или фрактальной нитью, происходит одинаковым образом через взаимодействие с кластерами как элементами этих структур. Это означает, что параметром фрактальной структуры является плотность твёрдых кластеров. Однако образование фрактальных нитей во внешнем электрическом поле происходит намного скорее, чем аэрогеля [106, 96]. Поэтому, рассматривая поведение фрактальных структур в газах, мы ориентируемся на фрактальные нити.

4.2. Сопротивление металлической наноструктуры

Основой кондуктометрического сенсора является проводник, а работа сенсора связана с измерением электрического сопротивления проводника и фиксируется изменением сопротивления проводника в результате прилипания к его поверхности активных молекул. Изменение силы тока, проходящего через проводник, является выходным параметром сенсора, причём согласно [153] промышленный электрометр 6517А позволяет одновременно измерять токи в интервале 10^{-13} – $0,02$ А, а также определять напряжение в диапазоне 10^{-5} – 200 В. В последующем, рассчитывая на массовые измерения [154], будем считать, что сенсорный ток находится в интервале 10^{-9} – 10^{-6} А, а напряжение составляет 1 В, так что сопротивление проводника сосредоточено в диапазоне 1 кОм–1 МОм. Кроме того, будем ориентироваться на расстояние между электродами $l = 1$ см. Эти параметры используем далее для оценки параметров сенсора.

Хотя невозможно приготовить металлическую проволоку радиусом менее 10 мкм, сначала мы рассмотрим в качестве модельного проводника отрезок металлической проволоки цилиндрической формы меньшего радиуса. При расчёте сопротивления металлической системы, используемой в качестве проводника, мы основываемся на простейшей модели металла — модели Зоммерфельда–Бете [155], которая рассматривает электроны в металле как вырожденный газ. В этом случае проводимость металла определяется электронами вблизи поверхности Ферми в пространстве импульсов электронов, причём функция распределения валентных элект-

Таблица 6. Параметры цилиндрической металлической проволоки длиной 1 см и сопротивлением между 1 кОм и 1 МОм при комнатной температуре

Металл Параметр	Fe	Cu	Ag	Au
$\rho_0, 10^{-8}$ Ом м	9,98	1,72	1,63	2,27
$\Sigma_0, 10^{17}$ с ⁻¹	0,9	5,2	5,5	4,0
$N_e, 10^{22}$ см ⁻³	17	8,5	5,9	5,9
$v_F, 10^8$ см с ⁻¹	2,0	1,7	1,4	1,4
$\tau_s, 10^{-14}$ с	0,21	2,4	3,7	2,7
r_{min} , нм	18	7,4	7,2	8,5
r_{max} , нм	560	230	230	270

ронов по энергии в этой области даётся формулой Больцмана. Соответственно проводимость металла Σ в рамках этой модели определяется формулой [156, 157]

$$\Sigma_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{N_e e^2 \tau}{m_e}, \quad (4.12)$$

где N_e — плотность валентных электронов, участвующих в создании сопротивления металла, e — заряд электрона, τ_s — характерное время рассеяния электрона на неоднородностях внутри металла, m_e — эффективная масса электрона внутри металла, которую с учётом оценочного характера проводимых операций мы отождествляем с массой свободного электрона.

Параметры формулы (4.12) приведены в табл. 6. Значения удельного сопротивления металлов $\rho_0 = 1/\Sigma_0$ при комнатной температуре взяты из [109], значения скоростей электронов на поверхности Ферми v_F [109, 158] используются в качестве типичных скоростей электронов v_e в формуле (4.12), причём валентные электроны атомов считаются электронами проводимости, а их плотность N_e [109, 158] представляется как плотность электронов проводимости. Отметим, что значения плотности электронов в металлах, полученные на основании измеренной постоянной Холла, превышают приведённые в табл. 6 на 20–50%. На основе формулы (4.12) и представленных в табл. 6 значений входящих в эту формулу параметров определены значения характерного времени рассеяния τ_s . Отсюда имеем для сопротивления R_0 рассматриваемого проводника:

$$R_0 = \frac{\rho_0 l}{\pi r^2}, \quad (4.13)$$

где r — радиус проводника цилиндрической формы. В таблице 6 приведены также значения минимального (r_{min}) и максимального (r_{max}) радиусов проводников для рассматриваемых металлов, составленных из усечённых шаров, так что указанный выше интервал сопротивлений проводника 1 кОм–1 МОм отвечает значению радиуса, находящемуся в промежутке между r_{min} и r_{max} . Как видно, мы имеем дело с нанометровыми поперечными размерами проводника, т.е. такой проводник не может быть приготовлен в виде проволоки.

Поскольку в реальности невозможно создать цилиндрический проводник лабораторных размеров диаметром менее 10 мкм, в качестве проводника используются наноструктуры. В этом случае проводящий канал моделируется ломаной линией с длиной элементарного сегмента порядка нанометров, так что, рассматривая наноструктуру как проводник для сенсора, необходимо изменить некоторые из ранее полученных соотношений для

проводника цилиндрической формы. Следуя этому, сначала мы рассмотрим в качестве проводника сенсора перколяционный кластер как наиболее исследованную наноструктуру с точки зрения прохождения через неё электрического тока. В отличие от других наноструктур, перколяционный кластер готовится путём помещения нанокластеров на поверхность в случайную точку, что отражает реальный процесс его формирования на основе напыления твёрдых металлических нанокластеров на диэлектрическую подложку.

Пример полученного таким способом перколяционного кластера представлен на рис. 13. При этом в результате процессов с участием кластеров на поверхности во время их прилипания размер зёрен в образующейся структуре несколько превышает первоначальный размер кластеров. Далее при оценке электрических параметров перколяционного кластера для определённости будем считать его состоящим из отдельных зёрен радиусом 30 нм. Очевидно, при некоторой плотности кластеров на поверхности создаётся проводящий канал внутри области, в которую напыляются кластеры. Соответствующая плотность кластеров носит название порога протекания [161], и далее будем рассматривать интервал плотностей кластеров на подложке выше

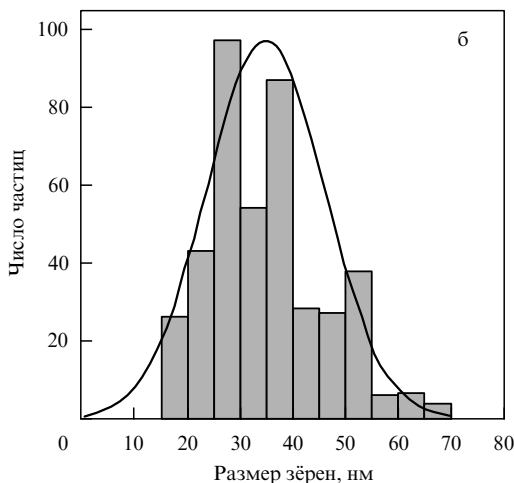
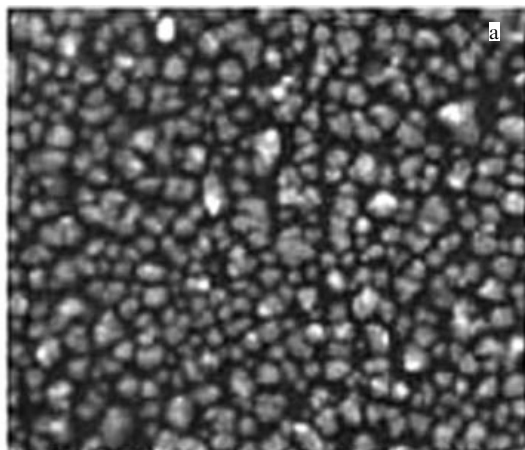


Рис. 13. Пример образования металлического покрытия при напылении серебряных нанокластеров на кремниевую подложку [159, 160]. (а) Фотография поверхностной структуры, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа, (б) распределение напылённых кластеров по размерам.

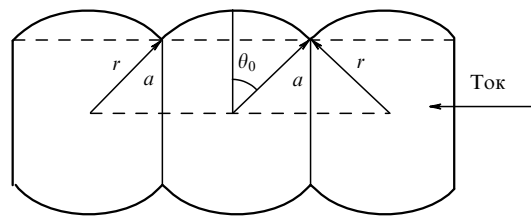


Рис. 14. Модель элемента металлической наноструктуры, состоящей из связанных твёрдых кластеров, которая моделируется системой связанных усечённых шаров. Эта система сравнивается с отрезком цилиндрической проволоки из того же материала такого же радиуса и длины.

порога протекания, но близкий к нему. В этом случае имеется ограниченное число каналов, по которым может проходить электрический ток, если электродами служат границы перколяционного кластера.

Нашей задачей является определение сопротивления перколяционного кластера, элементы которого — зёрна — моделируются соединёнными друг с другом шарами. Поэтому проводящий канал обладает переменным сечением вдоль него. Выясним ошибку при моделировании проводящего канала ломаной нитью постоянного сечения, т.е. если элементы этой структуры, состоящие из соединённых друг с другом шаров, заменить цилиндрами. В частности, на рис. 14 показан элемент рассматриваемой структуры, который включает три нанокластера-шара, находящихся для простоты на одной линии. Нашей задачей является оценка того, насколько изменится сопротивление рассматриваемого элемента R в результате замены этого элемента цилиндром с сопротивлением R_0 . Если радиус отдельного шара равен r , а радиус перемычки между соседними шарами равен a , то отношение указанных сопротивлений составляет

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{2t} \ln \left(\frac{1+t}{1-t} \right), \tag{4.14}$$

где $t = \sqrt{1 - a^2/r^2}$, и в пределе $a \rightarrow r$ это отношение равно единице. Согласно формуле (4.14) при $a = 0,5r$ отношение $R/R_0 = 1,5$, и при $a = 0,3r$ оно составляет $R/R_0 = 2$. Далее мы воспользуемся моделью, в которой заменим элементы перколяционного кластера, представляющего собой систему связанных шаров, системой цилиндрических нитей, и при оценке сопротивления перколяционного кластера в рамках этой модели будем рассчитывать на точность ~ 2 .

Рассмотрим геометрические особенности двумерного перколяционного кластера. Пусть двумерный перколяционный кластер расположен между двумя параллельными платами, находящимися на расстоянии l . Тогда длина проводящего канала перколяционного кластера составляет [162]:

$$L = 1,5r \left(\frac{l}{r} \right)^{1,15}, \tag{4.15}$$

где для простоты считаем в среднем $a = 0,5r$ (a — радиус перемычки между кластерами-шарами). Поскольку формулу (4.15) рассматриваем как оценку, далее мы опустим в ней коэффициент 1,5. Данная формула учитывает, что проводящий канал представляет собой одну ломаную линию, которая соединяет проводящие платы. При этом

некоторые точки проводящего канала могут быть соединены несколькими линиями. При определении сопротивления мы оставим только те участки проводящего канала, точки которых могут быть соединены только одной ломаной линией, т.е. ток может проходить только по одному сегменту по этим участкам. Длина этой части канала, соединяющего проводящие платы, равна [161, 163]

$$L' = r \left(\frac{L}{r} \right)^{0,75} \quad (4.16)$$

В частности, при расстоянии между платами $l = 1$ см формулы (4.15), (4.16) дают для полной длины проводящего канала $L = 7$ см и для длины части этого канала с большим сопротивлением $L' = 0,2$ см. На основе формул (4.15), (4.16) имеем следующее выражение для минимального сопротивления перколяционного кластера R_{th} у порога перколяции, когда имеется только один путь для прохождения тока между платами:

$$R_{th} = \frac{\rho_0 L'}{\pi r^2} = \frac{\rho_0}{\pi r} \left(\frac{l}{r} \right)^{0,86}, \quad (4.17)$$

где ρ_0 — удельное сопротивление металла при температуре 300 К, значения которого [109] приведены в табл. 6. В таблице 7 приведены значения порогового сопротивления R_{th} при условиях рис. 13 со средним радиусом отдельных зёрен, равным 30 нм. Кроме того, в табл. 7 даются значения пороговых токов через рассматриваемый перколяционный кластер у порога перколяции при заданном напряжении между платами $U = 1$ В.

Отметим сильную зависимость минимального сопротивления перколяционного кластера R_{min} от радиуса составляющих его элементарных нанокластеров. Например, если перколяционный кластер составлен из элементарных нанокластеров радиуса $r = 5$ нм вместо использованного выше значения $r = 30$ нм, то получим, что минимальное сопротивление перколяционного кластера в соответствии с ранее использованными формулами увеличится в 28 раз. Кроме того, пренебрегая вкладом в сопротивление участков между зёрнами проводящего канала, между которыми электрический ток может распространяться по нескольким каналам, мы получаем заниженное значение сопротивления перколяционного кластера. Тем не менее полученные значения порогового сопротивления перколяционного кластера вписываются в приведённые выше параметры для работающих электрических схем. Отметим, что на практике для получения минимального сопротивления перколяционного клас-

тера необходимо регистрировать прохождение электрического тока между проводящими платами в процессе напыления нанокластеров на подложку и остановить процесс напыления, как только электрическая схема с перколяционным кластером начинает работать, т.е. как только регистрируется электрический ток между платами.

В рамках стандартной схемы кондуктометрического газового сенсора, основу которого составляет проводник, присутствие активных молекул в буферном газе определяется по изменению сопротивления проводника. В данном случае проводник — это перколяционный кластер, на поверхности которого регистрируемые молекулы образуют отрицательные ионы. Так как проводник является поглотителем активных молекул, удобно мысленно свернуть его в трубку, через которую пропускается буферный газ с активными молекулами. Первоначально перколяционный кластер находится между двумя плоскими металлическими платами, которые сворачиваются в кольца — окончания проводника, а поверхность, на которой находится перколяционный кластер, преобразуется в цилиндрическую трубку с проводником на её внутренней поверхности.

При работе сенсора измеряется ток между двумя кольцами, и рис. 15 представляет схему измерений в данном случае. В рассматриваемой схеме сенсор-трубка является внутренней стенкой камеры, к которой прилипают активные молекулы. При измерениях буферный газ с активными молекулами протекает через данную трубку как через отверстие.

