## ПРЕДИСЛОВИЕ

Как пользоваться этим сборником?

- Как хорошей энциклопедией, то есть читать с любого места и в любом количестве.
- Сборник состоит из 7 разделов:
  - 1. Химия и наука о материалах
  - 2. Физика наносистем, наноустройства, наноинженерия, альтернативная энергетика
  - 3. Математика и моделирование наноустройств
  - 4. Бионанотехнологии и медицина
  - 5. Конструкционные материалы
  - 6. Викторины, тесты, угадайки.
  - 7. Начинающие в нано, игры, творческие задания

В каждом разделе задачи представлены в хронологической последовательности, начиная с 2007 года. Уровень сложности каждой задачи можно оценить не только по ее длине, но и по числу баллов, которое за нее можно было получить на олимпиаде. Кроме баллов указана и категория участников — школьники, студенты, научные сотрудники и т.д. На эту запись мы советуем не обращать особого внимания, так как в задачах для студентов есть много интересных вопросов и для школьников, и наоборот. Не огорчайтесь, если многие задачи покажутся вам сложными. Это только на первый взгляд. Учтите, что основная часть материала была предложена для заочного тура, продолжительность которого иногда достигала месяца. Это давало возможность познакомиться с литературой, покопаться в интернете, посоветоваться с друзьями и учителями. Мы рекомендуем Вам почаще обращаться к сайту www.nanometer.ru, где можно найти ответы или подсказки ко многим из поставленных вопросов.

Если вы все же не решили задачу полностью, но хотите узнать, в чем там дело, то в конце каждого задания можно найти авторское решение, из которого вы получите ответы на те вопросы, которые остались непонятными. Разумеется, авторское решение не обязано быть единственно возможным, и если вы придумали другое, поделитесь с нами через указанный выше сайт и мы расскажем о вашем решении всем людям, заинтересованным в нанотехнологиях.

Желаем вам приятного чтения и увлекательного интеллектуального труда!

# ОГЛАВЛЕНИЕ

У(	СЛОВИЯ	8
	Сердце атомно-силового микроскопа (2007, студенческий уровень)	8
	Искусственный атом (2008, школьники, разминка)	10
	Радуга (2008, школьники, разминка)	11
	История с вином (2008, школьники, физика)	12
	После дождичка, в четверг (2008, химия / материаловедение)	13
	Наногубка (2008, физика)	14
	Магнитные наносистемы (2008, физика)	15
	Релятивистские квантовые точки (2008, физика)	16
	Солнечная батарея на квантовых точках (2008, физика)	18
	Квантовый светофор (2008, физика)	21
	Туннельный эффект (2008, физика)	22
	Оптический пинцет (2008, физика)	25
	Магнитная запись (2008, физика)	27
	Отделяем зерна от плевел (2008, физика)	29
	Вирус Менго (2009, школьники, биология)	31
	Водомерка (2009, биология)	32
	Тепловизор (2009, простые задачи)	34
	Разбиваем лед на наношарики (2009, школьники, физика)	35
	Аэрозоль (2009, школьники, физика)	36
	К вопросу о пчеловодстве (2009, простые задачи)	37
	Нанотехнологии и фотоника (2009, простые задачи)	38
	В космосе (2009, простые задачи)	39
	Вижу нанотрубку! (2009, простые задачи)	40
	Электронная бумага (2009, школьники, физика)	41
	Сколько вешать в нанограммах? (2009, школьники, физика)	43
	Человек-Паук: миф или реальность? (2009, школьники, физика)	47
	Пористый кремний (2009, школьники, физика)	48
	Как измерить наносилы, нанопрофиль и нанотрение (2009, школьники, физика)	50
	Луч света в полупроводниковой сверхрешетке (2009, школьники, физика)	54
	Локальное поле (2009, школьники, физика)	55
	Упругие свойства макромолекул (2009, школьники, физика)	56
	Наноподшипник (2009, наноинженерия)	59
	Плазменное травление (2009, наноинженерия)	60

Анизотропное травление (2009, наноинженерия)62
Жертвенный окисел (2009, наноинженерия)
Дешифровка изображений (2009, наноинженерия)
Кантилевер (2009, наноинженерия)
Глобальная миниатюризация (2009, наноинженерия)
Механообработка (2009, наноинженерия)67
Метрология (2009, наноинженерия)
О лазерном диске (2009, наноматериалы)
Лазеры на квантовых ямах и точках (2009, нанофизика)71
Фотонные кристаллы (2009, нанофизика)
Memory technology of the future (2009, нанофизика)76
Серебро – и только оно (2009, нанофизика)77
Оптические свойства пористого кремния (2009, нанофизика)
Оптическое сверхразрешение (2009, нанофизика)
Плазмонные пиксели (2009, нанофизика)
Нанофлуктуации в фотонно-силовом микроскопе (2009, нанофизика)85
Фотонные волны гасят ветер (2009, нанофизика)
Молекулярные моторы (2009, нанофизика)
Заряженные наночастицы (2010, школьники, физика)93
Да будет свет! (2010, школьники, физика)
Наносферная литография (2010, школьники, физика)96
Наноавтомобиль (2010, школьники, физика)
Наноплавучесть (2010, школьники, физика)
Как работает туннельный микроскоп (2010, школьники, физика)99
Такой неправильный закон Ома (2010, школьники, физика)
Возвращение Милликена (2010, школьники, физика, повышенной сложности)104
Разноцветный раствор (2010, школьники, физика, повышенной сложности)106
Зондовая микроскопия биологических объектов (2010, нанобиотехнологии и
медицина)109
Увидеть невидимое (2010, физика наносистем и наноустройства)110
Флуктуирующая молекула ДНК (2010, физика наносистем и наноустройства)112
Парадоксы микрогидридинамики в оптическом пинцете (2010, физика наносистем и
наноустройства)
Парадоксы микромира (2010, физика наносистем и наноустройства)115
Наноконленсатор и эффект Казимира (2010, физика наносистем и наноустройства) 121

Плазмонный Снеллиус (2010, физика наносистем и наноустройства)	122
Свободные носители заряда в пористом кремнии (2010, физика наносисте	М И
наноустройства)	123
Что измеряет туннельный микроскоп? (2010, физика наносистем и наноус	тройства)
	125
Нанонастройка (2010, физика наносистем и наноустройства)	128
Ошибочки и погрешности (2010, физика наносистем и наноустройства)	131
Левитация наночастиц (2010, физика наносистем и наноустройства, инже	енерно-
физическая)	133
Фотонные кристаллы (2010, физика наносистем и наноустройства, физика	)-
материаловедческая)	135
Джедай (2010, конструкционные материалы)	137
Под крышей дома твоего (2010, конструкционные материалы)	138
Нити и шарики (2010, задачи для начинающих)	140
Как напечатать материнскую плату (2010, школьники, региональный тур)	141
Фотозагадка (2010, школьники, региональный тур)	143
Очный тур (2010, школьники, физика)	144
Очный тур (2011, школьники, физика)	153
РЕШЕНИЯ	161
Сердце атомно-силового микроскопа (2007, студенческий уровень)	161
Искусственный атом (2008, школьники, разминка)	169
Радуга (2008, школьники, разминка)	173
История с вином (2008, школьники, физика)	176
После дождичка, в четверг (2008, химия / материаловедение)	181
Наногубка (2008, физика)	184
Магнитные наносистемы (2008, физика)	197
Релятивистские квантовые точки (2008, физика)	207
Солнечная батарея на квантовых точках (2008, физика)	213
Квантовый светофор (2008, физика)	235
Туннельный эффект (2008, физика)	251
Оптический пинцет (2008, физика)	261
Магнитная запись (2008, физика)	273
Отделяем зерна от плевел (2008, физика)	295
Вирус Менго (2009, школьники, биология)	310
Тепловизор (2009, простые задачи)	312