Отметим, что в схеме на рис. 15 с перколяционным кластером в качестве проводника кондуктометрического сенсора электрический ток протекает через малую часть металлической структуры. Это свидетельствует о низкой эффективности использования металла в данной схеме. Действительно, перейдём к предельному случаю, когда напылённые на поверхность кластеры образуют один слой, т.е. проводящая поверхность становится сплошной. При расстоянии между электродами 1 см, радиусе сенсорной трубки 3 мм и диаметре кластеров-зёрен на поверхности 30 нм (в соответствии с рис. 13) получаем для сопротивления этого слоя для металлов, представленных в табл. 6, величину менее 1 Ом вместо постулированных в табл. 6 значений сопротивления в диапазоне 1 кОм–1 МОм. Это означает, что на практике необходимо уменьшить сопротивление металлического покрытия на несколько порядков величины, что можно сделать, перейдя к порогу протекания. В этом случае в проводящий канал будет вовлечена малая часть находящихся на поверхности металлических кластеров, что свидетель-

Таблица 7. Параметры, используемые для расчёта изменения сопротивления металлического проводника в результате прилипания молекул NO_3

Металл	Fe	Cu	Ag	Au
Параметр				
W , эВ	4,3	4,4	4,3	4,3
Σ_0 , 10^{17} c^{-1}	0,9	5,2	5,5	4,0
σ_e , nm^2	2,1	2,1	2,6	0,76
A , 10^3	1,5	7,4	7,9	1,7
n_{min} , 10^6 cm^{-2}	100	3,7	3,3	21
R_{th} , кОм	60	10	9,7	14
I_{th} , мкА	17	100	100	70

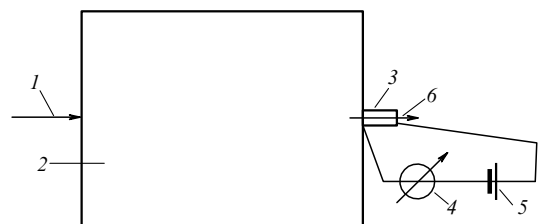


Рис. 15. Иллюстрация принципа действия сенсора. 1 — вход, 2 — камера с буферным газом, 3 — сенсор, 4 — амперметр, 5 — батарея, 6 — поток буферного газа с активными молекулами.

ствуется о низкой эффективности использования металла в рассматриваемом сенсоре.

К сожалению, мы не имеем информации о том, какая часть материала не участвует в переносе электрического тока для сенсора на основе других металлических наноструктур. Об этом можно судить по среднему числу соседей, с которыми возможен контакт пробного кластера. Для перколяционного кластера вблизи порога протекания эта величина составляет менее 2; если поверхность полностью заполнена одним слоем и кластеры образуют квадратную решётку, то эта величина равна 4, а для гексагональной решётки она составляет 6. В случае DLA-кластера среднее число ближайших соседей равно примерно 2,25 [164], если при образовании данной структуры вероятность слипания кластеров при их контакте равна единице. К этому добавим, что перколяционный кластер, несмотря на низкую эффективность, является удобной моделью для анализа проводящих свойств металлических наноструктур.

4.3. Сопротивление металлического проводника с активными молекулами на поверхности

Одним из объектов последующего анализа является кондуктометрический сенсор, основу которого составляет проводник, сопротивление (или проводимость) которого меняется под действием активных молекул, присутствующих в окружающем буферном газе (см. например, [165]). Поскольку действие молекул проявляется вблизи поверхности проводника, в качестве проводника сенсора удобно использовать наноструктуры, в частности, пучок нанометровых нитей [166, 167]). В сенсоре на основе металлических наноструктур в качестве проводника может быть взят перколяционный кластер [161, 162], фрактальная нить [74] или система переплетённых нанонитей, полученных в сверхтекучем гелии [85–87], поскольку эти структуры изготавливаются отработанными методами и имеют малые поперечные размеры.

Так как активные молекулы, прилипающие к металлической структуре, влияют на проводящие свойства металла на глубине порядка нанометра, а размер отдельного элемента этих структур составляет несколько нанометров, то металлические наноструктуры обеспечивают наибольшую чувствительность при регистрации активных молекул, которые образуют отрицательные ионы на поверхности наноструктуры. Далее выполнена оценка изменения сопротивления металлической наноструктуры под действием активных молекул. При этом внимание сосредоточено на случае максимального действия активных молекул на проводник, когда при прилипании к поверхности металла эти молекулы образуют отрицательные ионы. Рассмотрение ограничено переходными металлами, где переход между s- и d-энергетическими полосами способствует образованию отрицательных ионов. Анализируются отдельные аспекты этой проблемы, которые позволяют понять условия, при которых реализуется данная схема, а также оценить параметры сенсора.

Кондуктометрический сенсор содержит в своей основе проводник, к которому прилипают детектируемые активные молекулы. Это и вызывает изменение сопротивления проводника, которое фиксируется по изменению силы тока, протекающего через проводник. В последующем анализе для определённости будем ориенти-

роваться на молекулы типа NO_2 и NO_3 , которые, в частности, образуются при горении в атмосферном воздухе. Эти молекулы формируют отрицательные ионы на металлической поверхности, причём энергия связи в свободных отрицательных ионах составляет: $EA(\text{NO}_2) = 2,4$ эВ и $EA(\text{NO}_3) = 3,7$ эВ [168]. Механизм изменения сопротивления проводника связан с возникновением положительно заряженной дырки внутри металла под действием отрицательного иона, находящегося на его поверхности. В результате кулоновского взаимодействия с отрицательным ионом индуцируемая им положительная дырка притягивается к поверхности. Эта пара действует полем диполя на валентный электрон металла, причём дрейф электронов в электрическом поле определяет ток в металлической системе. Такое взаимодействие увеличивает сопротивление проводника, а изменение сопротивления пропорционально числу прилипших к проводнику активных молекул, пока это изменение относительно невелико.

При вычислении изменения сопротивления проводника за счёт прилипших к его поверхности активных молекул рассмотрим сначала взаимодействие таких молекул с металлом. В процессе этого взаимодействия прилипшая молекула может захватить валентный электрон, так что, как показано на рис. 16, имеются два состояния для рассматриваемого валентного электрона. В первом состоянии валентный электрон остаётся в металле, тогда как во втором состоянии он захватывается активной молекулой, что приводит к образованию отрицательного иона. Это вызывает образование положительно заряженной дырки внутри металла, которая притягивается к отрицательному иону. Два электронных термина могут пересечься на расстоянии x_c между ними, и

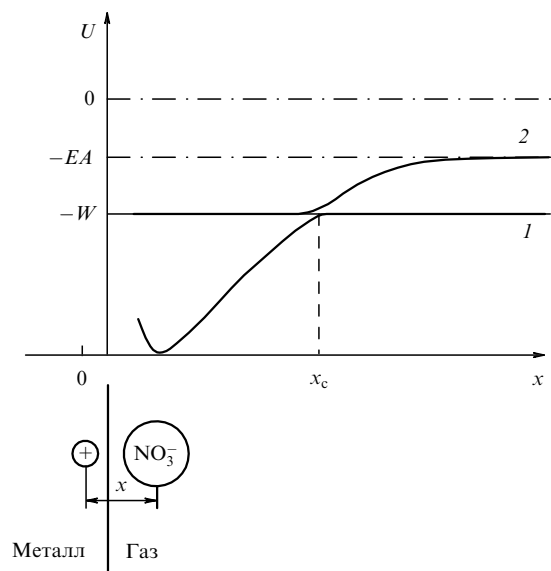


Рис. 16. Электронные термы валентного электрона при взаимодействии молекулы NO_3 с поверхностным слоем металла: U — потенциальная энергия валентного электрона, x — расстояние между молекулой, превратившейся в отрицательный ион вблизи поверхности металла, и положительно заряженной дыркой внутри металла, W — работа выхода металла, EA — энергия сродства электрона к прилипающей молекуле. Электронный терм 1 отвечает нейтральной молекуле NO_3 , слабо взаимодействующей с металлом, тогда как электронный терм 2 относится к взаимодействию отрицательного иона NO_3^- с положительно заряженной дыркой внутри металла.

при меньших расстояниях между ядром отрицательного иона и дыркой состояние системы с отрицательным ионом на поверхности металла становится основным состоянием. Расстояние x_c между прилипшей молекулой и положительно заряженной дыркой, отвечающее пересечению электронных термов, даётся формулой

$$x_c = \frac{e^2}{W + D - EA}, \quad (4.18)$$

где D — энергия связи активной молекулы с поверхностью металла. Поскольку обычно эта величина мала по сравнению как с работой выхода металла W , так и с энергией связи электрона с активной молекулой EA , в дальнейшем будем считать её равной нулю.

Проанализируем вклад прилипших к поверхности металла отрицательных ионов в сопротивление металлической системы. Как следует из рис. 16, характер взаимодействия в этом случае таков, что находящийся на поверхности металла отрицательный ион притягивает к поверхности положительную вакансию. Эта пара действует как диполь на валентные электроны, находящиеся вдали от них. В результате взаимодействия заряд–диполь валентные электроны тормозятся, что приводит к уменьшению электрического тока в металле. Сечение рассеяния валентного электрона на диполе σ_e по порядку величины равно x_c^2 , так что ниже используем следующую оценку для сечения рассеяния валентного электрона на прилипшем к поверхности металла отрицательном ионе и индуцированной им положительной дырке:

$$\sigma_e = \frac{e^4}{(W - EA)^2}. \quad (4.19)$$

Оценим добавку к сопротивлению проводника сенсора за счёт прилипших молекул. Представим удельное сопротивление ρ этой металлической системы с прилипшими к её поверхности молекулами в виде [157]

$$\rho = \frac{1}{\Sigma} = \rho_0 + \Delta\rho, \quad (4.20)$$

где ρ_0 — удельное сопротивление металлической системы в отсутствие прилипших молекул. В соответствии с формулой (4.12) представим изменение удельного сопротивления $\Delta\rho$ за счёт прилипших молекул в виде

$$\Delta\rho = \frac{N_m \sigma_m v_e m_e}{N_e e^2}. \quad (4.21)$$

Здесь N_m — средняя плотность вакансий внутри металла, число которых равно числу создающих их отрицательных ионов на поверхности, v_e — характерная скорость электронов, которая берётся как скорость электронов на поверхности Ферми, σ_e — сечение рассеяния электрона на диполе, состоящем из отрицательного иона и положительной вакансии, оценка которого даётся формулой (4.19).

Введём поверхностную плотность n_m прилипших молекул на поверхности металла, которая связана со средней плотностью положительных вакансий в металле N_m соотношением

$$N_m = \frac{2n_m}{r}, \quad (4.22)$$

где r — радиус проводящего канала. Соответственно относительное изменение сопротивления металлического проводника равно

$$\xi = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = A c_m, \quad c_m = \frac{N_m}{N_e} = \frac{2n_m}{r N_e}, \quad A = \frac{\sigma_e v_e m_e \Sigma_0}{e^2}. \quad (4.23)$$

Здесь c_m — средняя концентрация внутри металла положительных дырок, индуцированных поверхностными отрицательными ионами. Таблица 7 содержит некоторые параметры этой формулы для рассматриваемых металлов. Отсюда имеем также выражение для поверхностной плотности прилипших к поверхности проводника активных молекул n_{\min} , вызывающих данное изменение сопротивления проводника:

$$n_{\min} = \frac{\xi r N_e}{2A}. \quad (4.24)$$

Очевидно, что чем меньше относительное изменение сопротивления проводника за счёт прилипших к нему молекул, тем ниже точность измерения величины n_{\min} . Введём минимальное значение этой величины, при которой измерения надёжны, в соответствии с критерием

$$\xi > \xi_0 = 10^{-6}. \quad (4.25)$$

При принятых нами значениях параметров минимальное измеряемое изменение сопротивления $\Delta R = 10^{-3}$ Ом. В таблице 7 содержатся данные для минимального измеряемого значения изменения плотности прилипающих молекул к поверхности проводника n_{\min} , которое обеспечивает надёжное измерение этого параметра и определяется формулой

$$n_{\min} = \frac{\xi_0 r_{\min} N_e}{2A}. \quad (4.26)$$

Отметим, что среднее расстояние между прилипшим отрицательным ионом и индуцированной им положительной дыркой внутри металла составляет порядка 1 нм. Среднее расстояние между ближайшими отрицательными ионами на металлической поверхности значительно превышает эту величину. Исходя из этого, примем максимальную поверхностную плотность отрицательных ионов порядка 10^{13} см⁻², что на несколько порядков величины превышает приведённую в табл. 7 минимальную плотность прилипших молекул, соответствующую измеряемым изменениям электрического тока. Значения работы выхода W и удельной проводимости металлов Σ_0 при комнатной температуре взяты из [109].

5. Прикладное значение металлических наноструктур

5.1. Нанокатализ

Прикладное значение металлических структур связано, в первую очередь, с созданием новых материалов, представляющих собой наноструктуры двух типов: пространственные и поверхностные. Пространственными наноструктурами являются ранее рассмотренные фрактальные нити и аэрогели. Поверхностные наноструктуры можно разделить на две группы. В первой из них поверхностные кластеры не взаимодействуют друг с другом. Эти кластеры могут быть использованы в

качестве катализатора [169–171]. Поверхностные наноструктуры второй группы образуют на поверхности сетку или "паутину". В частности, на рис. 13 [159, 160] представлена поверхностная наноструктура серебра, полученная при напылении кластеров серебра на кремниевую подложку. В качестве демонстрации прикладного значения таких структур остановимся на этом примере.

Антисептическое свойство серебра известно в течение тысячелетий [172]. Серебром покрывали стенки сосудов, чтобы обезвредить находящуюся внутри сосудов воду или вино. Серебряное покрытие убивает определённые виды микробов и может быть использовано как лекарство от некоторых болезней [173–175]. Специальные исследования [176] показывают, что самое сильное антимикробное воздействие оказывают неоднородности поверхности серебра размером 1–10 нм. Поскольку это соответствует типичным размерам кластеров, сами серебряные кластеры на поверхности или в жидкости могут быть использованы как антисептическое средство. По сути дела, серебряные кластеры участвуют в биохимических реакциях уничтожения микробов и задержки их роста как катализатор [177]. В этом случае каталитическое действие серебряных кластеров на микробы определённых типов зависит от их размера (см., например, [178, 179]).

Рассмотрим в качестве конкретного примера лечение ран. Кожа защищает организм от проникновения внутрь него воды и других жидкостей, причём биохимические процессы при возникновении ран ведут к их заживлению. Однако микробы тормозят этот процесс. Присутствие серебра ведёт к подавлению и уничтожению микробов и тем самым способствует заживлению раны. В этом случае серебряные кластеры-частицы вводятся в состав суспензии или мази, которая затем наносится на рану. Это один из примеров применения материалов, содержащих кластеры. Далее будут представлены примеры использования кластеров в двух направлениях: в качестве катализатора и проводника сенсора.

Термин "нанокатализ" первоначально относился к процессу с участием кластеров золота в качестве катализатора при окислении оксида углерода и углеводородов в потоке воздуха [180–182]. В этом случае кластеры золота, содержащие примерно 10 атомов, прикреплены к поверхности некоторых оксидов металлов, являющихся полупроводниками. Список оксидов-полупроводников, обеспечивающих процесс доокисления углерода, ограничен и включает в себя Fe_2O_3 , MgO , TiO_2 , CeO_2 . При этом каталитический эффект для данного процесса с использованием других соединений в качестве подложки оказывается слабым. Указанные соединения могут быть получены в форме микрометровых частиц, макроскопических твёрдых тел или плёнок.

Интересно, что макроскопическое золото является плохим катализатором, и тем более удивительно, что именно кластеры золота, и только кластеры золота, оказались таким катализатором, который обеспечивает доокисление CO в атмосферном воздухе при комнатной и более низких температурах. Этот эффект был обнаружен в 1987 г. японскими учёными [183, 184, 188], которые готовили катализатор в форме кластеров золота на поверхности полупроводника химическим методом из раствора с участием соединений золота. Было показано, что каталитический эффект проявляется только для малых размеров частиц золота на поверхности, порядка

1 нм (радиус Вигнера–Зейтца [70, 71] для золота равен 0,17 нм). В то же время при диаметре частиц золота выше 5 нм каталитический эффект совсем пропадает. Оптимальным размером кластера золота на подложке считается число атомов в кластере, равное 10 [81, 185–187].

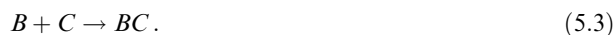
Исследования рассматриваемого эффекта пошли широким фронтом после 2000 г., как экспериментальные, так и на основе компьютерного моделирования. Они показали сложность каталитического процесса, в котором важную роль играет не только катализатор — прикрепленный к подложке кластер золота, но и подложка, которая, видимо, предоставляет атом кислорода для данного химического процесса и определяет заряд кластера. Для того чтобы убедиться в сложности процесса, рассмотрим его с общих позиций каталитических процессов. Будем считать, что объединение двух компонент — атомных частиц B и C , т.е. молекул или радикалов, с участием катализатора A протекает через образование долгоживущего комплекса в соответствии со схемой



т.е. долгоживущий комплекс AB^{**} может распасться, возвращая систему в начальное состояние. Через долгоживущее состояние протекает химический процесс



так что суммарный процесс соответствует схеме



Вводя характерные времена τ_1 и τ_2 для процессов (5.1) и (5.2), получаем для вероятности P , что распад долгоживущего комплекса AB^{**} приведёт суммарно к процессу (5.3):

$$P = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2}. \quad (5.4)$$

Если считать, что процессы образования долгоживущего комплекса носят активационный характер, т.е.

$$\tau_1 \sim \exp\left(\frac{E_1}{T}\right), \quad \tau_2 \sim \exp\left(\frac{E_2}{T}\right), \quad (5.5)$$

то получим следующую температурную зависимость для вероятности химического процесса (5.4):

$$P = \frac{1}{1 + A \exp(E_a/T)}, \quad (5.6)$$

где $E_a = E_1 - E_2$ — энергия активации для данного процесса, A — числовой коэффициент.

На рисунке 17 представлена температурная зависимость вероятности каталитического процесса доокисления CO в воздухе при заданных параметрах протекания воздуха через реактор [81, 185–187], т.е. при заданной концентрации примеси CO в воздухе, заданном времени нахождения смеси в реакторе в условиях потока и заданном числе кластеров-катализаторов, находящихся на внутренней поверхности реактора, причём материалом поверхности является MgO . Хотя суммарный процесс



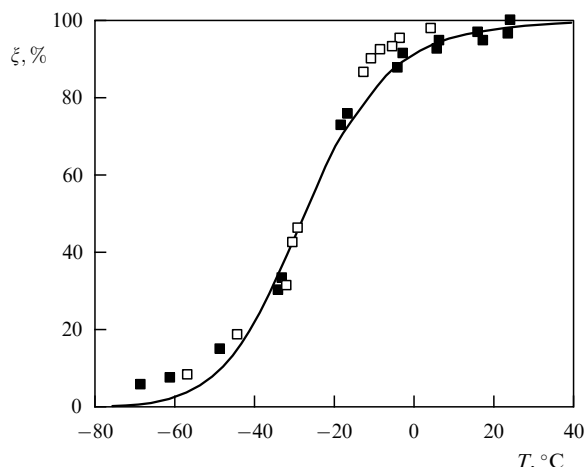


Рис. 17. Температурная зависимость вероятности процесса $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ с использованием в качестве катализатора полупроводника TiO_2 с прикреплёнными к его поверхности кластерами золота [189].

протекает с выделением энергии, взаимодействие участвующих в этом процессе атомных частиц имеет активационный характер. Обрабатываем данные рис. 17 на основе схемы (5.1), (5.2) в соответствии с формулой (5.6). Получаем для параметров этой формулы $E_a = 0,5$ эВ, $A = 6 \times 10^{-11}$. Энергия активации соответствует приемлемым значениям, относящимся к химическим процессам, однако числовой коэффициент A для обратимого процесса образования долгоживущего комплекса (5.1) обычно составляет порядка единицы. Отсюда следует, что захват молекулы CO катализатором является необратимым. В данном случае этот процесс соответствует одновременному изменению конфигурации кластера с прилипанием к нему молекулы CO , а также переходу валентного электрона между разными центрами.

Выясним, каким образом такая схема может быть реализована для данного процесса. Отрицательный ион свободного кластера золота, содержащего 10–20 атомов, характеризуется энергией связи валентного электрона в интервале между 3 и 4 эВ [44]. При такой энергии связи электрона вероятность туннельного перехода, равная 6×10^{-11} , соответствует расстоянию между центрами в диапазоне от 1,1 до 1,6 нм [190]. Электрон прикрепляется сначала к одному из центров и затем переходит ко второму центру, причём один из этих центров — потенциальных ям для электрона — находится на кластере, второй — на подложке. В этом случае процесс (5.1) описывается следующей конкретной схемой [42, 190]



где S — подложка, стрелка означает конфигурационное состояние, а точка — связанное состояние. При этом отметим, что согласно как измерениям, так и DFT-расчётам (DFT — теория функционала плотности) [191, 192] основной конфигурацией состояния отрицательного заряда кластера золота, содержащего 12 атомов, является плоская структура, тогда как для кластеров, включающих 13 и 14 атомов, характерна трёхмерная структура. Это показывает, что конфигурационный пере-

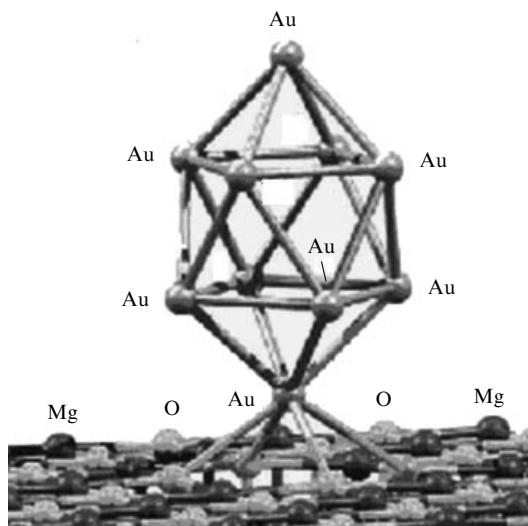


Рис. 18. Рассчитанная на основе теории функционала плотности (DFT) структура, представляющая собой полупроводник MgO , к поверхности которого прикреплён состоящий из 10 атомов кластер золота [193]. Дефект на поверхности MgO образуется в результате удаления одного атома кислорода, и к этому дефекту прикрепляется нижний атом кластера золота. В процессе химической реакции с доокислением молекулы CO кластер золота может изменить свою конфигурацию.

ход в рассматриваемом случае происходит эффективно одновременно с переходом заряда.

Таким образом, процесс доокисления молекул CO с данным катализатором, содержащим 10 атомов золота на подходящей подложке, является сложным процессом. На рисунке 18 представлена конфигурация кластера Au_{10} на подложке MgO , которая следует из DFT-расчёта [193]. Эта структура позволяет проанализировать характер рассматриваемого процесса. Согласно результатам экспериментов [81, 82, 84, 194], захват молекулы CO происходит в пространстве на границе между кластером и подложкой. В дополнение к этому содержащиеся в воздухе молекулы кислорода также могут быть задействованы в данном каталитическом процессе (рис. 19).

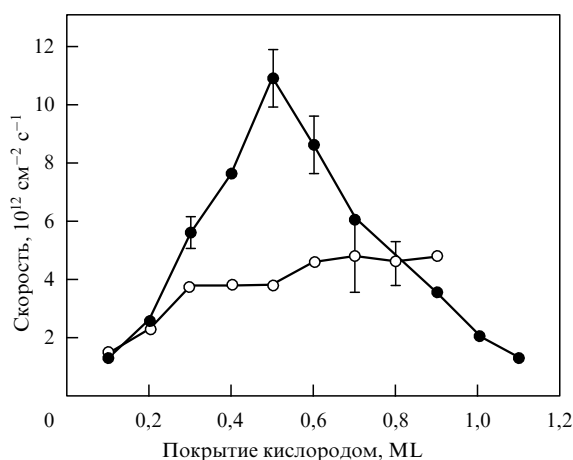


Рис. 19. Зависимость скорости образования молекул CO_2 в процессе (5.7) от степени покрытия подложки молекулярным кислородом при температуре 200 К (полные кружки) и 400 К (открытые кружки) [195, 196]. ML — число молекулярных слоёв.

Рассматриваемый катализатор обеспечивает окисление CO в атмосферном воздухе при комнатной температуре, что недоступно для других катализаторов, т.е. он перспективен в качестве автомобильного фильтра. Тем не менее первое применение этого катализатора было связано с устранением запаха в японских туалетах [81, 194, 197], главным источником которого является триметиламин. Его разложение с использованием рассматриваемого катализатора приводит к образованию молекул N_2 и CO_2 , тогда как разложение триметиламина с катализаторами на основе платины и палладия происходит при более высоких температурах и продуктом этого процесса является N_2O . Основой катализатора для разрушения триметиламина в этом случае является порошок цеолита, содержащего $NiFe_2O_4$, к которому прикрепляются кластеры золота, а также порошок оксида железа Fe_2O_3 как основа для кластеров золота. Катализатор с кластерами золота, разработанный для доокисления CO в воздухе, подходит также для низкотемпературного окисления углеводородов [198].

Одним из направлений, где может быть использован катализатор с кластерами золота, является так называемая "зелёная химия" [199, 200]. В этом случае продуктами химического производства в результате процессов окисления в атмосферном воздухе являются только вода, углекислый газ и азот. Нанокатализатор с кластерами золота, нацеленный на процессы окисления, полезен для данного круга процессов [201]. В частности, этот катализатор может быть использован для производства глюконовой кислоты [202], уксусной кислоты [186] и оксидов пропилена [203]. Нанокатализатор с кластерами золота может обеспечить высокую активность и селективность химического процесса. В рамках зелёной химии этот катализатор может применяться также для разложения атмосферного озона.

Описанная система, состоящая из поверхности, представляющей собой оксид металла, к которому прикреплены кластеры золота, может быть использована не только как катализатор, но и в других процессах: она может служить сенсором для детектирования CO [204], использоваться для контроля эмиссии CO из автомобильного мотора и для очистки воздуха [205], может быть основой для батарей и топливных элементов на метане [206]. В топливном элементе химическая энергия его содержимого преобразуется в электрическую энергию. В водородо-кислородном топливном элементе в камеру сгорания вводятся водород и кислород в стехиометрической пропорции, превращаясь далее в пары воды в каталитическом химическом процессе, где в качестве катализатора используется платина. Однако добавление кластеров золота на поверхность платины позволяет задерживать загрязнение катализатора и повысить эффективность процесса [207, 208].

Основной стимул многостороннего исследования нанокатализатора на основе кластеров золота связан с возможностью использовать его в качестве автомобильного фильтра, что оправдало бы все затраты на фундаментальные исследования этого каталитического процесса. Видимо, этого не произошло, поскольку продукты процесса не выводятся и засоряют катализатор. Однако именно эти исследования привели к принципиальному прогрессу в изучении наноструктур. Развитые экспериментальные методики, использующие измерения с помощью электронного микроскопа, позволили уви-

деть отдельные атомы в структуре. К этому следует добавить другие методы, которые дают дополнительную информацию. В частности, молекулы CO являются эффективными излучателями за счёт колебательных переходов, причём линии поглощения молекул CO, адсорбированных кластерами золота, характеризуются энергиями перехода 2112 и 2151 cm^{-1} [209, 210], что несколько отличается от положения линий, соответствующих как свободным молекулам CO, так и входящим в химические соединения. Это даёт информацию о характере процесса.

Основное место при компьютерном моделировании рассматриваемого процесса занимает теория функционала плотности (DFT), которая позволяет конструировать структуры, составленные из атомов разных элементов. Пример такой структуры представлен на рис. 18. Отметим, что возможности теории функционала плотности, в первую очередь, связаны с заложенным в ней вариационным принципом, который предназначен только для основного электронного состояния системы. В связи с этим и малой точностью определения электронной энергии теория не позволяет сравнивать разные конфигурации по соответствующей каждой из них электронной энергии. Однако этот метод позволяет с высокой точностью рассчитать длины связей для конкретной конфигурации, и, соответственно, построить разные конфигурации системы. Поэтому имеется возможность построить подходящие структуры атомов, аналогичные показанным на рис. 18, но трудно найти их оптимальную конфигурацию. К этому следует добавить, что в конечном итоге нас интересует каталитический процесс, связанный с переходом между структурами и характеризующийся высотой барьера при этом переходе. Поэтому определение структуры системы, содержащей подложку, прикрепленный к ней кластер золота и прилипшую к этой системе молекулу CO, является лишь частью общей проблемы.

Особенностью рассматриваемой структуры, в которой кластер соединяется с кристаллической решёткой полупроводника, является требование, чтобы решётка не искажалась при прикреплении к ней кластера, т.е. расстояния между атомами в кластере и в решётке должны быть близкими. В частности, если кластер золота с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой его основания находится на поверхности кристаллического оксида магния MgO, то предпочтительной является поверхность Au(100)/MgO(100), поскольку параметры кристаллической решётки макроскопического золота ($4,08$ Å) и оксида магния ($4,20$ Å) близки, так что эти соединения могут быть совмещены при небольшом искажении параметров кристаллического золота. Поэтому кластер Au_{10} с ГЦК-решёткой его основания используется как модельная структура для рассматриваемого нанокатализатора [84]. Тем не менее представленная на рис. 18 структура, содержащая атомы золота над кристаллической решёткой MgO [193], имеет другую конфигурацию. Возможно, эта структура является возбуждённой для рассматриваемого катализатора с учётом того, что информация о статических структурах даёт только часть описания каталитического химического процесса.

Отметим, что процессы с участием CO и O_2 в рассматриваемом нанокластере подобным образом могут протекать на макроскопической поверхности золота с террасообразной структурой [84, 196, 211] и на поверхно-

сти свободных кластеров золота [212, 213]. Тем не менее процесс (5.7) протекает более эффективно, если кластер золота прикреплён к подложке, представляющей собой оксид металла [188, 214] с подходящим расстоянием между его атомами, причём прилипающие атомы находятся на периферии кластера золота и на границе между кластером и подложкой [81, 194]. В этом случае длины связей в кластере несколько меняются в зависимости от структуры поверхности оксида металла, с которой кластер связан [186, 215–218]. Характер последующего прилипания реагирующих молекул к кластеру зависит от структуры кластера, и обычно принимается, что контакт золота с подложкой отвечает направлению Au(111) для поверхности золота [219–221] в соответствии с рис. 2а.