Разбиваем лед на наношарики (2009, школьники, физика)	316
Аэрозоль (2009, школьники, физика)	319
К вопросу о пчеловодстве (2009, простые задачи)	320
Нанотехнологии и фотоника (2009, простые задачи)	321
В космосе (2009, простые задачи)	322
Электронная бумага (2009, школьники, физика)	323
Сколько вешать в нанограммах? (2009, школьники, физика)	326
Человек-Паук: миф или реальность? (2009, школьники, физика)	332
Как измерить наносилы, нанопрофиль и нанотрение (2009, школьники, физика)	336
Луч света в полупроводниковой сверхрешетке (2009, школьники, физика)	345
Локальное поле (2009, школьники, физика)	347
Упругие свойства макромолекул (2009, школьники, физика)	349
Наноподшипник (2009, наноинженерия)	353
Плазменное травление (2009, наноинженерия)	355
О лазерном диске (2009, наноматериалы)	357
Лазеры на квантовых ямах и точках (2009, нанофизика)	358
Фотонные кристаллы (2009, нанофизика)	367
Memory technology of the future (2009, нанофизика)	377
Серебро – и только оно (2009, нанофизика)	381
Оптические свойства пористого кремния (2009, нанофизика)	384
Оптическое сверхразрешение (2009, нанофизика)	386
Плазмонные пиксели (2009, нанофизика)	391
Нанофлуктуации в фотонно-силовом микроскопе (2009, нанофизика)	396
Фотонные волны гасят ветер (2009, нанофизика)	398
Молекулярные моторы (2009, нанофизика)	401
Заряженные наночастицы (2010, школьники, физика)	406
Да будет свет! (2010, школьники, физика)	408
Наноавтомобиль (2010, школьники, физика)	409
Такой неправильный закон Ома (2010, школьники, физика)	411
Зондовая микроскопия биологических объектов (2010, нанобиотехнологии и	
медицина)	414
Парадоксы микромира (2010, физика наносистем и наноустройства)	416
Свободные носители заряда в пористом кремнии (2010, физика наносистем и	
наноустройства)	426
Ошибочки и погрешности (2010, физика наносистем и наноустройства)	428

Левитация наночастиц (2010, физика наносистем и наноустройства, инженерно -		
физическая)	430	
Джедай (2010, конструкционные материалы)	432	
Под крышей дома твоего (2010, конструкционные материалы)	434	
Как напечатать материнскую плату (2010, школьники, региональный тур)	437	
Фотозагадка (2010, школьники, региональный тур)	438	

#### **УСЛОВИЯ**

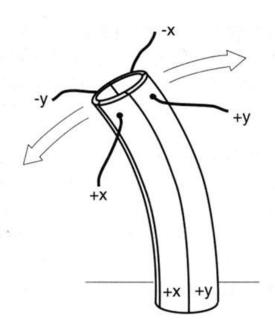
## Сердце атомно-силового микроскопа (2007, студенческий уровень)

Альфа-кварц — самый известный пьезоэлектрик, в котором прикладываемое напряжение вдоль определенных граней кристалла вызывает его направленную деформацию. Это явление лежит в основе работы пошаговых двигателей, кварцевых резонаторов и пр. Однако при использовании поликристаллического материала (керамики), полученного из кварца, суммарное перемещение будет равно нулю, так как при случайной ориентации кристаллитов суммарный вектор, складывающийся из отдельных хаотических векторов перемещений, будет ничтожно мал. Титанат бария — тоже пьезоэлектрик, однако керамическая трубка из твердых растворов на основе ВаТіО<sub>3</sub> может служить сердцевиной пьезодвигателя зонда.

- 1. Опишите кристаллическую структуру альфа-кварца и титаната бария. (*1 балл*) В чем принципиальная разница между этими материалами? (*1 балл*)
- 2. Как именно нужно «обработать» керамический титанат бария, чтобы керамическая деталь смогла работать в самом сердце атомно-силового микроскопа? (5 баллов)
- 3. В чем причина так называемого «крипа» при получении АСМ изображений? (3 балла)



Пьезосканер производства фирмы Quesant



Схематическое изображение пьезотрубки

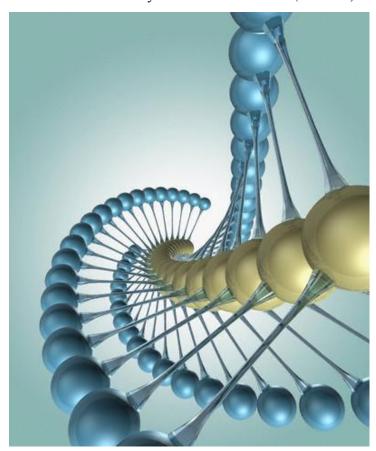


Сканирующий зондовый микроскоп NT-MDT NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия)

## Искусственный атом (2008, школьники, разминка)

Атом, как учили древние, — это неделимая часть материи, несотворимая (как показали тщетные попытки алхимиков сделать философский камень) и неуничтожимая (как показывает современная наука, здесь, правда, есть исключения).

- 1. А что такое «искусственный атом»? (1 балл) Кто и по каким причинам его впервые так назвал? (1 балл)
- 2. Где применяются такие атомы и образуют ли они «молекулы» или кристаллы? (2 балла)
- 3. Предложите схемы синтеза «искусственных атомов». (2 балла)



Абстрактная иллюстрация

# Радуга (2008, школьники, разминка)

Цвет в окружающем мире придает радость нашему существованию.

- 1. Дневной свет «белый». Почему? (1 балл)
- 2. Почему закат бывает красный? (1 балл)
- 3. Почему мокрый асфальт темный, а толченое стекло белое? (1 балл)
- 4. Если солнечный свет падает под определенным углом в водяную пыль от мощного фонтана, возникает радуга... Что бы изменилось, если бы размер капель уменьшился до единиц нанометров? (2 балл)

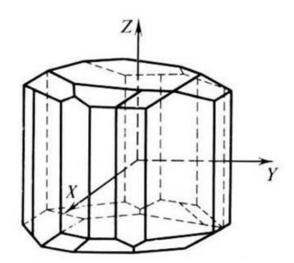


Иллюстрация (аллегория)

#### История с вином (2008, школьники, физика)

Сегнетова соль, иногда образующаяся в бутылках старого хорошего вина, дала название одному из важнейших классов современных материалов – сегнетоэлектрикам.

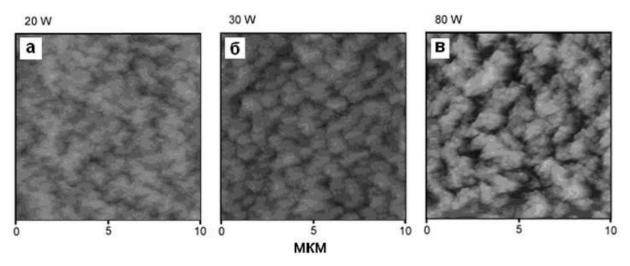
- 1. Кто и когда открыл сегнетоэлектричество? (1 балл) Что это такое (2 балла) и где сегнетоэлектрики применяются? (2 балла)
- 2. Какова формула (1 балл), форма кристаллитов (2 балла) и механизм образования сегнетовой соли из вина (1 балл)?
- 3. Может ли она образовывать хиральные формы (2 балла) и двойниковые домены? (2 балла)
- 4. Если получить сегнетову соль в виде нанокристаллитов, то как это скажется на ее сегнетоэлектрических свойствах? (3 балла)
- 5. Существуют ли примеры того, когда материал НЕ следует переводить в нанодисперсное состояние из-за потери важных функциональных свойств? (2 балла)



Установка кристалла сегнетовой соли в кристаллофизической системе координат

# После дождичка, в четверг (2008, химия / материаловедение)

Перед Вами поставлена задача получить покрытие для дождезащитных тентов. За основу таких покрытий выбрана полибутадиеновая пленка, подвергающаяся травлению. АСМ-изображения поверхности пленки после плазменного травления в течение 5 минут в атмосфере тетрафторуглерода при различной мощности разряда (указана цифрой над каждым изображением) показаны на рисунке.