О сложности каталитического процесса с окислением СО с использованием малых кластеров золота, прикреплённых к подложке, свидетельствует также зависимость скорости процесса от химического состава и строения подложки. Наиболее простым вариантом подложки является кристаллическая поверхность {111} оксида магния MgO, но для этой цели годятся также оксиды железа α -Fe₂O₃, титана TiO₂ и церия CeO₂. Эти оксиды могут находиться в форме макроскопической поверхности, микрометровых частиц и тонких плёнок и исчерпывают список материалов подложки для малых кластеров золота, тогда как другие соединения не дают заметного каталитического эффекта.

Все представленные материалы подложки содержат кислород, который может участвовать в рассматриваемом химическом процессе. Кроме того, все эти материалы подложки являются полупроводниками, и их химическая связь с кластерами золота может привести к зарядке кластера, который играет важную роль в данном химическом процессе [84, 222–225]. Считается, что заряд кластера изменяет характер его взаимодействия с молекулами. Структуры кластера золота, содержащего 10 атомов, показаны на рис. 2, и полный заряд этого кластера составляет $-0,88e$ и $-2,19e$ для ГЦК-структуры кластера согласно расчётам [225] и равен $-1,06e$, если структура кластера представляет собой систему двух антипризм (рис. 2б).

Можно ожидать, что присутствие золота увеличивает стоимость катализатора. На самом деле, как будет показано далее, цена этого катализатора определяется другими факторами. Действительно, будем считать, что кластеры золота на каталитической поверхности состоят из 10 атомов в соответствии с [81, 185–187], а в самом кластере Au₁₀ атомы образуют ГЦК-решётку (рис. 2а), т.е. содержат 7 атомов в нижнем слое и 3 атома в верхнем слое. В дополнение к этому примем, что кластеры занимают 1 % поверхности подложки. Отсюда имеем, что поверхностная плотность атомов золота на подложке N_{Au} составляет примерно 8×10^{14} ат см⁻² [189], если атомы золота образуют один поверхностный слой. Это даёт для массы золота, приходящейся на единицу поверхности подложки, $M_{Au} = 10/7 \times 0,01 M N_{Au} = 4 \times 10^{-9}$ г см⁻², где M — масса атома золота. Ориентируясь на рыночную стоимость золота, равную 1300 долл. за унцию, получаем для удельной стоимости материала в рассматриваемом нанокатализаторе величину менее 0,3 цента за м². Таким образом, вклад золота в стоимость нанокатализатора относительно мал, и цена этого катализатора определяется уникальным оборудованием, позволяющим создавать нанообъекты и работать с ними, а также

оплатой труда квалифицированного персонала, обслуживающего эти приборы.

Одной из характеристик рассматриваемого каталитического процесса является зависимость скорости процесса от концентрации паров воды. Этот вопрос подробно исследован в книге [82], и проведённый анализ свидетельствует как о положительном, так и об отрицательном влиянии молекул воды на скорость процесса (5.7). При этом ускорение процессов окисления под действием паров воды наблюдается как для золота, так и для катализаторов на основе других переходных элементов [226–230]. Механизм ускорения процесса (5.7) под действием молекул воды [231] связан со снижением барьера диссоциации молекул воды, определяемого поверхностью катализатора, что приводит к образованию атома кислорода O, который прилипает к молекуле СО. С другой стороны, образование радикалов OH или комплексов, содержащих эти радикалы, способствует уменьшению скорости каталитического процесса [217, 232]. Эти факты также свидетельствуют о сложности процесса.

Анализируемый каталитический процесс включает несколько последовательных стадий, протекающих через образование долгоживущих промежуточных частиц. Однако динамический характер каталитического процесса требует определённой гибкости процесса, так называемого "динамического флуктуирования" [222, 233], приводящего к эффективному переходу между конфигурационными состояниями системы на каждой промежуточной стадии. Это означает, что эффективные переходы между конфигурационными состояниями системы, состоящей из катализатора и реагирующей молекулы, в большой степени происходят в результате перемещения атомов. Поскольку металлические кластеры могут легче менять конфигурацию образующих их атомов, чем макроскопическая поверхность, в принципе они могут быть лучшими катализаторами, чем макроскопическая поверхность [234]. Эта возможность усиливается для металлических кластеров за счёт большого числа конфигурационных состояний с низкой энергией возбуждения [235–238], а также изменения заряда кластеров при протекании данного процесса.

Подводя итоги анализа каталитического процесса (5.7) и представляя его как переход между состояниями потенциальной энергии системы [42, 239, 240], можно сформулировать некоторую рабочую схему процесса. В начальном состоянии свободная молекула СО взаимодействует с кластером золота, прикреплённым к макроскопической поверхности оксида металла, который имеет определённую конфигурацию, скажем, представленную на рис. 18. Сама поверхность оксида металла частично покрыта кислородом и не является однородной, а содержит центры (дислокации и примесные атомы), на которых образуются положительные и отрицательные ионы. Конфигурационное состояние, возникающее при прилипании молекулы СО к кластеру золота, соответствует одновременному изменению структуры кластера (скажем, с объёмной на плоскую) и переходу валентного электрона между центрами, расположенными на кластере и подложке. При этом обратный переход разрыва связи молекулы СО с кластером золота и подложкой сопровождается изменением структуры кластера золота и переходом валентного электрона. Последующий процесс, ведущий к конечному каналу химической реакции, отвечает установлению связи молекулы

СО с находящимся на подложке атомом кислорода. При этом подразумевается освобождение молекулы CO_2 , т.е. разрыв связи между этой молекулой и кластером. Видимо, реально это не выполняется, т.е. молекулы CO_2 остаются связанными с кластером и подложкой, что приводит к засорению катализатора. Представленная схема свидетельствует о сложности и многоступенчатости рассматриваемого каталитического процесса, подтверждением этому является то, что скорость процесса не описывается формулой Аррениуса, которая содержит энергию активации данного химического процесса, характеризующую высоту барьера для этой реакции.

Казалось бы, рассмотренный выше нанокатализ настроен на разработку относительно дешёвых фильтров для автомобиля. Действительно, ежегодно производится более 50 млн автомобильных моторов [241], где в качестве катализатора для очистки продуктов работы мотора используются платина, палладий и родий, свыше 200 т в год [241]. Можно было бы ожидать, что нанокатализ на основе золота приведёт к большой выгоде. К сожалению, этот план не был реализован так, как виделось сначала, видимо, из-за засорения нанокатализаторов. Тем не менее исследование нанокатализаторов на основе золота привело к существенным изменениям в области физики и химии, которые трудно переоценить. Развита принципиально новые методы детектирования наноструктур, которые дают возможность увидеть отдельные атомы. Теория функционала плотности позволила исследовать сложные системы, содержащие наноструктуры разного сорта. Кроме того, метод нанокатализа с использованием золота в качестве катализатора явился основой целого ряда химических процессов, и эти каталитические процессы составили определённую область современной химии. Поэтому отсутствие успеха на одном из направлений, отвечающих окислению СО в воздухе, не снижает ценности нанокатализа как науки, которая возникла в связи с развитием этого направления.

Как видно, развитие кластерных приложений привело к созданию нового типа материалов, у которых в точках дефектов поверхности полупроводника прикреплены малые металлические кластеры. Такой материал может быть использован в качестве катализатора, в частности, в реакциях окисления газовых молекул на данной стадии исследований. Металлические кластеры подходят для этой цели благодаря двум свойствам. С одной стороны, энергии связи атомов в них достаточно велики, что позволяет сохранять кластеры в химических процессах. С другой стороны, энергии конфигурационного возбуждения для этих кластеров относительно невелики, что продемонстрировано на рис. 2.

Взаимодействие с поверхностью может привести к изменению заряда кластера, и, как следует из проведённого анализа, захват реагирующей молекулы кластером происходит при одновременном изменении конфигурационного состояния кластера и его заряда, что делает процесс необратимым. Важную роль в этом процессе играет подложка — оксид металла. Именно, атом кислорода в процессе окисления берётся с подложки, а её последующее восстановление происходит при прилипании молекулы кислорода. Из этого анализа следует, что свойства данного материала как катализатора существенно зависят как от типа металла и числа атомов в кластере, так и от материала подложки.

5.2. Полупроводниковые кондуктометрические наносенсоры

Существует большой набор методов измерения концентрации атомов и молекул определённого сорта в буферном газе. Очевидно, спектроскопические методы являются наиболее чувствительными в силу относительно малой ширины спектральной линии поглощения для атомов или молекул определённого сорта. В частности, предельно высокую чувствительность обеспечивает так называемый двухступенчатый метод ионизации атомов [242, 243]. В этом случае резонансное излучение переводит атомы в возбуждённое состояние, а лазерный пучок с другой длиной волны, который не способен ионизовать атомы в основном состоянии, вызывает ионизацию возбуждённых атомов. Ясно, что детектирование ионов характеризуется более высокой чувствительностью по сравнению с нейтральными атомными частицами. Двухступенчатый метод позволяет фиксировать вплоть до одного атома цезия, находящегося в кубическом сантиметре воздуха при атмосферном давлении [242].

Высокая чувствительность спектральных методов находит отражение в оптогальваническом методе детектирования атомов в слабоионизованном газе, в частности, в пламени. Под действием внешнего электрического поля через этот газ протекает электрический ток, т.е. газ представляет собой газоразрядную плазму. Данный газ облучается пучком фотонов перестраиваемого лазера, причём, когда длина волны лазерного излучения попадает в резонанс с возбуждением детектируемых атомов, определённая часть возбуждённых атомов ионизируется. Это приводит к скачку электрического тока, амплитуда которого характеризует плотность атомов данной примеси в буферном газе. Оптогальванический метод позволяет фиксировать примесные атомы в буферном газе начиная с их относительной концентрации порядка 10^{-12} [244–246]. Конечно, рассматриваемый метод применим к примесным атомам с малым потенциалом ионизации, однако его чувствительность свидетельствует о возможностях метода.

Один из способов измерения плотности примесных молекул в буферном газе, на котором мы далее сосредоточим внимание, связан с использованием кондуктометрического сенсора. Присутствие примесных молекул в буферном газе и их плотность фиксируются по изменению под действием этих молекул прошедшего через прибор электрического тока или по изменению электрического сопротивления сенсора. Несмотря на более низкую чувствительность по сравнению со спектроскопическими методами, сенсоры получают распространение в силу простоты и компактности этих приборов. Используемые в настоящее время сенсоры получили название химических наносенсоров [247–249], поскольку их действие связано с химическим процессом на поверхности проводника. Далее эти сенсоры делятся на полупроводниковые и металлические по типу материала, который используется в качестве проводника сенсора.

Наибольшее распространение получили полупроводниковые кондуктометрические сенсоры, которые исследуются и используются в течение нескольких десятков лет [250–254]. В частности, в первом десятилетии XXI в. этой теме посвящено более 2000 опубликованных работ [249]. В этом случае электрический ток распространяется через полупроводниковый наноматериал, причём под действием активных молекул, находящихся в окружаю-

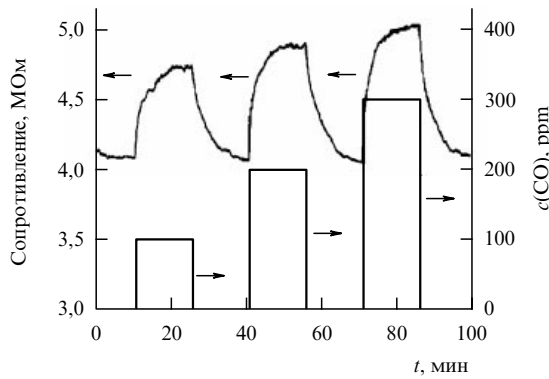


Рис. 20. Зависимость электрического сопротивления кондуктометрического полупроводникового сенсора, включающего нанонити оксида меди CuO с нанокластерами палладия диаметром примерно 5 нм [166], в синтетическом воздухе при температуре 350 °С и влажности 50 %, к которому добавляется CO с указанной концентрацией и её зависимостью от времени. Ppm (parts per million) — частей на миллион, 1 ppm = 10⁻⁶.

щем буферном газе, сила тока, проходящего через полупроводник, изменяется. Этот полупроводник может быть как в виде отдельных зёрен, так и в виде нанонитей [166, 167]. В качестве материала, являющегося проводником сенсоров, обычно используется ряд оксидов, в основном ZnO, SnO₂, CuO, WO₃. Пример работы полупроводникового сенсора представлен на рис. 20, где электрическое напряжение составляло порядка 0,1 В, а измеряемые токи порядка 10 нА. Этот пример показывает масштаб величин, используемых для рассматриваемого метода.

Существуют два механизма воздействия примесных молекул на сопротивление сенсора, как это представлено на рис. 21. Рисунок 21а относится к полупроводнику, состоящему из зёрен, и активная молекула действует на пространство между соседними зёрнами. Если химические процессы с участием примесных молекул позволяют разрушить перемычку между соседними зёрнами, то сопротивление образца уменьшается. Возможен и обратный эффект: когда примесные молекулы увеличивают энергетический барьер (барьер Шоттки) на контакте между соседними зёрнами, сопротивление образца увеличивается. Другой механизм (рис. 21б) связан с появлением заряда на поверхности под действием активных молекул. Кстати, для того чтобы очистить поверхность проводника от прилипающих к нему молекул, изменяющих поверхностный заряд, к полупроводнику часто добавляются наночастицы металла, которые оттягивают на себя поверхностный заряд.

Важным параметром сенсора является его чувствительность S — отношение сопротивления R_a сенсора, находящегося в воздухе с соответствующими примесями, к сопротивлению R_g сенсора, помещённого в пробный газ. Учитывается, что изменение сопротивления происходит в результате химической реакции с участием активных молекул, а это изменяет поверхностные свойства проводника и его проводимость вблизи поверхности. Если химический процесс носит активационный характер, то чувствительность сенсора по отношению к данному газу зависит от температуры. Пример такого рода даётся на рис. 22, и именно температурная зависимость чувствительности позволяет определить тип при-

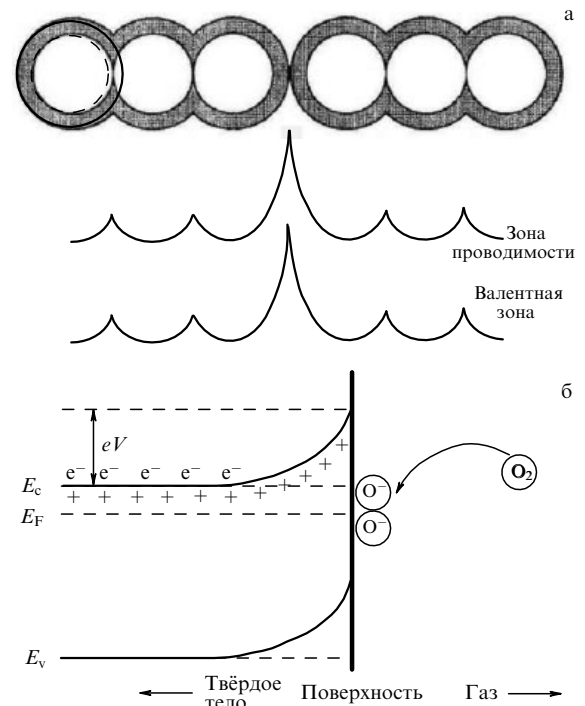


Рис. 21. Механизмы воздействия активных молекул в буферном газе на проводник сенсора. (а) Действие активных молекул связано с изменением перегородки, разделяющей зёрна-полупроводники [255]; (б) изменение распределения зарядов вблизи поверхности полупроводника в результате прилипания молекул кислорода [256, 257]. Прилипая к поверхности полупроводника, молекулы кислорода превращаются в отрицательные ионы кислорода, что изменяет распределение заряда вблизи поверхности.

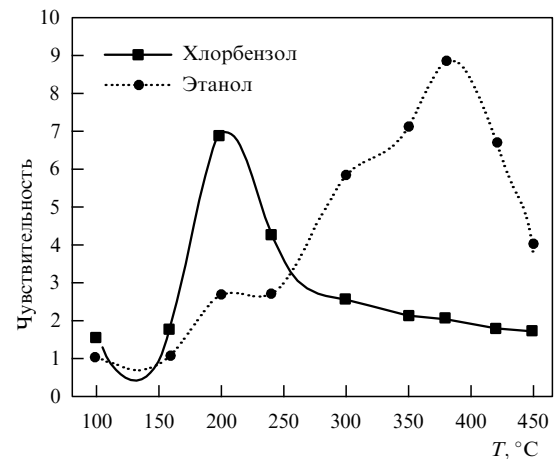


Рис. 22. Температурная зависимость чувствительности сенсора на основе пористого ZnO при нахождении в окружающем буферном газе хлорбензола и этанола с концентрацией 100 ppm [257, 258].

месной молекулы. Поэтому сенсоры на основе полупроводников содержат нагреватель, с помощью которого можно измерить чувствительность сенсора в некоторой области температур и на основе этого выяснить сорт примесных молекул. В результате полупроводниковые сенсоры позволяют установить с соответствующей точностью тип примесных молекул и их концентрацию при значениях, превышающих 1 ppm.

Действие кондуктометрического полупроводникового сенсора для детектирования активных молекул в буферном газе основано на измерении сопротивления полупроводника. Изменение сопротивления под действием взаимодействующих с полупроводником молекул может резко зависеть от температуры. Влияние молекул примеси на сопротивление может определяться либо прилипанием регистрируемых молекул к поверхности полупроводника с образованием химической связи с активными молекулами, либо химической реакцией с участием этих молекул. В результате структура энергетических полос вблизи поверхности полупроводника изменяется, что отражается на его сопротивлении. При этом зависимость изменения сопротивления от температуры характеризует тип прилипающих молекул. Как правило, для каждого типа детектируемых молекул используется определённый химический состав полупроводника (см., например, [255, 259–261]).

Отметим, что этот метод используется для измерения относительной концентрации детектируемых молекул в буферном газе, превышающей $\sim 10^{-6}$. Кроме того, если регистрируемые молекулы вступают в химическую реакцию с поверхностью полупроводника, то поверхность засоряется, т.е. чувствительность прибора падает по мере заполнения поверхности продуктами химической реакции. Это необратимый процесс, т.е. на некоторой стадии заполнения поверхности требуется её химическая очистка.

5.3. Сенсоры на основе металлических наноструктур

Сенсор на основе металлических наноструктур можно рассматривать как предельный случай полупроводникового сенсора, в котором активные молекулы наиболее сильным образом взаимодействуют с поверхностью проводника. В этом случае имеет место кулоновское взаимодействие отрицательного иона, в который превращается активная молекула, присоединяя электрон из металла, и положительно заряженной дырки, которая образуется внутри металла. Сильное взаимодействие обеспечивает более высокую чувствительность (грубо — на три порядка величины) металлических наносенсоров по сравнению с полупроводниковыми. Однако, поскольку рассматриваемое кулоновское взаимодействие в металлическом наносенсоре имеет место для разного типа активных молекул, эти сенсоры не обладают селективностью. Так как измерения в данном случае проводятся при меньших концентрациях детектируемых молекул, относительное время жизни прибора гораздо выше, чем для полупроводникового кондуктометрического сенсора. В случае металлического проводника его очистку удобно провести потоком газоразрядной плазмы, и последующий анализ продуктов очистки хроматографическим методом [262] позволяет определить сорт прилипших активных молекул или распределение этих молекул по сортам.

В разделе 4.3 был рассмотрен механизм работы сенсора, проводником которого являются металлические наноструктуры (см. рис. 16). Этот механизм заключается в образовании положительно заряженной дырки внутри металла под действием отрицательного иона, образованного из активной молекулы на металлической поверхности. Эта пара заряженных частиц действует на валентный электрон, вызывая увеличение сопротивления проводника. Отсюда следует, что нанометровый попе-

речный размер проводника является оптимальным, и такой проводник сенсора существует в форме металлической наноструктуры. Тем самым анализ кондуктометрического сенсора состоит в сопоставлении параметров разных металлических наноструктур.

Основной трудностью на этом пути является отсутствие достаточной информации по электрическим свойствам металлических наноструктур. Поэтому мы вынуждены ограничиться грубыми оценками для сопротивления перколяционного кластера и переплетённых нанонитей, а в случае фрактальной нити отсутствуют даже оценки для этих параметров. В разделе 2.3 на рис. 4, 5 приведены фотографии каждой из рассмотренных наноструктур, которые показывают их общие черты и различия. При этом перколяционный кластер состоит из связанных зёрен-нанокластеров, тогда как фрактальные агрегаты содержат в качестве своих элементов агрегаты меньших размеров, а сама фрактальная нить характеризуется малым поперечным размером по сравнению с продольным. Наноструктура, полученная в сверхтекучем гелии, является системой переплетённых металлических нанонитей и, видимо, это наиболее удобная металлическая наноструктура для проводника сенсора.

Перколяционный кластер, состоящий из металлических зёрен и используемый в качестве проводника кондуктометрического сенсора, является двумерной системой и покрывает поверхность трубки, через которую проходит буферный газ с регистрируемыми активными молекулами. Далее мы рассмотрим фрактальную нить — трёхмерную систему, находящуюся внутри трубки. Рисунок 5 содержит элемент фрактальной нити, что даёт представление о её структуре. Фрактальная нить образуется в результате объединения фрактальных агрегатов при взаимодействии дипольных моментов агрегатов, наведённых внешним электрическим полем. В свою очередь, фрактальные агрегаты [72] являются изотропными структурами, размер которых не превышает 1 мкм, и состоят из металлических нанокластеров с типичным размером порядка 10 нм. Однако и в этом случае возникает общая проблема ограниченной эффективности фрактальных систем как элементов проводника для сенсора, в силу строения которых определённая часть структуры остаётся на периферии проводящего канала и не вносит вклад в сопротивление проводника. Поэтому прилипшие к этой части структуры активные молекулы не влияют на её электрические параметры.

Тем не менее фрактальная нить является одной из анизотропных фрактальных структур, причём её анизотропия создаётся под действием электрического поля и начинается с размеров, составляющих доли микрометра, при которых электрическое поле влияет на характер роста структуры (см., например, [96]). Трудности в использовании этой структуры в качестве проводника сенсора связаны с тем, что требуются специальные экспериментальные исследования с целью определения электрического сопротивления структуры, на основании которых можно решить вопрос о целесообразности использования фрактальной нити в качестве проводника сенсора.

Видимо, наиболее удобной фрактальной структурой для проводника сенсора, как это представляется в настоящее время, является пучок металлических нанонитей, полученных в процессе испарения металла и роста металлических кластеров в сверхтекучем гелии [85–87]. Характер этого процесса описан в разделе 2.4, и исполь-

зается тот факт, что сверхтекучий гелий выталкивает за свои пределы примесные атомы и частицы. В результате испарённые атомы металла и образованные из них металлические нанокластеры далее оказываются внутри области, отделённой от основного объёма сверхтекучего гелия. Граница раздела сохраняется, если металлические частицы находятся внутри вихря. При этом кинетика процессов превращения металлического пара в нанокластеры аналогична кинетике конденсации атомного металлического пара в буферном газе (см., например, [96]): атомы объединяются в малые металлические кластеры-капли, и далее малые кластеры объединяются в кластеры больших размеров до тех пор, пока они не становятся твёрдыми.

Разница по сравнению с кинетикой роста кластеров в буферном газе на этих стадиях конденсации металлического пара может быть связана только с тем, что в силу высокой теплопроводности жидкого гелия переход кластеров в твёрдое состояние осуществляется на несколько меньших размерах кластера. Принципиальная разница в кинетике процесса роста структуры проявляется на следующей стадии, когда твёрдые кластеры объединяются в областях их контакта в некоторую структуру. В буферном газе в результате объединения твёрдых кластеров образуются фрактальные агрегаты [72], т.е. структуры, в которых близлежащие кластеры хаотически ориентированы по отношению к выделенному направлению. В сверхтекучем гелии все кластеры удерживаются вихрем на одной линии, образуя на первой стадии процесса роста цепочку твёрдых нанокластеров.

Конечно, длина вихря ограничена, и его наблюдаемая длина оценивается как $d \sim 100$ нм. Тем самым вихрь, ограничивающий канал, где присутствуют металлические кластеры, создаёт анизотропию образуемой металлической структуры. В случае объединения кластеров в буферном газе на этой стадии образуется в среднем изотропная фрактальная структура — фрактальные агрегаты [72]. Когда растущая внутри сверхтекучего гелия металлическая нить достигнет некоторой длины, вихрь отрывается от поверхности металла, и далее этот вихрь с находящейся внутри цепочкой металлических кластеров совершает диффузионное движение внутри сверхтекучего гелия. Если его траектория пересекается с траекторией другого вихря, содержащего цепочку металлических кластеров, то эти цепочки соединяются в области контакта. Соответственно дальнейший рост приводит к образованию фрактальных структур, элементом которых являются нанонити длиной порядка 100 нм и радиусом в несколько нанометров. Эту структуру можно прикрепить к стенкам или другим элементам неподвижной конструкции, так что после удаления гелия эта система стабильно существует внутри буферного газа, как и другие рассмотренные выше фрактальные структуры.

Представленная картина образования металлической наноструктуры целиком основана на экспериментальных данных. Позднее параметры этой структуры были проанализированы более подробно с целью её использования в качестве катализатора [97–99]. По мнению автора, в этом отношении важным свойством является только большая удельная поверхность металла, которая характерна и для других наноструктур. К тому же опыт использования нанокатализа в окислении СО на связанном кластере золота показывает [42, 82, 183], что большое

участие в этом процессе принимает подложка, к которой прикреплён кластер. Сам металлический кластер может находиться в разных конфигурациях, между которыми происходит переход при каталитическом процессе.

Важным преимуществом металлической структуры, полученной в сверхтекучем гелии, является большая длина металлической нанонити по сравнению с радиусом нанокластеров — элементов других наноструктур. Это обеспечивает меньшее число металлических нанокластеров в качестве проводящего канала и соответственно более высокую эффективность использования металла для основного процесса. В частности, это означает, что в формулах (4.15), (4.16) в качестве размера элемента структуры следует использовать длину нанонити порядка $d \sim 100$ нм, а не радиус кластера, составляющий несколько нанометров.

В дополнение к этому отметим, что данная структура, состоящая из переплетённых металлических нанонитей, исследована более подробно, чем фрактальная нить. Разработан метод превращения трёхмерной фрактальной структуры, полученной при удалении гелия, в двумерную структуру путём её прилипания к диэлектрическим стенкам камеры. Хотя находящиеся на стенках сенсорной трубки двумерные металлические структуры являются более стабильными в процессе распространения через трубку, заполненную фрактальной структурой, потока буферного газа с активными молекулами, далее будем ориентироваться на трёхмерную систему, состоящую из переплетённых металлических нанонитей.

Кроме того, измерено сопротивление рассматриваемой структуры, что уже показывает возможность использования её в качестве проводника сенсора. Согласно экспериментальным данным, для одиночной нанонити это сопротивление составляет 300 кОм для платины с радиусом элементарных нанокластеров 4 нм и длиной нанонити 100 нм, при расстоянии между электродами 1,6 мм. Давайте сопоставим это с ранее рассмотренными формулами. Согласно формуле (4.13) при указанных параметрах эффективная длина проводника L_{eff} , т.е. суммарная длина участков проводника, состоящих из одной нити, при данном сопротивлении проводника R даётся формулой

$$L_{\text{eff}} = \frac{\pi r^2 R}{\rho_0} . \quad (5.9)$$

При указанных выше значениях параметров получаем из (5.9) $L_{\text{eff}} = 0,13$ мм (удельное сопротивление платины $\rho_0 = 1,1 \times 10^{-5}$ Ом см [109]). Формула (4.16), в которой мы используем длину нити вместо радиуса элемента наноструктуры, даёт для суммарной длины проводящего канала, составленного из отдельных нитей, $L' = 0,17$ мм. Конечно, высокая степень совпадения результатов — кажущаяся, поскольку сделанные оценки справедливы с точностью до коэффициента 2–3. Тем не менее совпадение свидетельствует о правильности рассуждений. Кроме того, эти операции подтверждают, что одиночные каналы, определяющие сопротивление проводящего канала, составляют малую часть его длины.

Будем рассматривать кондуктометрический сенсор с металлическими наноструктурами в качестве проводника в соответствии со схемой, представленной на рис. 15, так что наноструктура находится в трубке или на стенках трубки, через которую протекает анализируе-

мый газ. Выясним характер протекания через трубку буферного газа, содержащего активные молекулы. Будем считать, что наноструктура находится на стенках трубки, причём прилипание активных молекул к содержащим металл стенкам ведёт к увеличению сопротивления системы. При рассматриваемых условиях длина пробега молекул буферного газа велика по сравнению с размером зёрен металлической структуры. Сравним два характерных времени процесса: типичное время прохождения газа через трубку τ_{dr} и время прилипания активных молекул τ_{at} к внутренней поверхности трубки. Эти времена определяются формулами

$$\tau_{dr} = \frac{l}{u}, \quad \tau_{at} = \frac{b^2}{4D}, \quad (5.10)$$

где u — скорость потока, которая в данном случае порядка скорости звука, D — коэффициент диффузии активных молекул в буферном газе, который при нормальных условиях для молекул воздуха в воздухе равен $D = 0,18 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [263]. Для простоты мы считаем в формуле (5.10), что каждое столкновение активной молекулы с металлической поверхностью приводит к прилипанию молекулы к поверхности. Для определённости будем ориентироваться на следующие параметры процесса: длина трубки (расстояние между металлическими кольцами) $l = 1 \text{ см}$, радиус трубки $b = 4 \text{ мм}$ (начальная ширина платы около 2,5 см). Как следует из формулы (5.10), время пролёта при рассматриваемых условиях составляет $\tau_{dr} \sim 30 \text{ мкс}$. Формула (5.10) относится к диффузионному режиму распространения активных молекул в буферном газе, так что длина свободного пробега молекул в буферном газе λ мала по сравнению с радиусом трубки b ($\lambda \ll b$). Это имеет место при давлении воздуха $p \gg 0,02 \text{ Торр}$.