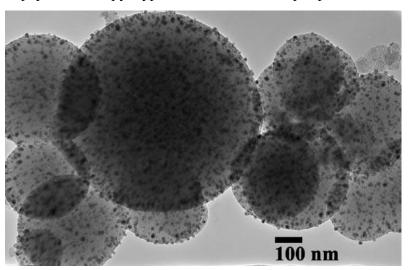


Какая из предложенных обработок позволит получить наибольшую гидрофобность поверхности покрытия и почему? *(5 баллов)* 

## Наногубка (2008, физика)

Сорбенты – одно из перспективных направлений исследований в области нанотехнологий.

- 1. Предложите общую формулу и попытайтесь оценить численно, какое максимальное количество воды в виде пленки толщиной в один монослой (капиллярную адсорбцию не принимать в расчет) может адсорбировать на своей поверхности 1 кг наноструктурированного кварца? (5 баллов) Все необходимые обозначения при выводе формулы введите сами.
- 2. Как влияет форма наноструктур на количество адсорбированной воды? (З балла)



Мезопористая система (нанокомпозит)

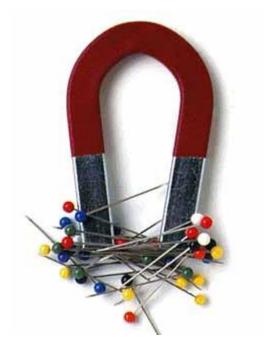


Губка в квадратных шортах – герой мультфильма

## Магнитные наносистемы (2008, физика)

свойствам Магнитные материалы по разделить магнитомягкие онжом на магнитотвердые. Первые характеризуются большой начальной магнитной проницаемостью и низкой коэрцитивной силой, т.е. очень легко перемагничиваются, – это определяет их широкое использование в трансформаторах и электромагнитах. Вторые обладают большой величиной коэрцитивной силы и применяются в качестве постоянных магнитов и магнитной записи. Для улучшения функциональных свойств в магнитомягких материалах надо бороться за снижение коэрцитивной силы, что уменьшает потери энергии при перемагничивании. Напротив, для магнитотвердых материалов увеличение коэрцитивной силы представляется весьма перспективным с точки зрения повышения магнитной энергии. Как ни удивительно, обе проблемы помогает решить наностуктурирование материалов.

Объясните, как и почему при наноструктурировании изменяются свойства магнитных материалов, и каким образом можно достичь, казалось бы, взаимоисключающих результатов – понижения или повышения коэрцитивной силы. (5 баллов)

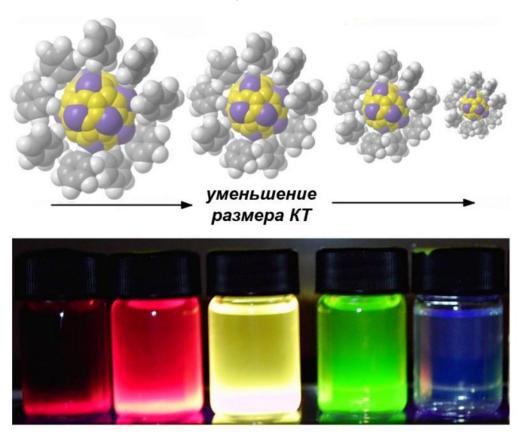


Аллегория...

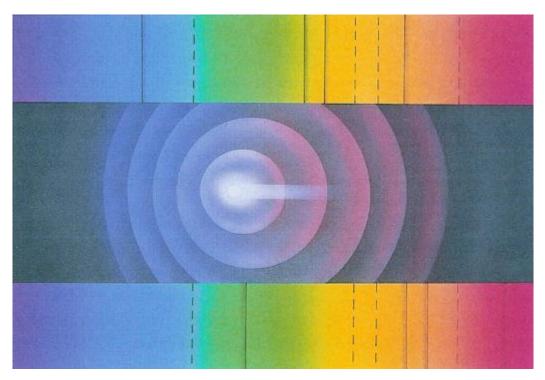
#### Релятивистские квантовые точки (2008, физика)

Квантовые точки – уже вполне стандартный элемент многих устройств электроники и светоизлучающих элементов.

- 1. Можно ли наблюдать невооруженным глазом рекомбинационное люминесцентное свечение квантовых точек кремния с размерами 3 нм и эффективной массой участвующих в излучательной рекомбинации носителей заряда  $\sim$ 0.3 массы свободного электрона, если точки движутся в открытом космическом пространстве со скоростью v = c/10, c скорость света в вакууме? (5 баллов)
- 2. Как изменится спектр свечения квантовых точек при их удалении или приближении к наблюдателю? (2 балла)



Квантовые точки (еще и светятся)



Эффект...

#### Солнечная батарея на квантовых точках (2008, физика)

Одним из достижений химии и физики полупроводниковых материалов последних лет стало получение коллоидных квантовых точек – полупроводниковых нанокристаллов, покрытых органическим стабилизатором. Наиболее интересным свойством таких нанокристаллов является зависимость длины волны люминесценции от размера нанокристалла. Это делает коллоидные квантовые точки потенциальным материалом для создания светоизлучающих устройств – светодиодов, светоизлучающих экранов. Однако устройства, выполняющие противоположную возможно создать функцию фотовольтаические пребразователи или солнечные батареи. Одна из принципиальных схем солнечной батареи на квантовых точках следующая. На токосъемный электрод наносится тонкий плотноупакованный слой из квантовых точек CdTe, затем слой, состоящий из кавнтовых точек CdSe, затем второй электрод.

- 1. Объясните принцип работы данной солнечной батареи. (2 балла) За счет чего возникает фотоЭДС. (1 балл) Какой из слоев квантовых точек отвечает за транспорт электронов, а какой за транспорт дырок? (1 балл) Какие другие пары полупроводников можно использовать в данной солнечной батарее? (1 балл)
- 2. Какие свойства коллоидных квантовых точек полезны для создания солнечных батарей? (1 балл) Зачем нужен стабилизатор? (1 балл) Какой стабилизатор необходимо использовать для создания солнечной батареи указанного типа и почему? (2 балла)
- 3. Начиная с какого минимального размера (радиуса) квантовых точек, данная солнечная батарея начнет эффективно преобразовывать солнечный свет в электрический ток? (3 балла) Квантовые точки считать идеальными, электростатическими эффектами пренебречь. Температуру поверхности солнца считать равной 6000 К. Для объемного CdTe энергия запрещенной зоны 1.5 эВ, эффективные массы электрона 0.13  $m_o$ , дырки 0.45  $m_o$ , для CdSe 1.8 эВ, 0.14  $m_o$ , дырки 0.35  $m_o$  соответственно.
- 4. Предложите и обоснуйте другие принципиальные схемы солнечных батарей на квантовых точках. (4 балла)



Свечение квантовых точек на основе селенида кадмия



Солнечные батареи в пустыне



Много традиционных солнечных батарей

## Квантовый светофор (2008, физика)

Известно, что наночастицы полупроводников (квантовые точки) меняют цвет при изменении размера.

- 1. Как Вы думаете, можно ли использовать кремниевые квантовые точки для создания дорожного светофора? (2 балла) Какие при этом могли бы быть размеры наночастиц? (1 балл) При оценке уровней квантования в наночастицах используйте метод эффективной массы для сферических наночастиц.
- 2. Оцените ширину спектра свечения квантовых точек при нормальных условиях и минимальную дисперсию их размеров для разрешения цветов светофора. (3 балла) Оцените роль экситонных эффектов и электрон-фононного взаимодействия в ширине спектра свечения. (2 балла) Какие способы возбуждения свечения (люминесценции) кремниевых квантовых точек Вы могли бы предложить? (2 балла)



Аллегория...