Рассмотрим режим потока $\tau_{dr} \sim \tau_{at}$, когда активные молекулы прилипают к стенкам сенсора. Это отвечает давлениям буферного газа $p \ll 0,1 \text{ Торр}$, и поскольку скорость протекания буферного газа через трубку-отверстие порядка скорости звука, получим отсюда, что скорость протока газа не превышает 80 смс (единица интенсивности потока газа смс — стандартный кубический сантиметр в минуту) или $\sim 4 \times 10^{19} \text{ с}^{-1}$ для скорости прохождения молекул. Взяв концентрацию активных молекул в воздухе порядка 1 ppb (part per billion) = 10^{-9} , имеем для скорости прилипания активных молекул к металлической поверхности $i \sim 4 \times 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Отсюда получаем для времени τ_{min} , через которое электрический ток в сенсоре уменьшается на измеряемую величину в результате прилипания активных молекул к поверхности сенсора, выражение

$$\tau_{min} = \frac{Sn_{cr}}{i}, \quad (5.11)$$

где n_{cr} — плотность прилипших к наноструктуре молекул, $S = 2\pi bl$ — площадь внутренней поверхности сенсора, а минимальная поверхностная плотность активных молекул n_{min} при измеряемых значениях изменения электрического тока определяется формулой (4.24). Значения минимального времени измерения τ_{min} , полученного на основании формулы (5.11), даются в табл. 8.

Теперь рассмотрим случай пространственной наноструктуры, находящейся внутри сенсора-трубки, учитывая, что длина пробега активных молекул в буферном газе λ велика по сравнению с радиусом нитей r фракталь-

Таблица 8. Параметры, определяющие изменение сопротивления платиновой наноструктуры ($d = 200 \text{ нм}$, $S = 3,2 \text{ см}^2$) внутри трубки ($l = 1 \text{ см}$, $b = 0,4 \text{ см}$)

Металл	Fe	Cu	Ag	Au
Параметр				
$n_{cr}, 10^6 \text{ см}^{-2}$	23	2,3	1,5	6,9
$\tau_{cr}, \text{ мс}$	1,5	0,11	0,10	0,44
$\tau_{max}, \text{ сУТ}$	1,7	0,17	0,11	0,51
$\tau_{min}, \text{ мс}$	6	0,2	0,2	1

ной структуры. Тогда сечение столкновения активной молекулы с сегментом нити радиуса r и длиной d составляет $2dr \cos \theta$, где θ — угол между направлением движения активной молекулы и осью нити. Усредняя по этому углу, получаем для сечения столкновения активной молекулы с элементом нити $\sigma = rd = s/(2\pi)$, где s — площадь поверхности сегмента. Считая, как и ранее, что каждое столкновение активной молекулы с наноструктурой приводит к её прилипанию к поверхности, получаем для скорости прилипания v активных молекул к поверхности наноструктуры:

$$v = \frac{Sv_T}{2\pi V}, \quad (5.12)$$

где v_T — тепловая скорость активной молекулы, S — полная площадь поверхности наноструктуры, находящейся внутри трубки, V — объём внутри трубки. Поскольку скорость звука, с которой распространяется поток буферного газа внутри трубки, порядка тепловой скорости активной молекулы, получаем отсюда выражение для площади поверхности наноструктуры внутри трубки, которая обеспечивает прилипание активной молекулы к наноструктуре при прохождении буферного газа через трубку:

$$S = \frac{2\pi V}{l}, \quad (5.13)$$

где l — длина трубки. В частности, для используемых параметров трубки ($l = 1 \text{ см}$, $V = 0,5 \text{ см}^3$) имеем $S = 3,2 \text{ см}^2$, что значительно меньше площади поверхности наноструктуры палладия $S = 200 \text{ см}^2$, приготовленной экспериментально [98] примерно за 10 мин. Это подтверждает реальность приготовления проводника сенсора в виде рассматриваемой наноструктуры.

Ориентируясь на полученные оптимальные параметры прилипания активной молекулы к наноструктуре, оценим параметры сенсора. Характерное время прилипания при рассматриваемых условиях $\tau \sim 1/v \sim 10^{-3} \text{ с}$. При определении электрических параметров наноструктуры будем ориентироваться на приведённые в табл. 8 экспериментальные данные для платины, которые будем использовать также для других металлов. Учитывая фрактальную структуру переплетённых нитей с размерностью $D = 1,74$ [264]) и считая, как и прежде, что основной вклад в сопротивление структуры дают части канала, представляющие собой одиночные нанонити, получаем сопротивление структуры при расстоянии между электродами $l = 1 \text{ см}$, равное $R = 1,2 \text{ МОм}$. При этом число элементарных сегментов n длиной $d = 200 \text{ нм}$ в одиночном канале составляет

$$n = \left(\frac{l}{d}\right)^D. \quad (5.14)$$

Отсюда имеем для числа элементарных сегментов в наноструктуре, относящейся к одному проводящему каналу, $n = 1,5 \times 10^8$, а также для площади его поверхности $s = 7,5 \times 10^{-3} \text{ см}^2$. Выше мы определили оптимальную площадь поверхности наноструктуры $S = 3,2 \text{ см}^2$ (которая обеспечивает прилипание активных молекул к наноструктуре при прохождении потока буферного газа с активными молекулами). Это даёт для числа одиночных каналов $S/s = 420$ и, поскольку они работают параллельно, сопротивление наноструктуры $R = 3,2 \text{ кОм}$. При напряжении между электродами $U = 1 \text{ В}$ это соответствует силе тока через наноструктуру $I = 0,35 \text{ мА}$.

Приведённые данные относятся к наноструктуре, свободной от прилипающих молекул. Теперь определим чувствительность сенсора с проводником в виде рассматриваемой наноструктуры, считая, что предел измерения отвечает относительному изменению силы тока $\Delta I_{\min}/I = 10^{-6}$ в соответствии с формулой (4.25). Это отвечает минимальному изменению тока $\Delta I_{\min} \approx 0,3 \text{ нА}$. Найдём параметры прилипания активных молекул к рассматриваемой наноструктуре. Для определённости возьмём буферный газ при давлении 1 атм и при концентрации активных молекул 1 ppb, что соответствует потоку буферного газа примерно 200 scst. На основании формул (4.23), (4.24) и (4.26) получаем изменение плотности прилипших к наноструктуре молекул n_{cr} , которое фиксируется при изменении сопротивления наноструктуры в результате прилипания активных молекул, в соответствии с формулой (4.24). В таблице 8 даются предельные значения изменения поверхностной плотности активных молекул n_{cr} , если использованы ранее найденные значения для параметров наноструктуры платины. В дополнение к этому в табл. 8 приведены значения времени τ_{cr} , за которое создаются рассматриваемые изменения поверхностной плотности активных молекул в соответствии с формулой

$$\tau_{\text{cr}} = \frac{n_{\text{cr}} S}{J_{\text{ac}}}, \quad (5.15)$$

где $J_{\text{ac}} = 5 \times 10^{11} \text{ с}^{-1}$ — поток активных молекул, проходящих через сенсор вместе с буферным газом. Наряду с этим табл. 8 содержит время насыщения наноструктуры τ_{max} , соответствующее предположению, что процесс заполнения наноструктуры активными молекулами наступает, если её сопротивление увеличивается на 10 %, т.е. параметр ξ , определённый формулой (4.23), равен 0,1.

Сенсор как прибор, перерабатывающий сигнал от прилипания активных молекул к поверхности проводника, характеризуется рядом параметров [254]. Сделанные оценки позволяют сравнить полупроводниковые и металлические сенсоры. Поскольку изменение проводимости проводника реализуется в малой области вблизи его поверхности, то требование к сенсору одинаково в обоих случаях и состоит в том, чтобы поперечный размер проводника составлял нанометры. В случае металлического проводника действие активной молекулы на его проводимость наиболее сильное, поскольку молекула превращается в отрицательный ион и действует на поверхность металла кулоновским полем иона. Поэтому чувствительность сенсора с металлическим проводником гораздо выше, чем полупроводникового сенсора, и такой сенсор позволяет детектировать активные моле-

кулы с концентрациями, измеряемыми единицами ppb. С другой стороны, при образовании отрицательных ионов осуществляется максимальное воздействие активных молекул на проводник, поэтому селективность в этом случае полностью отсутствует.

В процессе работы сенсора поверхность проводника покрывается прилипшими к ней молекулами. В таблице 8 даются значения времени τ_{max} для соответствующих параметров этого процесса. В случае полупроводникового сенсора эти молекулы можно удалить путём повышения температуры. Сенсор с металлическим проводником не обладает селективностью, что свойственно самой природе этого прибора. В дополнение к этому, процесс прилипания активных молекул к металлической наноструктуре проводника сенсора является неравновесным. Действительно, энергия связи активной молекулы с металлической поверхностью составляет $\sim 1 \text{ эВ}$, поэтому после окончания процесса прилипания молекулы остаются на металлической поверхности, находящейся при комнатной температуре.

Для того чтобы приготовить сенсор для последующих измерений, необходимо очистить поверхность проводника от прилипших к нему молекул. Для этой цели удобно использовать капиллярный разряд (см., например, [265–267]), который, с одной стороны, генерирует узкий поток плазмы в импульсном режиме и, с другой стороны, не разрушает металлическую наноструктуру, но отрывает прилипшие молекулы от поверхности. Это связано с высокой энергией электронов и низкой температурой газа, что не даёт возможности нагреть буферный газ и в то же время позволяет оторвать активные молекулы от металлической поверхности. В частности, в случае системы металлических переплетённых нанонитей как проводника сенсора полная энергия электронов, необходимая для освобождения от активных молекул, составляет примерно 5 мкДж. Если эту энергию использовать для нагревания воздуха, находящегося при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$) внутри сенсора-трубки, то воздух нагреется примерно на 0,3 К. При этом заметная часть энергии неравновесной плазмы, составляющей факел капиллярного разряда, содержится в электронах. Обработка металлической поверхности плазмой указанным способом подготавливает проводник для следующих измерений.

Последующий хроматографический анализ [262] продуктов плазменной очистки поверхности позволяет определить состав активных молекул и их химическую формулу, тем более что имеется опыт такого анализа (см., например, [268]). Обратим внимание также на то, что в кондуктометрическом сенсоре с металлической наноструктурой в качестве проводника используется небольшая часть наноструктуры, по которой протекает электрический ток. Таким образом, разница для полупроводникового и металлического сенсоров проявляется не только в параметрах воздействия активных молекул на сопротивление проводника сенсора, но и в характере распространения электрического тока через проводник.

Подводя итоги анализа кондуктометрического сенсора на основе металлических наноструктур, отметим два фактора. Во-первых, оптимальное сопротивление проводника при проведении измерений на основе мостовой схемы соответствует его субмикрометровым поперечным размерам, тогда как характерный размер элементов оптимальной наноструктуры реализуется при

нанометровых поперечных размерах проводника. Отсюда следует, что проводник должен состоять из большого числа нанометровых нитей. Во-вторых, поскольку активные молекулы должны прилипнуть к нанонитям в процессе прохождения потока буферного газа с активными молекулами, поверхностные металлические структуры не подходят для этой цели, т.е. оптимальными являются фрактальные нити и пучок нанометровых нитей, образуемых в сверхтекучем гелии. Такие структуры могут быть использованы не только в качестве сенсоров, но и для удаления активных молекул из потока, в частности, в процессах сжигания углеводородов.

Кондуктометрический сенсор является прибором, позволяющим определить концентрацию активных молекул по изменению сопротивления проводника, составляющего основу этого прибора. Полупроводниковый кондуктометрический сенсор обладает избирательностью и в принципе позволяет определить сорт примеси. Кондуктометрический сенсор на основе металлических наноструктур характеризуется наиболее сильным действием активных молекул на проводимость металла, поскольку эти молекулы образуют отрицательные ионы на поверхности. Поверхность полупроводникового кондуктометрического сенсора восстанавливается путём повышения её температуры, тогда как поверхность сенсора на основе металлических структур загрязняется в результате образования химически связанных с ней соединений. Поэтому данный сенсор требует замены проводящего элемента, который в принципе может быть восстановлен действием плазменного факела. Кроме того, чувствительность полупроводникового сенсора значительно ниже, чем сенсора на основе металлических наноструктур. Таким образом, полупроводниковый кондуктометрический сенсор и сенсор на основе металлических наноструктур являются принципиально разными приборами.

Казалось бы, создание кондуктометрического сенсора с оптимальными параметрами является технической задачей, хотя и относящейся к наукоёмкой технологии. Однако опыт данной работы показывает, насколько переплетаются в этом случае фундаментальные и прикладные проблемы. Проведённый анализ использования металлических структур как проводника сенсора позволяет сделать только грубые оценки электрических параметров систем и процессов с их участием, а в случае фрактальной нити даже такие оценки невозможны. Тем не менее представленный анализ позволяет понять возможности использования сенсоров и построения их оптимальной схемы. В частности, отсюда следует, что две наноструктуры, фрактальная нить и пучок переплетённых нанонитей, могут быть использованы в качестве проводника сенсора. В свою очередь, прикладные исследования, направленные на создание сенсора с оптимальными параметрами, инициируют фундаментальные экспериментальные исследования, дающие информацию об электрических свойствах наноструктур, необходимую для более глубокого понимания проблемы.

6. Заключение

На современной стадии исследования металлических кластеров основное внимание переключается на наноструктуры, т.е. системы связанных металлических нанокластеров или нанонитей. Эти системы как физические

объекты можно разделить на два класса: поверхностные, в которых наноструктура находится на поверхности, и объёмные, с нахождением основной массы наноструктуры в некотором объёме (как фрактальные нити). При этом наноструктура прикреплена к поверхности своими окончаниями. В свою очередь, поверхностные наноструктуры удобно разделить на две группы, в которых прикреплённые к поверхности наночастицы, кластеры или нити не взаимодействуют друг с другом, или между ближайшими соседями устанавливаются химические связи. В последнем случае наноструктура из твёрдых кластеров образует сетку на поверхности. Трёхмерная наноструктура может быть моделирована паутиной.

По сути дела, наноструктуры являются новым материалом, причём поверхностные наноструктуры могут быть отнесены к определённому классу плёнок. Поэтому часть применений наноструктур такая же, как и у плёнок. Однако основной интерес к наноструктурам состоит в том, что они образованы из наночастиц, которые и формируют некоторые свойства наноструктур. Эти свойства создают возможность использования наноструктур в качестве катализатора, а также как проводника сенсора. При этом, поскольку размер наночастиц как элементов наноструктуры значительно превышает атомные размеры, свойства металлов проявляются в наноструктурах.

В связи с рассматриваемыми проблемами представляют интерес следующие свойства металлов. Первое из них относится к конкуренции структур для небольших кластеров, прикреплённых к поверхности. При этом, в отличие от диэлектрических кластеров, в которых при магическом числе атомов в кластере основное конфигурационное состояние отделено от первого возбуждённого состояния относительно большой энергетической щелью, в случае металлических кластеров энергия возбуждения конфигураций мала по сравнению с энергией связи атомов в кластере. Поэтому переходы между конфигурационными состояниями металлических кластеров происходят эффективно. Более того, по мере изменения числа атомов в кластере может изменяться конфигурация атомов в основном состоянии.

Отметим, что предметом рассмотрения в данном обзоре являются переходные металлы, в атомах которых конкурируют *s*- и *d*-электронные оболочки для валентных электронов. В макроскопических металлах эти оболочки преобразуются в *s*- и *d*-энергетические полосы для валентных электронов. Поскольку размер нанокластеров в рассматриваемых наноструктурах значительно превышает характерный атомный размер, это свойство макроскопических металлов относится и к кластерам. Переход между указанными энергетическими полосами валентных электронов свойствен также кластерам и нанонитям, входящим в состав наноструктур.

Существенно, что некоторые переходные металлы легко окисляются в воздухе или газах, содержащих малую примесь кислорода, а в прикладных задачах наноструктуры часто граничат с воздухом или газами, содержащими кислород. В этом случае на поверхности макроскопических металлов образуется окисная плёнка, что обычно предохраняет металлы от проникновения кислорода в глубь металла. Поскольку кластеры и нанонити содержат ограниченное число слоёв, проникновение кислорода внутрь наноструктур представляет особый интерес.

В заключение отметим, что наноструктуры на основе металлических кластеров или нитей представляют прикладной интерес. Однако, поскольку наноструктуры являются одновременно физическими объектами, необходимо исследование их свойств, а также процессов с их участием. Поэтому фундаментальный интерес к этим объектам переплетается с прикладным.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 14-50-00124. Автор благодарен М. Sowwan (Okinawa Institute of Science and Technology) за ценные дискуссии.

Список литературы

- Echt O, Sattler K, Recknagel E *Phys. Rev. Lett.* **47** 1121 (1981)
- Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Berlin: Springer-Verlag, 1994); Haberland H (Ed.) *Clusters of Atoms and Molecules II: Solvation and Chemistry of Free Clusters, and Embedded, Supported, and Compressed Clusters* (Berlin: Springer-Verlag, 1994)
- Лакно В Д *Кластеры в физике, химии и биологии* (М. – Ижевск: РХД, 2001)
- Суздальев И П *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М.: КомКнига, 2006)
- Echt O et al. *Ber. Bunsengesell. phys. Chem.* **86** 860 (1982)
- Ding A, Hesslich J *Chem. Phys. Lett.* **94** 54 (1983)
- Harris I A, Kidwell R S, Northby J A *Phys. Rev. Lett.* **53** 2390 (1984)
- Phillips J C *Chem. Rev.* **86** 619 (1986)
- Harris I A et al. *Chem. Phys. Lett.* **130** 316 (1986)
- Miehle W et al. *J. Chem. Phys.* **91** 5940 (1989)
- Mackay A L *Acta Cryst.* **15** 916 (1962)
- Arslan H, Güven M H *New J. Phys.* **7** 60 (2005)
- Arslan H, Güven M H *Acta Phys. Slovaca.* **56** 511 (2006)
- Yildirim E K, Atis M, Guvenc Z B *Phys. Scr.* **75** 111 (2007)
- Häberlein O D et al. *J. Chem. Phys.* **106** 5189 (1997)
- Doye J P K, Wales D J J. *Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** 4233 (1997)
- Miller M A, Doye J P K, Wales D J *Phys. Rev. E* **60** 3701 (1999)
- Wilson N T, Johnston R L *Eur. Phys. J. D* **12** 161 (2000)
- Darby S et al. *J. Chem. Phys.* **116** 1536 (2002)
- Wang J, Wang G, Zhao J *Phys. Rev. B* **66** 035418 (2002)
- Smirnov B M *Plasma Processes and Plasma Kinetics* (Weinheim: Wiley-VCH, 2007)
- Faraday M *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **147** 145 (1857)
- Zsigmondy R *Lieb. Ann.* **301** 29 (1898)
- Steubing W *Ann. Physik* **24** 1 (1907); *Ann. Physik* **26** 329 (1908)
- Weitz D A, Oliveria M *Phys. Rev. Lett.* **52** 1433 (1984)
- Weitz D A et al. *Phys. Rev. Lett.* **53** 1657 (1984)
- Weitz D A et al. *Phys. Rev. Lett.* **54** 1416 (1985)
- Keefer K D, Schaefer D W *Phys. Rev. Lett.* **56** 2376 (1986)
- Wilcoxon J P, Martin J E, Schaefer D W *Phys. Rev. A* **39** 2675 (1989)
- Weiser H B *Colloid Chemistry* (New York: J. Wiley and Sons, 1939)
- Zheng J, Chen Z, Liu Z *Langmuir* **16** 9673 (2000)
- Bell A T *Science* **299** 1688 (2003)
- Xiao Y et al. *Science* **299** 1877 (2003)
- Xiao L et al. *J. Chem. Phys.* **124** 114309 (2006)
- Gu X et al. *Phys. Rev. B* **70** 205401 (2004)
- Fa W, Dong J J. *Chem. Phys.* **124** 114310 (2006)
- Fernández E M et al. *Phys. Rev. B* **70** 165403 (2004)
- Johansson M P et al. *Phys. Rev. A* **77** 053202 (2008)
- Smirnov B M *Principles of Statistical Physics* (Weinheim: Wiley-VCH, 2006)
- Gilb S et al. *J. Chem. Phys.* **116** 4094 (2002)
- Furche F et al. *J. Chem. Phys.* **117** 6982 (2002)
- Berry R S, Smirnov B M *Phys. Rep.* **527** 205 (2013)
- Ganteför G et al. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88** 16 (1988)
- Taylor K J et al. *J. Chem. Phys.* **96** 3319 (1992)
- Edwards P P et al. *Phil. Trans. R. Soc. A* **356** 5 (1998)
- Bardeen J J. *Appl. Phys.* **11** 88 (1940)
- Ehrenreich H *Sci. Am.* **217** 194 (1967)
- Mott N F *Metal-Insulator Transitions* (London: Taylor and Francis, 1974)
- Mott N F *Metal-Insulator Transitions* (London: Taylor and Francis, 1990)
- Hubbard J *Proc. R. Soc. A* **276** 238 (1963)
- Hubbard J *Proc. R. Soc. A* **277** 237 (1964)
- Hubbard J *Proc. R. Soc. A* **281** 401 (1964)
- Chesnovsky O et al. *Chem. Phys. Lett.* **138** 119 (1987)
- Busani R, Folkers M, Chesnovsky O *Phys. Rev. Lett.* **81** 3836 (1998)
- Avnir D (Ed.) *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surfaces, Colloids, Polymers* (Chichester: Wiley, 1989)
- Vicsek T *Fractal Growth Phenomena* (Singapore: World Scientific, 1989)
- Смирнов Б М *Физика фрактальных кластеров* (М.: Наука, 1991)
- Gouyet J-F *Physics and Fractal Structures* (New York: Springer, 1996)
- Nakayama T, Yakubo K *Fractal Concepts in Condensed Matter Physics* (Berlin: Springer, 2003)
- Mandelbrot B B *The Fractal Geometry of Nature* (San Francisco: W.H. Freeman, 1982)
- Feder J *Fractals* (New York: Plenum Press, 1988)
- Smirnov B M *Phys. Rep.* **188** 1 (1990)
- Meakin P *Phys. Rev. A* **29** 997(R) (1984)
- Jullien R, Kolb M, Botet R *J. Physique* **45** L211(1984)
- Kolb M *Phys. Rev. Lett.* **53** 1653 (1984)
- Botet R, Jullien R, Kolb M *Phys. Rev. A* **30** 2150(R) (1984)
- Meakin P *J. Colloid Interface Sci.* **102** 491 (1984)
- Kim S G, Brock J R *J. Colloid Interface Sci.* **116** 431 (1987)
- Meakin P *Phys. Rev. Lett.* **51** 1119 (1983)
- Wigner E, Seitz F *Phys. Rev.* **46** 509 (1934)
- Wigner E *Phys. Rev.* **46** 1002 (1934)
- Forrest S R, Witten T A (Jr.) *J. Phys. A* **12** L109 (1979)
- Witten T A (Jr.), Sander L M *Phys. Rev. Lett.* **47** 1400 (1981)
- Lushnikov A A, Negin A E, Pakhomov A V *Chem. Phys. Lett.* **175** 138 (1990)
- Лушников А А, Пахомов А В, Черняева Г А *ДАН СССР* **292** 86 (1987); Lushnikov A A, Pakhomov A V, Chernyaeva G A *Sov. Phys. Dokl.* **32** 45 (1987)
- Kolb M, Botet R, Jullien R *Phys. Rev. Lett.* **51** 1123 (1983)
- Jullien R, Botet R *Aggregation and Fractal Aggregates* (Singapore: World Scientific, 1987)
- Лушников А А и др. *УФН* **161** (2) 113 (1991); Lushnikov A A et al. *Sov. Phys. Usp.* **34** 160 (1991)
- Смирнов Б М *УФН* **161** (8) 141 (1991); Smirnov B M *Sov. Phys. Usp.* **34** 711 (1991)
- Bond G C *Catalysis by Metals* (London: Academic Press, 1962)
- Haruta M *Chem. Rec.* **3** 75 (2003)
- Bond G C, Louis C, Thompson D T *Catalysis by Gold* (Singapore: World Scientific, 2006)
- Kolasinski K W *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience* (Chichester: Wiley, 2012)
- Coquet R, Howard K L, Willock D J *Chem. Soc. Rev.* **37** 2046 (2008)
- Гордон Е Б и др. *ФНТ* **36** 740 (2010); Gordon E B et al. *Low Temp. Phys.* **36** 590 (2010)
- Гордон Е Б и др. *ЖЭТФ* **139** 1209 (2011); Gordon E B et al. *JETP* **112** 1061 (2011)
- Gordon E B et al. *Chem. Phys. Lett.* **519–520** 64 (2012)
- Ландау Л Д *ЖЭТФ* **11** 592 (1941); Landau L D *J. Phys. USSR* **5** 71 (1941)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Т. 2 (М.: Наука, 1978); Пер. на англ. яз.: Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Statistical Physics* Vol. 2 (Oxford: Pergamon Press, 1980)
- Feynman R P *Statistical Mechanics* (Reading, Mass.: W.A. Benjamin, 1972); Пер. на русск. яз.: Фейнман Р *Статистическая механика* (М.: Мир, 1978)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1988); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)
- Williams G A, Packard R E *Phys. Rev. Lett.* **33** 280 (1974)
- Berloff N G, Roberts P H *Phys. Rev. B* **63** 024510 (2000)
- Gordon E B et al. *Письма ЖЭТФ* **85** 710 (2007); *JETP Lett.* **85** 581 (2007)
- Gordon E B, Okuda Y *ФНТ* **35** 278 (2009); *Low Temp. Phys.* **35** 209 (2009)
- Smirnov B M *Nanoclusters and Microparticles in Gases and Vapors* (Berlin: De Gruyter, 2012)
- Gordon E B et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1072 (2014)
- Гордон Е Б и др. *Химия высоких энергий* **50** 305 (2016); Gordon E B et al. *High Energy Chem.* **50** 292 (2016)
- Гордон Е Б и др. *Теор. экп. химия* **52** 75 (2016)
- Gordon E B et al. *Gold Bull.* **48** 119 (2015)
- Becker E W, Bier K, Henkes W Z. *Phys.* **146** 333 (1956)
- Henkes W Z. *Naturforsch. A* **16** 842 (1961)