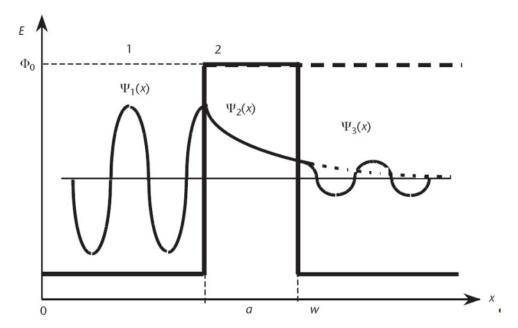
## Туннельный эффект (2008, физика)



Аллегория...

Одним из основных отличий наноструктур от макроскопических тел является зависимость их химических и физических свойств от размера. Наглядным примером этого служит туннельный эффект, который заключается в проникновении легких частиц (электрона, протона) в области, недоступные для них энергетически. Этот эффект играет важную роль в таких процессах как например перенос заряда в фотосинтетических устройствах живых организмов (стоит заметить, что биологические реакционные центры являются одними из наиболее эффективных наноструктур).

Туннельный эффект можно объяснить волновой природой легких частиц и принципом неопределенности. Благодаря тому, что частицы малого размера не имеют определенного положения в пространстве, для них не существует понятия траектории. Следовательно, для перемещения из одной точки в другую частица не должна проходить по линии, их соединяющей, и таким образом может «обходить» области, запрещенные по энергии. В связи с отсутствием у электрона точной координаты, его состояние описывают с помощью волновой функции, характеризующей распределение вероятности по координате. На рисунке показан типичный вид волновой функции при туннелировании под энергетический барьер.



Волновая функция в случае, если энергия частицы меньше высоты барьера Вероятность р проникновения электрона сквозь потенциальный барьер зависит от высоты U и ширины последнего 1:

$$p = exp\left(-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right),\,$$

где m — масса электрона, E — энергия электрона,  $\hbar$  — постоянная Планка с чертой.

1. Определите вероятность, того что электрон туннелирует на расстояние 0.1 нм, если разница энергий U-E=1 эВ. (2 балла) Рассчитайте разность энергий (в эВ и кДж/моль), при которой электрон сможет туннелировать на расстояние 1 нм с вероятностью 1 %. (2 балла)

Одним из наиболее заметных следствий туннельного эффекта является необычная зависимость константы скорости химической реакции от температуры. При уменьшении температуры константа скорости стремится не к 0 (как можно ожидать из уравнения Аррениуса), а к постоянному значению, которое определяется вероятностью туннелирования ядер р.

$$k(T) \approx Aexp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + A_p,$$

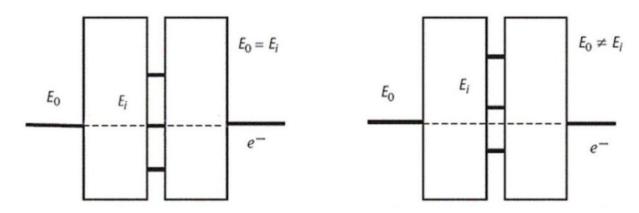
где A — предэкспоненциальный множитель,  $E_A$  — энергия активации. Это можно объяснить тем, что при высоких температурах в реакцию вступают только те частицы, энергия которых выше энергии барьера, а при низких температурах реакция идет исключительно за счет туннельного эффекта.

2. Из приведенных ниже экспериментальных данных определите энергию активации и вероятность туннелирования. (*3 балла*)

T, K	$k(T)$ , $c^{-1}$
------	-------------------

78	4.5×10–3
200	6.0×10–3
273	2.5

В современных квантовых электронных устройствах используется эффект резонансного туннелирования. Этот эффект проявляется, если электрон встречает два барьера, разделенные потенциальной ямой. Если энергия электрона совпадает с одним из уровней энергии в яме (это — условие резонанса), то общая вероятность туннелирования определяется прохождением через два тонких барьера, если же нет — то на пути электрона встает широкий барьер, который включает потенциальную яму, и общая вероятность туннелирования стремится к 0.



Резонансное туннелирование (слева), нерезонансное туннелирование (справа)

3. Сравните вероятности резонансного и нерезонансного туннелирования электрона при следующих параметрах: ширина каждого из барьеров 0.5 нм, ширина ямы между барьерами 2 нм, высота всех потенциальных барьеров относительно энергии электрона равна 0.5 эВ. (З балла) В каких устройствах используется принцип туннелирования? (З балла)

#### Оптический пинцет (2008, физика)

На сегодняшний день так называемый метод оптического пинцета широко применяется для изучения микро- и нанообъектов. Этот метод заключается в захвате микрообъектов, помещенных в кювету с жидкостью, сильно сфокусированным лазерным пучком. Захват обеспечивается действием сил светового давления на частицу со стороны лазерного пучка. В большинстве случаев эффективный потенциал такой оптической ловушки вблизи положения устойчивого равновесия аппроксимируется потенциалом гармонического осциллятора. Колебания частицы, амплитуда которых, как правило, составляет не более сотни нанометров, регистрируются по смещению лазерного луча, рассеянного на захваченном объекте, с помощью четырехсекционного фотодиода. При этом считается, что показания позиционно-чувствительного диода прямо пропорциональны смещениям объекта. Метод оптического пинцета применяется также для определения упругих свойств макромолекул, например, ДНК и полимеров. Для этого один «конец» молекулы иммобилизуют на подложку, а на второй закрепляют сферическую микрочастицу, захватываемую с помощью «оптического пинцета».

Рассмотрим эксперимент по изучению упругих свойств некоторой линейной макромолекулы (см. рисунки). С одного конца макромолекула длиной L=0.5 мкм закреплена на подложке, к ее другому концу прикреплена сферическая частица диоксида кремния диаметром D=1 микрон. Система помещена в водную среду (динамическая вязкость  $n=0.001~{\rm Ha\cdot c}$ ) при комнатной температуре. Сферическая частица, находясь в положении равновесия, захватывается оптическим пинцетом. Сигнал с квадрантного фотодиода регистрируется четырехканальным аналого-цифровым преобразователем с частотой дискретизации  $10~{\rm к}\Gamma$ ц по каждому из каналов. В ходе эксперимента определяются автокорреляционные функции колебаний частицы по координатам x и y. Ось x совпадает направлением молекулы.

1. По графикам получаемых корреляционных функций (см. рисунки) оцените коэффициент жесткости оптической ловушки, а также коэффициент жесткости макромолекулы. (5 баллов)

Далее ловушку начали отодвигать в положительном направлении вдоль оси x, при этом захваченная частица также начала менять свое местоположение.

2. Оцените максимально возможное смещение частицы, если длина волны лазера, используемого в эксперименте, равна 1064 нм. (5 баллов)

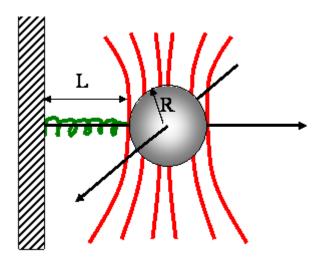


Рис. 1. Схема эксперимента

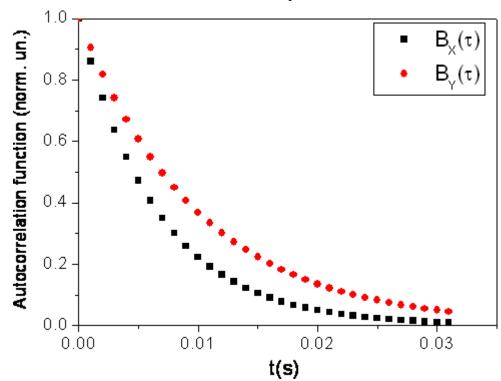


Рис. 2. Автокорреляционная функция колебания частицы в оптической ловушке

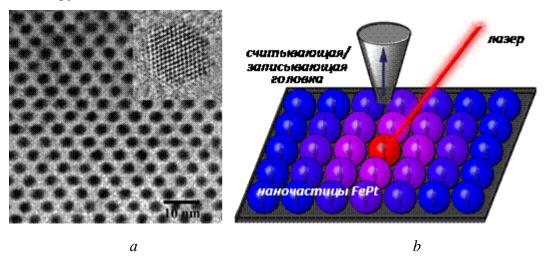
#### Магнитная запись (2008, физика)

Современные тенденции развития информационных технологий требует создания устройств хранения данных со сверхвысокой плотностью записи. Так, в обычных для нас устройствах HDD под один бит информации отводится весьма небольшая площадь: ширина магнитной дорожки составляет около 0,4 мкм, а длина участка дорожки, отводимого под 1 бит информации, не превышает 50 нм. В последнее время активно разрабатывается метод температурно-контролируемой записи, основанный на локальном (<10 нм) разогреве магнитной среды с помощью фокусированного лазерного пучка до температуры, близкой к температуре Кюри магнитной фазы, что позволяет локально перемагнитить одиночную частицу, не воздействуя на окружающие участки. Однако создание самой среды записи предполагает необходимость формирования планарной пространственно - упорядоченной системы изолированных магнитных наночастиц (для избежания сильных обменных взаимодействий между частицами в областях контактов) с одинаковой взаимной ориентацией осей легкого намагничивания всех элементов системы. В то же время, известно, что уменьшение размеров наночастиц приводит к возрастанию амплитуды температурных колебаний магнитного момента, что приводит существованию т.н. суперпарамагнитного предела – критического размера частиц, при котором температурные флуктуации магнитного момента вызывают спонтанное перемагничивание. Для преодоления этого ограничения было предложено использовать массивы анизотропных наночастиц магнитных материалов, что позволяет увеличить стабильность магнитных моментов за счет изменения энергии размагничивания, не увеличивая объем частицы. Такие подходы уже реализуются в настоящее время, что позволяет достигать плотности хранения информации на прототипах магнитных сред до 8 Гб/дюйм<sup>2</sup>, хотя технологические решения пока еще не предложены.

Попытайтесь разработать жесткий диск нового поколения сами:

- 1. Предложите экономически оправданные методы формирования пространственноупорядоченных массивов магнитных наночастиц с характерными размерами 5— 10 нм, удовлетворяющих всем указанным требованиям. (5 баллов)
- 2. Рассчитайте критические размеры сферических наночастиц Fe, Co, FePt, при которых температура блокировки (температура при которой частица переходит в суперпарамагнитное состояние) частицы будет составлять менее 300 К. Константы магнитнокристаллической анизотропии указанных материалов считайте в первом приближении равными константам объемных материалов. (3 балла)
- 3. Оцените значения температур блокировки и коэрцитивной силы анизотропных наночастиц Fe, Co, FePt диаметром 4 нм и длиной 4, 20, 50 и 100 нм (для расчета

размагничивающего фактора используйте приближение вытянутого сфероида). (*3 балла*) Оцените величины магнитно-дипольных взаимодействий между частицами в плотноупакованном массиве, если расстояние между ними равно диаметру частиц. (*3 балла*)

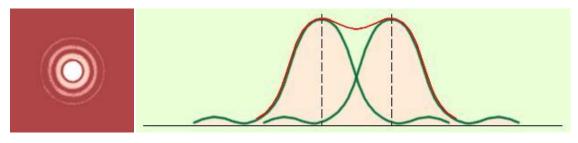


ПЭМ-изображение упорядоченной структуры из 3 нм частиц Fe-Pt (a) и схема записи информации на такой структуре с использованием лазерного нагрева (b)

#### Отделяем зерна от плевел... (2008, физика)

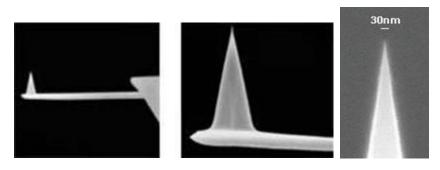
Одним из самых важных факторов, определяющих разрешение атомно-силового микроскопа (ACM) является конечный размер рабочей части используемого зонда. Кроме того, этот размер влияет на точность информации о форме и размерах объектов, которую можно получить с помощью ACM.

Из различных критериев разрешения, наиболее часто упоминаемым является критерий Рэлея. Из этого критерия следует, что два объекта, дающие сигналы одинаковой интенсивности разрешимы, если интенсивность минимума суммарного сигнала, который находится между этими объектами, составляет около 80% от максимальной интенсивности этого суммарного сигнала.



Критерий Рэлея

Очень часто рабочую область зонда представляют в виде конуса с полусферической вершиной. Параметрами в этом случае являются угол раствора конуса и радиус закругления его вершины. У стандартных кремниевых зондов, поставляемых российской компанией НТ-МДТ, угол раствора конуса не превышает 22°, а радиус кривизны его вершины составляет 10 нм.



Кантилевер

1. Полагая, для определенности, что изучаемые нанообъекты, находящиеся на поверхности, имеют форму полусферы и расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда, предложите параметры, характеризующие искажение формы таких нанообъектов на АСМ изображениях. Считать, для простоты, что угол раствора конуса зонда равен 0°. (2 балла)

- 2. Исходя из тех же предположений, оцените количественно зависимость точности определения размеров и формы нанообъектов от соотношения параметров, характеризующих рабочую часть зонда и параметров, характеризующих нанообъект. (2 балла)
- 3. Предполагая, что один слой нанообъектов сплошь покрывает поверхность, оцените, руководствуясь критерием Рэлея, разрешение, которое может быть получено с помощью стандартных кремниевых зондов. (2 балла)
- 4. Сравните точность определения параметров, характеризующих указанные нанообъекты в двух случаях (2 балла):
  - а) нанообъекты расположены на расстояниях, значительно превышающих их размеры и размеры рабочей части зонда;
  - б) нанообъекты сплошь покрывают поверхность в один слой.

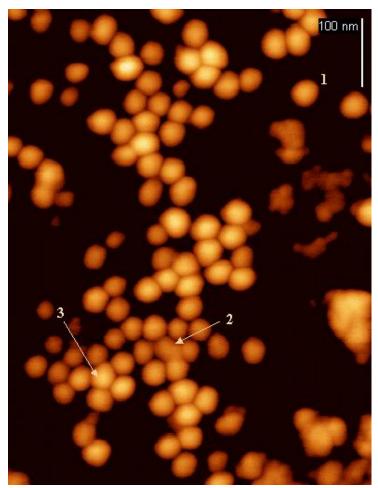
## Вирус Менго (2009, школьники, биология)

Известно, что вирусные оболочки, построенные из большого числа копий одинаковых белковых субъединиц, должны иметь симметричное строение.

1. Почему? (2 балла)

По типу симметрии оболочки (капсиды) вирусы подразделяются на спиральносимметричные (палочки) и икосаэдрические (икосаэдры).

Вирус Менго — это икосаэдрический РНК-содержащий вирус диаметром около 30 нм, вызывающий невропатию грызунов. При сорбции на слюду вирус агрегирует и образует плотные слои или отдельные островки в зависимости от концентрации. На рисунке приведено изображение вируса Менго на слюде, полученное при помощи атомносилового микроскопа.