103. Henkes W Z. *Naturforsch. A* **17** 786 (1962)
104. Смирнов Б М *УФН* **173** 609 (2003); Smirnov B M *Phys. Usp.* **46** 589 (2003)
105. Smirnov B M *Clusters and Small Particles in Gases and Plasmas* (New York: Springer, 1999)
106. Smirnov B M *Cluster Processes in Gases and Plasmas* (Wenheim: Wiley, 2010)
107. Воробьев В С *УФН* **163** (12) 51 (1993); Vorob'ev V S *Phys. Usp.* **36** 1129 (1993)
108. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1988); Пер. на англ.: Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)
109. Lide В К (Ed.) *Handbook of Chemistry and Physics* 86th ed. (London: CRC Press, 2003, 2004)
110. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1988); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Butterworth, 2000)
111. Wien W *Ann. Physik* **58** 662 (1896)
112. Каск Н Е и др. *Квантовая электроника* **32** 437 (2002); Kask N E et al. *Quantum Electron.* **32** 437 (2002)
113. Каск Н Е, Мичурин С В, Федоров Г М *Квантовая электроника* **33** 57 (2003); Kask N E, Michurina S V, Fedorov G M *Quantum Electron.* **33** 57 (2003)
114. Smirnov B M, in *Proc. of the 8th European Physics Conf. Trends in Physics* (Ed. F Pleiter) (Amsterdam: North-Holland, 1990) p. 84
115. Смирнов Б М *ТВТ* **29** 185 (1991)
116. Анисимов С И и др. *Действие излучения большой мощности на металлы* (М.: Наука, 1970)
117. Бронин С Я, Полищук В П *ТВТ* **22** 550 (1984)
118. Брыкин М В, Воробьев В С, Шеллохаев Б П *ТВТ* **25** 468 (1987)
119. Standa Catalog. Lasers and Laser Accessories, http://www.standa.lt/products/catalog/lasers_laser_accessories
120. Diode Pumped Solid State Air Cooled Picosecond Lasers, <http://passatLtd.com/dps-picosecond-lasers>
121. Penning F M *Physica* **3** 873 (1936)
122. Kay E J. *Appl. Phys.* **34** 760 (1963)
123. Gill W D, Kay E *Rev. Sci. Instrum.* **36** 277 (1965)
124. Wasa K, Hayakawa S *Rev. Sci. Instrum.* **40** 693 (1969)
125. Mullan J R *Res. Dev.* **22** (2) 40 (1971)
126. Shyjumon I, PhD Thesis (Greifswald: Greifswald Univ., 2005)
127. Каштанов П В, Смирнов Б М, Хипплер Р *УФН* **177** 473 (2007); Kashtanov P V, Smirnov B M, Hippler R *Phys. Usp.* **50** 455 (2007)
128. Child C D *Phys. Rev. Ser. I* **32** 492 (1911)
129. Langmuir I *Phys. Rev.* **2** 450 (1913)
130. Smirnov B M *Reference Data on Atomic Physics and Atomic Processes* (Heidelberg: Springer, 2008)
131. Holstein T J. *Phys. Chem.* **56** 832 (1952)
132. Haberland H et al. *Phys. Rev. Lett.* **69** 3212 (1992)
133. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** 3266 (1992)
134. Haberland H et al. *Mater. Sci. Eng. B* **19** 31 (1993)
135. Haberland H et al. *Z. Phys. D* **26** 8 (1993)
136. Haberland H et al. *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** 2925 (1994)
137. Haberland H et al., in *Proc. of the 2nd Intern. Conf. on Beam Processing of Advanced Materials, Cleveland, OH, 30 October–2 November 1995*
138. Haberland H et al. *Surf. Rev. Lett.* **03** 887 (1996)
139. Смирнов Б М *УФН* **164** 665 (1994); Smirnov B M *Phys. Usp.* **37** 621 (1994)
140. Smirnov B M, Strizhev A Ju *Phys. Scr.* **49** 615 (1994)
141. Смирнов Б М *УФН* **167** 1169 (1997); Smirnov B M *Phys. Usp.* **40** 1117 (1997)
142. Shyjumon I et al. *Thin Solid Films* **500** 41 (2006)
143. Kashtanov P V, Smirnov B M, Hippler R *Europhys. Lett.* **91** 63001 (2010)
144. Oxford Applied Research: Nanocluster Solutions, <http://www.oaresearch.co.uk/oaresearch/brochures/nanocluster%20solutions.pdf>
145. Klimov A et al., AIAA Papers 2011-1323 (Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2011)
146. Klimov A et al., AIAA Papers 2011-3285 (Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2011)
147. Kashtanov P V, Smirnov B M, Biturin V A, Klimov A I *Europhys. Lett.* **96** 33002 (2011)
148. Smirnov B M *Europhys. Lett.* **97** 33001 (2012)
149. Smirnov B M *Proc. Int. Conf. "Nanoclusters Synthesis, Characterization and Potential Applications"* (Okinawa Institute of Science and Technology, 2016, p. 23)
150. Смирнов Б М *УФН* **181** 713 (2011); Smirnov B M *Phys. Usp.* **54** 691 (2011)
151. Smirnov B M *ЖЭТФ* **148** 675 (2015); *JETP* **121** 587 (2015)
152. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1988); Пер. на англ. яз.: Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Physical Kinetics* (Oxford: Pergamon Press, 1981)
153. Dyer S A (Ed.) *Wiley Survey of Instrumentation and Measurement* (New York: Wiley, 2001)
154. Bhargava S C *Electric Measuring Instruments and Measurements* (London: CRC Press, 2012)
155. Sommerfeld A, Bethe H, in *Handbuch der Physik* Vol. 24, 2nd ed. (Berlin: Springer, 1933) p. 333
156. Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976)
157. Kittel Ch *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1986)
158. Смирнов Б М *УФН* **172** 1411 (2002); Smirnov B M *Phys. Usp.* **45** 1251 (2002)
159. Bhattacharyya S R et al. *ЖЭТФ* **134** 1181 (2008); *JETP* **107** 1009 (2008)
160. Bhattacharyya S R et al. *J. Phys. D* **42** 035306 (2009)
161. Feder J *Fractals* (New York: Plenum Press, 1988) p. 108
162. Stauffer D *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis, 1985)
163. Pike R, Stanley H E *J. Phys. A* **14** L169 (1981)
164. Jullien R, Kolb M J. *Phys. A* **17** L639 (1984)
165. Kim I-D, Rothschild A, Tuller H L *Acta Mater.* **61** 974 (2013)
166. Steinhauer S et al. *Nanotechnology* **26** 175502 (2015)
167. Steinhauer S et al. *ACS Sens.* **1** 503 (2016)
168. Smirnov B M *Negative Ions* (New York: McGraw-Hill, 1982) p. 28
169. Gates B C, Guzzi L, Knözinger H (Eds) *Metal Clusters in Catalysis* (Amsterdam: Elsevier, 1986)
170. Gates B C *Chem. Rev.* **95** 511 (1995)
171. Henry C R *Appl. Surf. Sci.* **164** 252 (2000)
172. Alexander J W *Surgical Infections* **10** 289 (2009)
173. Liao S Y et al. *Lett. Appl. Microbiol.* **25** 279 (1997)
174. Gupta A, Silver S *Nature Biotechnol.* **16** 888 (1998)
175. Nomiya K et al. *J. Inorg. Biochem.* **98** 46 (2004)
176. Morones J R et al. *Nanotechnology* **16** 2346 (2005)
177. Nam G et al. *Nanomater. Nanotechnol.* **5** 23 (2015)
178. Lu Z et al. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **24** 1465 (2013)
179. Agnihotri S, Mukherji S, Mukherji S *RSC Adv.* **4** 3974 (2014)
180. Heiz U, Landman U (Eds) *Nanocatalysis* (Heidelberg: Springer, 2007)
181. Moshfegh A Z *J. Phys. D* **42** 233001 (2009)
182. Gellman A J, Shukla N *Nature Mater.* **8** 87 (2009)
183. Haruta M *Catal. Today* **36** 153 (1997)
184. Haruta M et al. *Chem. Lett.* **16** 405 (1987)
185. Bondzie V A, Parker S C, Campbell C T *Catal. Lett.* **63** 143 (1999)
186. Christensen C H et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45** 4648 (2006)
187. Herzing A A et al. *Science* **321** 1331 (2008)
188. Haruta M et al. *J. Catal.* **115** 301 (1989)
189. Haruta M, Daté M *Appl. Catal. A* **222** 427 (2001)
190. Berry R S, Smirnov B M *Europhys. Lett.* **97** 63003 (2012)
191. Li J et al. *Science* **299** 864 (2003)
192. Liu Z-P et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 266102 (2003)
193. Molina L M, Hammer B *Phys. Rev. B* **69** 155424 (2004)
194. Haruta M *CATTECH* **6** 102 (2002)
195. Min B K et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 19833 (2006)
196. Min B K, Friend C M *Chem. Rev.* **107** 2709 (2007)
197. Ueda A, Haruta M *Resources Environment* **28** 1035 (1992)
198. Tian N et al. *Science* **316** 732 (2007)
199. Hutchings G J *Gold Bull.* **37** 3 (2004)
200. Christensen C H, Nørskov J K. *Science* **327** 278 (2010)
201. Corma A, Garcia H *Chem. Soc. Rev.* **37** 2096 (2008)
202. Biella S, Prati L, Rossi M J. *Catal. Rev.* **206** 242 (2002)
203. Sinha A K et al. *Topics Catal.* **29** 95 (2004)
204. Funazaki N et al. *Sensors Actuators B* **14** 536 (1993)
205. Corti C W, Holliday R J, Thompson D T *Topics Catal.* **44** 331 (2007)
206. Biswas P C et al. *J. Electroanal. Chem.* **381** 167 (1995)
207. Zhang J et al. *Science* **315** 220 (2007)
208. Winther-Jensen B et al. *Science* **321** 671 (2008)
209. Dekkers M A P, Lippits M J, Nieuwenhuys B E *Catal. Lett.* **56** 195 (1998)
210. Dekkers M A P, Lippits M J, Nieuwenhuys B E *Catal. Today* **54** 381 (1999)
211. Liu Z-P, Hu P, Alavi A *J. Am. Chem. Soc.* **124** 14770 (2002)

212. Salisbury B E, Wallace W T, Whetten R L *Chem. Phys.* **262** 131 (2000)
213. Wallace W T, Whetten R L *J. Phys. Chem. B* **104** 10964 (2000)
214. Haruta M *Catal. Surf. Jpn.* **1** 61 (1997)
215. Valdren M, Lai X, Goodman D W *Science* **281** 1647 (1998)
216. Wahlström E et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 026101 (2003)
217. Lopez N et al. *J. Catal.* **225** 86 (2004)
218. Chen M, Goodman D W *Acc. Chem. Res.* **39** 739 (2006)
219. Roberts J T, Capote A J, Madix R J *Surf. Sci.* **253** 13 (1991)
220. Chan A S Y, Deiner L J, Friend C M *J. Phys. Chem. B* **106** 13318 (2002)
221. Webb M J, Driver S M, King D A J *J. Phys. Chem. B* **108** 1955 (2004)
222. Häkkinen H et al. *J. Phys. Chem. A* **107** 6168 (2003)
223. Sanchez A et al. *J. Phys. Chem. A* **103** 9573 (1999)
224. Yoon B et al. *Science* **307** 403 (2005)
225. Coquet R et al. *J. Mater. Chem.* **16** 1978 (2006)
226. Schaub R et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 266104 (2001)
227. Kung H H, Kung M C, Costello C K *J. Catal.* **216** 425 (2003)
228. Sanchez-Castillo M A et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 1140 (2004)
229. Daté M et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2129 (2004)
230. Costello C K et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 12529 (2004)
231. Liu L M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 4017 (2006)
232. Bongiorno A, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **95** 106102 (2005)
233. Harding C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **131** 538 (2009)
234. Moseler M, Häkkinen H, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **89** 176103 (2002)
235. Koga K, Ikeshoji T, Sugarawa K *Phys. Rev. Lett.* **92** 115507 (2004)
236. Cleveland C L, Luedtke W D, Landman U *Phys. Rev. Lett.* **81** 2036 (1998)
237. Chushak Y G, Bartell L S *J. Phys. Chem. B* **105** 11605 (2001)
238. Nam H-S et al. *Phys. Rev. Lett.* **89** 275502 (2002)
239. Wales D J et al. *Adv. Chem. Phys.* **115** 1 (2000)
240. Wales D J *Energy Landscapes* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003)
241. Corti C W, Holliday R J, Thompson D T *Appl. Catal. A* **291** 253 (2005)
242. Hurst G S, Nayfeh M H, Young J P *Phys. Rev. A* **15** 2283 (1977)
243. Figger H et al. *Opt. Commun.* **33** 37 (1980)
244. Очкин В Н и др. *УФН* **148** 473 (1986); Ochkin V N et al. *Sov. Phys. Usp.* **29** 260 (1986)
245. Очкин В Н *Спектроскопия низкотемпературной плазмы* (М.: Физматлит, 2006)
246. Ochkin V N *Spectroscopy of Low Temperature Plasma* (Weinheim: Wiley, 2009)
247. Göpel W *Sensors Actuators B* **4** 7 (1991)
248. Göpel W *Phil. Trans. R. Soc. A* **353** 333 (1995)
249. ISI Web of Knowledge. Web of Science, <http://apps.isiknowledge.com/>
250. Волькенштейн Ф Ф *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции* (М.: Наука, 1987); Пер. на англ. яз.: Wolkenstein T *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces During Chemisorption* (New York: Consultants Bureau, 1991)
251. Madou M J, Morrison S R *Chemical Sensing with Solid State Devices* (London: Academic Press, 1991)
252. Ozin G A, Arsenault A C *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanomaterials* (Cambridge: RSC Publ., 2005)
253. Sergeev G B *Nanochemistry* (Amsterdam: Elsevier, 2006)
254. Gründler P *Chemical Sensors. An Introduction for Scientists and Engineers* (Berlin: Springer, 2007)
255. Bochenkov V E, Sergeev G B, in *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications* Vol. 3 (Eds A Umar, Y-B Hahn) (Valencia, CA: American Sci. Publ., 2010) p. 31
256. Franke M E, Koplín T J, Simon U *Small* **2** 36 (2006)
257. Wang Ch et al. *Sensors* **10** 2088 (2010)
258. Jing Z, Zhan J *Adv. Mater.* **20** 4547 (2008)
259. Rout C S et al. *Solid State Commun.* **138** 136 (2006)
260. Di Francia G, Alfano B, La Ferrara V *J. Sensors* **2009** 659275 (2009)
261. Liu X et al. *Sensors* **12** 9635 (2012)
262. Конохов В Ю *Хроматография* (СПб.: Лань, 2012)
263. Варгафтик Н Б *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (М.: Энергоатомиздат, 1972); Vargaftik N B *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases* (Washington: Hemisphere Publ. Corp., 1975)
264. Chahabra A, Herrmann H J, Landau D P, in *Fractals in Physics. Proc. of the Sixth Trieste Intern. Symp. on Fractals in Physics, ICTP, Trieste, Italy, July 9–12, 1985* (Eds L Pietronero, E Tosatti) (Amsterdam: North-Holland, 1986) p. 179
265. Laroussi M, Lu X *Appl. Phys. Lett.* **87** 113902 (2005)
266. Shin D H, Hong Y C, Uhm H S *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** 2464 (2006)
267. Smirnov B M, Tereshonok D V *Europhys. Lett.* **105** 35001 (2014)
268. Kim K-H *Atmos. Environ.* **39** 2235 (2005)

Metal nanostructures: from clusters to nanocatalysis and sensors

B.M. Smirnov

*Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
ul. Izhorskaya 13/19, 125412 Moscow, Russian Federation
E-mail: bmsmirnov@gmail.com*

The properties of metal clusters and nanostructures composed of them are reviewed. Various existing methods for the generation of intense beams of metal clusters and their subsequent conversion into nanostructures are compared. Processes of the flow of a buffer gas with active molecules through a nanostructure are analyzed as a basis of using nanostructures for catalytic applications. The propagation of an electric signal through a nanostructure is studied by analogy with a macroscopic metal. An analysis is given of how a nanostructure changes its resistance as active molecules attach to its surface and are converted into negative ions. These negative ions induce the formation of positively charged vacancies inside the metal conductor and attract the vacancies to together change the resistance of the metal nanostructure. The physical basis is considered for the use of metal clusters and nanostructures composed of them to create new materials in the form of a porous metal film on the surface of an object. The fundamentals of nanocatalysis are reviewed. Semiconductor conductometric sensors consisting of bound nanoscale grains or fibers acting as a conductor are compared with metal sensors conducting via a percolation cluster, a fractal fiber or a bunch of interwoven nanofibers formed in superfluid helium. It is shown that metal nanostructure-based sensors are much more sensitive, but inferior in selectivity compared to their semiconductor counterparts. Measurements using metal sensors involve two stages, one of which measures to high precision the attachment rate of active molecules to the sensor conductor, and in the other one the surface of metal nanostructures is cleaned from the attached molecules using a gas discharge plasma (in particular, capillary discharge) with a subsequent chromatography analysis for products of cleaning.

Keywords: metal clusters, metal nanostructures, laser ablation, percolation cluster, fractal fiber, bunch of nanowires, nanocatalysis, semiconductor conductometric sensor, metal conductometric sensor.

PACS numbers: 61.43.Hv, **61.46.** – w, **72.15.** – v, **73.63.** – b

Bibliography — 268 references

Received 17 November 2016, revised 11 February 2017

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **187** (12) 1329–1364 (2017)

Physics–Uspekhi **60** (12) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.02.038073>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.02.038073>