Изображение с атомно-силового микроскопа

2. Рассмотрите изображение и объясните, почему высота частицы *1* составляет 25 нм, частицы 2–26 нм, а частицы 3–29 нм. (5 баллов)

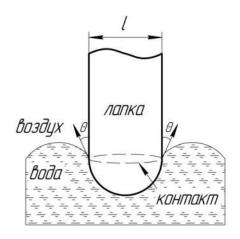
#### Водомерка (2009, биология)

Как мы знаем из физики, поверхность воды покрывает пленка. У нее особые свойства, которые и используют клопы-водомерки. Из поколения в поколение перемещались эти насекомые с берега на плавающие листья, а затем и просто на воду. Лапки их обросли волосками-щетинками, особью железы вырабатывают для них смазку, которая отталкивает частицы воды. Благодаря этому лапки остаются сухими, и легкое насекомое не тонет, слегка продавливая пленку. Вот почему водомерка легко бегает по воде. Но стоит лапкам намокнуть, и они будут погружаться в воду; ловкая водомерка превратится в беспомощное существо, поспешит на берег, чтобы обсушить лапки и смазать их жиром. Более того, большое значение играют размеры водомерки. Как известно, с уменьшением линейных размеров объектов, значительным образом меняются и силы, которые на них действуют. В частности, при уменьшении водомерки в 10 раз, капиллярные силы, удерживающие её на поверхности воды, уменьшаются также в 10 раз (т.к. они пропорциональны линейному размеру водомерки). В то же время, сила тяжести уменьшается в 1000 раз (т.к. она пропорциональна уже не линейному размеру, а объему водомерки). Таким образом, в микромире капиллярные силы оказывают значительно большее влияние, чем силы тяжести, и не позволяют водомерке утонуть.

- 1. Определите, при каком размере лапки (диаметре l, см. рис.) водомерка начнет тонуть? (5 баллов) Для простоты принять, что водомерка опирается только на одну лапку (конечно, у нее их больше). Считать, что поверхностное натяжение воды на границе с воздухом:  $\sigma \cong 70 \cdot 10^{-3}$  Н/м, плотность воды  $\rho = 1000 \, \mathrm{kr/m}^3$ , угол смачивания  $\theta = 30^\circ$ .
- 2. Что произойдет с водомеркой, если на поверхности воды разлита нефть (1 балл), вода стала соленой (1 балл) или в нее попали детергенты? (1 балл)



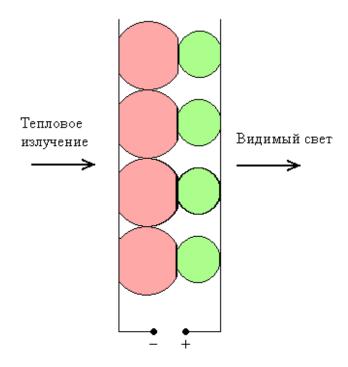
Клоп - водомерка



Упрощенная модель лапки водомерки...

## Тепловизор (2009, простые задачи)

Предлагается построить тепловизор (прибор ночного видения, работа которого основана на улавливании инфракрасного излучения нагретых тел) на квантовых точках CdTe и CdSe, образовав гетеропереход между слоями этих квантовых точек. Подбирая размеры квантовых точек, можно добиться преобразования теплового излучения в видимый свет.



- 1. Какой из слоёв квантовых точек (CdTe или CdSe) поглощает тепловое излучение, а какой испускает видимый свет? (2 балла)
- 2. Какими должны быть размеры квантовых точек, чтобы с помощью такого прибора можно было видеть в темноте предметы при комнатной температуре? (2 балла) Для объемного CdTe энергия запрещенной зоны 1.5 эВ, эффективные массы электрона  $0.13 \ m_o$ , дырки  $0.45 \ m_o$ , для CdSe  $-1.8 \$  эВ,  $0.14 \ m_o$ , дырки  $0.35 \ m_o$  соответственно. Для чего нужен источник тока в этом приборе? (1 балл)
- 3. Оцените, с какого максимального расстояния можно наблюдать в тепловом диапазоне предметы, находящиеся при температуре порядка 300 K, если в видимый свет преобразуется 50 % энергии теплового излучения. (2 балла) Можно ли с помощью такого прибора увидеть человека сквозь стену из кирпича, бетона, железа, и если да, то при какой максимальной толщине стены? (1 балл) Оцените угловую разрешающую способность тепловизора, если радиус его объектива равен r = 3 см. (1 балл) При оценке разрешающей способности пользуйтесь критерием Рэлея.

# Разбиваем лед на наношарики (2009, школьники, физика)

Получение наноматериалов по технологиям «сверху вниз» – достаточно энергоемкий процесс.

Оцените, например, энергию взаимодействия между молекулами воды во льду (3 балла), а также энергию, которую нужно потратить, чтобы разбить 1 грамм льда на сферические наночастицы диаметром 100 нм. (5 баллов) Удельные теплоты плавления льда и парообразования, а также коэффициент поверхностного натяжения воды считать известными (найти самостоятельно).



Просто лед. Недобитый

## Аэрозоль (2009, школьники, физика)

В ряде методов химического синтеза (и не только) требуется воду или водные растворы превратить в аэрозоль — взвесь мельчайших капель в газовой среде. Рассмотрите следующий способ получения «нанокапель» воды.

Из вертикального сопла вылетает параллельная струя воды со скоростью V, которая ударяется нормально к твёрдой поверхности и разбивается на мелкие капли различного диаметра. Оцените скорость струи воды V, необходимую для получения капель размером порядка 100 нм; 10 нм. (Поверхностное натяжение воды  $s=0.07\,\mathrm{H/m.}$ ) Можно ли услышать эту струю? (5 баллов)



Ниагарский водопад со своей знаменитой водяной пылью

# К вопросу о пчеловодстве (2009, простые задачи)

Представьте, что учеными была выведена нанопчела размером около 50нм. (а вдруг!..)

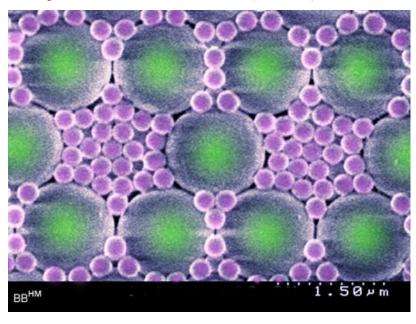
- 1. На какой частоте она жужжит, когда летает? *(2 балла)* Какова длина возникающих звуковых волн и насколько далеко эту пчелу можно было бы услышать? *(2 балла)*
- 2. С какими проблемами может столкнуться такой организм при полете? (1 балл)
- 3. Предложите возможные варианты использования таких нанопчел. (1 балл)



Да, это большая пчела...

# Нанотехнологии и фотоника (2009, простые задачи)

Приведите несколько примеров нанотехнологий, находящих применение в оптических системах. Предложите несколько новых, перспективных по Вашему мнению, наноматериалов для применения в области оптики. (5 баллов)



Из жизни фотонных кристаллов (раздел Галерея, "Владимир Владимирович")

## В космосе (2009, простые задачи)

Облако из дискретных сферических металлических наночастиц находится в околоземном безвоздушном пространстве (космос).

- 1. Каков характер размерной зависимости температуры наночастиц, нагреваемых излучением Солнца? (1 балл)
- 2. С учетом усредненной величины коэффициента отражения света оцените, в течение какого времени нагрелись бы до температуры плавления наночастицы меди радиусом 50 и 500 нм. (1 балл)
- 3. Должна ли зависеть (и почему) излучательная способность наночастиц от их размера и как это скажется на температуре наночастиц, нагреваемых излучением Солнца. (2 балла)

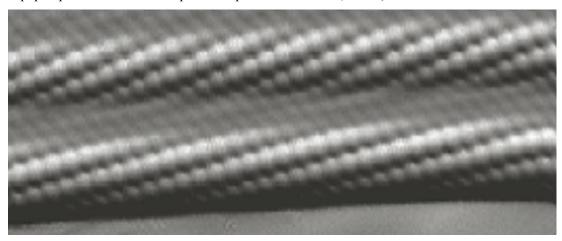


В Космосе...

## Вижу нанотрубку! (2009, простые задачи)

Одностенные углеродные нанотрубки, полученные (как считается) впервые в 1993 году методом каталитического дугового испарения графита, являются сегодня примером одних из наиболее интересных наноструктур и вызывают огромный интерес исследователей во всем мире благодаря уникальным структурным и электрическим свойствам (высокий фактор анизотропии, изменяемая электрическая проводимость) в сочетании с их необычным механическим поведением (высокие значения модуля Юнга и предела прочности на разрыв). На сегодняшний день углеродные нанотрубки стали наиболее широко используемым нанообъектом для практического применения в технологиях электроники, механики или при создании наноэлектромеханических систем. Однако, как выяснилось в результате многих экспериментов, практически все свойства нанотрубок оказались сильно зависящими от их структуры (типа свертки), а эффективные методы разделения ОСНТ так и не были разработаны до настоящего времени. В связи с этим для создания реальных наноустройств оказалось необходимым знать и уметь предсказывать свойства ОСНТ в зависимости от наблюдаемой хиральности трубок. Попытайтесь сделать это и вы. По данным СТМ изображений одностенных углеродных нанотрубок определите:

- 1. Хиральность и диаметр ОСНТ на изображении. (1 балл)
- 2. Электрические свойства ОСНТ. (1 балл)
- 3. Предположите, с помощью каких методов возможно локальное исследование упомянутых выше параметров. Обоснуйте свои предположения. (2 балла)
- 4. Возможно ли использование этих нанотрубок для создания электролюминесцентных устройств? (1 балл) В какой области может наблюдаться излучение от данных нанотрубок? (1 балл)
- 5. Предложите способы манипуляции и создания контактов на отдельных ОСНТ для формирования полевого транзистора на их основе. (1 балл)



#### Электронная бумага (2009, школьники, физика)

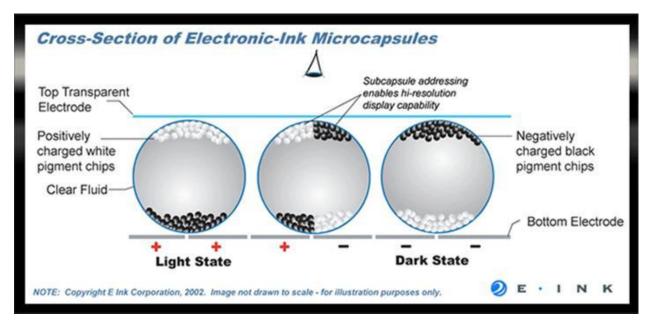
Сравнительно недавно рядом компаний была разработана и внедрена в производство так называемая «электронная бумага». В настоящее время электронная бумага применяется в портативных электронных устройствах («электронные книги», мобильные телефоны и т.п.).

Принцип работы электронной бумаги в простейшем случае основан на следующем. Суспензия черных и белых микрочастиц (черные заряжены положительно, белые — отрицательно) помещается в зазор от 10 мкм до 100 мкм между двумя прозрачными электродами. Каждый из электродов разделен на сетку пикселей. После приложения положительного или отрицательного напряжения к пикселю, к верхнему электроду за счет электростатических сил притянутся черные или белые частицы. Тем самым, данный пиксель окрашивается в черный или белый цвет.

1. Как окрасить пиксель в «серый цвет»? (1 балл)

Достоинствами электронной бумаги являются в первую очередь компактность (толщина «листа» такой бумаги сравнима с обычной) и низкое энергопотребление, которое затрачивается в основном лишь на переключение состояний.

- 2. Считая микрочастицы сферическими частицами радиуса R и обладающими зарядами q, оценить минимальное напряжение, необходимое для переключения пикселя (с черного на белый и наоборот). Плотность частиц  $\rho_1 = 2000 \text{ кг/м}^3$ , плотность жидкости  $\rho_2 = 1000 \text{ кг/м}^3$ . Считая динамическую вязкость жидкости, в которую помещены частицы, заданной  $(\eta)$ , определить время отклика. Определить зависимость времени отклика дисплея от толщины зазора. (5 баллов) Каким должно быть напряжение на электродах, чтобы время отклика дисплея не было заметно глазом? Рассмотреть случай зазора между электродами d = 10 мкм и d = 100 мкм, R = 1 мкм, Q = 10e (Q = 10e (Q = 10e ) заряд электрона), Q = 10e (Q = 10e ) Па·с. (5 баллов)
- 3. На каких еще принципах могут быть основаны технологии создания «электронной бумаги» различных видов? (3 балла)



"Строение" одного из типов "электронной бумаги"

#### Сколько вешать в нанограммах? (2009, школьники, физика)

Процесс осаждения вещества из жидкой или газовой фазы на твердую поверхность играет чрезвычайно важную роль во многих областях нанотехнологий. Например, используя последовательные процедуры нанесения тонких пленок различных веществ сквозь специально подготовленные трафареты (называемые масками), получают транзисторы размером в несколько десятков нанометров. Другим примером могут служить сенсоры, определяющие концентрации веществ в газовой фазе или растворе. Для того чтобы прибор «почувствовал» определяемое вещество, его молекулы, как правило, должны связаться с чувствительной поверхностью сенсора.

Как же контролировать процесс осаждения вещества на поверхность? Взвесить! Но для этого нам понадобятся очень чувствительные весы. Они называются кварцевые микровесы (quartz crystal microbalance, QCM). Основу этого прибора составляет кварцевая пластина. Сверху и снизу этой пластины нанесены золотые электроды. При подключении к этим электродам переменного напряжения пластина начинает колебаться за счет явления обратного пьезоэффекта.

1. Что такое прямой и обратный пьезоэффект? (1 балл) Почему при приложении переменного напряжения пластина начинает колебаться? (2 балла) Почему при этом была взята именно кварцевая пластинка, а не стеклянная (того же состава)? (1 балл)

За счет того, что пластина вырезана из кристалла кварца под определенным углом, она совершает так называемые сдвиговые колебания, как бы покачиваясь из стороны в сторону. При определенной частоте переменного напряжения в такой колебательной системе наступает резонанс. Казалось бы, какое отношение к весам имеет эта дергающаяся пластинка? Оказалось, что при осаждении вещества на поверхности этого устройства происходит понижение резонансной частоты пластины (вспомним изменение резонансной частоты пружинного маятника при изменении массы груза). Масса осажденного вещества связана с изменением резонансной частоты соотношением Сауэрбрея:

$$\Delta m = -C \Delta f$$
,  $C = \frac{A \sqrt{\rho_{\kappa g} \mu_{\kappa g}}}{2f_0^2}$ ,

где C – коэффициент чувствительности резонатора, A – площадь пластины,  $\rho_{\kappa g}$  – плотность кварца,  $\mu_{\kappa g}$  – сдвиговый модуль упругости кварца,  $f_0$  – исходная частота резонанса.

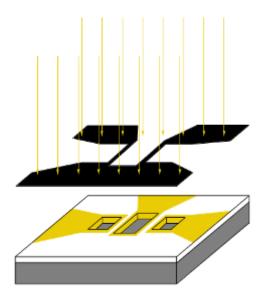
2. Рассчитайте коэффициент чувствительности кварцевых микровесов с резонансной частотой 12 МГц и площадью 22 мм², если  $\rho_{\kappa \theta} = 2.648 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu_{\kappa \theta} = 2.947 \cdot 10^{11} \text{ г/(см} \times \text{c}^2)$ . (1 балл)

С помощью кварцевых весов контролируют также процесс нанесения элементов интегральных схем.

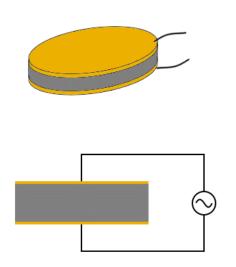
3. Принимая, что точность определения резонансной частоты кристалла в вакууме составляет 0.03 Гц, рассчитайте минимальную массу золота, которую можно «взвесить» на таких весах. (1 балл) Сколько атомарных слоев золота содержится в этом количестве, если считать, что золото равномерно покрывает пластину с одной стороны? (1 балл)

Благодаря тому, что кварцевые микровесы могут работать не только в вакууме и на воздухе, но и в жидкости, они получили широкое распространение в биохимии. Например, закрепив (иммобилизовав) на поверхности весов распознающие биомолекулы, специфически захватывающие из раствора определяемое вещество, мы получаем один из вариантов биосенсора. Наибольшее распространение получили иммунобиосенсоры (распознающие молекулы – антитела, чаще всего моноклональные) и ДНК-биосенсоры (распознающие молекулы – короткие фрагменты ДНК или РНК).

- 4. Какие классы биомолекул можно определять при помощи наногравиметрических биосенсоров, используя в качестве распознающих элементов а) антитела; б) короткие одноцепочечные фрагменты ДНК (РНК), в) аминокислоты. Объясните принципы распознавания определяемого вещества в указанных Вами случаях. (2 балла)
- 5. Оцените, какое минимальное число молекул белка с молекулярной массой 150 000 могут «взвесить» кварцевые микровесы из пункта 2, если точность определения резонансной частоты в жидкости составляет 0.1 Гц. (1 балл)
- 6. В каких еще областях науки, техники, медицины Вы бы предложили использовать «нановесы»? (1 балл) Какие еще бывают кострукции у «нановесов»? (1 балл)



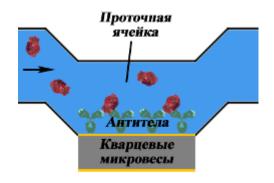
Схематическое изображение изготовления электродов транзистора с использованием масочного напыления.



Общий вид QCM-сенсора и сдвиговые колебания, возникающие в пластине при приложении переменного напряжения.



Установка для масочного нанесения элементов интегральных схем.



Наногравиметрический иммунобиосенсор.

## Человек-Паук: миф или реальность? (2009, школьники, физика)

Области биомиметики и бионики – одни из самых перспективных и интересных областей науки и техники.

Природа часто вдохновляет учёных на создание "умных" материалов. Так, известно, что маленькая тропическая ящерица – геккон – обладает удивительной способностью. Она без особого труда может бегать не только по отвесным стенам, но и по потолку. Сила сцепления лап ящерицы с поверхностью составляет 10 H/cм<sup>2</sup>.

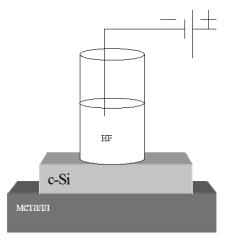
- 1. Расскажите, за счёт чего ей это удаётся? (1 балл)
- 2. Оцените массу геккона, если при беге он использует только 3 % от «силы сцепления»? Считайте, что площадь лапки ящерицы составляет 100 мм<sup>2</sup>. (1 балл)
- 3. Оцените максимальный теоретический груз, который может удерживать геккон, если известно, что он использует всего 0,04 % поверхности своих удивительных лапок. (1 балл)
- 4. Рассчитайте, какого минимального размера должна быть обувь Человека-Паука, если она изготовлена из материала, используемого гекконом, и имеет такой же запас прочности? (2 балла)
- 5. Сможет ли обычный человек быстро передвигаться по стенам в такой аммуниции? (1 балл) А по грязной стене? (1 балл)
- 6. Предложите искусственный материал, похожий на то, что имеется на лапках геккона? (1 балл)



Ящерица на стекле

## Пористый кремний (2009, школьники, физика)

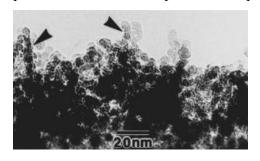
Электронные и оптические свойства кремния можно значительно изменить, формируя наноструктуры в виде пространственно разделённых кристаллических участков с минимальными размерами несколько нанометров (нанокристаллы). Кремниевые нанокристаллы могут быть получены простым способом электрохимического травления кристаллического кремния (c-Si) в растворе плавиковой кислоты (HF), как схематично показано на рис.1.



Puc. 1

## 1. Объясните, как это происходит. (2 балла)

При этом из объема исходного материала селективно удаляется (вытравливается) вещество и формируется плотная сеть мельчайших пор, разделяющих непротравленные участки, где атомы кремния занимают те же места, что и в исходном кристалле с-Si. В результате получается так называемый пористый кремний (ПК). На рис.2 показано изображение участка ПК в просвечивающем электронном микроскопе.



Puc. 2

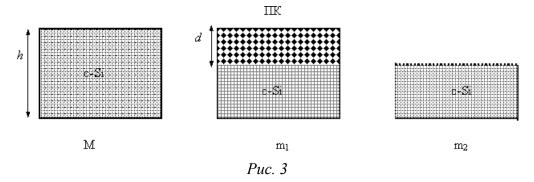
Важнейшей характеристикой ПК является так называемая пористость (P), определяемая как отношение объема пор (объема удаленного при травлении вещества) к полному объему пористого слоя (исходному геометрическому объему до травления):  $P = V_{nop}/V$ . Иногда пористость выражают в процентах:  $P = (V_{nop}/V) \cdot 100\%$ , что подчеркивает ее значение как меры удаленного при травлении объема вещества. При этом, очевидно,

справедливо равенство:  $V = V_{nop} + V_{Si}$ , где  $V_{Si}$ - суммарный объем кремниевых нанокристаллов в ПК. В случае достаточно высокой пористости (обычно P > 0,6-0,7) оставшиеся кремниевые «остатки» имеют нанометровые размеры и являются сетью нанокристаллов, в которых носители заряда приобретают специфические свойства вследствие квантового размерного эффекта.

#### 2. Что это за свойства? (1 балл)

Это приводит к изменению электронных и оптических свойств материала. В частности, ПК становится оптически более прозрачным и менее электропроводящим, чем исходный кристаллический кремний. При оптическом или электрическом возбуждении в ПК наблюдается эффективная люминесценция в видимом диапазоне спектра, спектральные характеристики которой позволяют судить о размерах кремниевых нанокристаллов, составляющих ПК.

3. Люминесцирует ли «объемный кремний» или только ПК, и почему? (2 балла)



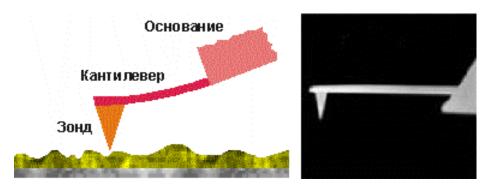
Зная параметры исходной кремниевой пластины, используемой для получения ПК, а также результаты взвешиваний пластины после формирования пористого слоя, можно определить важные характеристики полученных наноструктур. Так, рассмотрим исходную пластину кристаллического кремния (плотность равна 2 г/см<sup>3</sup>) в форме диска толщиной h=1 мм и массой M=10 г. В процессе электрохимического травления часть пластины стала пористой (рис.3). Масса пластины после формирования на ней слоя ПК составила  $m_1=6$  г, а после удаления данного слоя она оказалась равна  $m_2=5$  г.

- 4. Какова величина пористости P получившегося ПК? (2 балла)
- 5. Предполагая, что ПК представляет собой слой на поверхности оставшейся кремниевой пластины, определить его толщину d. (2 балла)
- 6. Предполагая, что ПК состоит из слабо связанных сферических нанокристаллов с радиусом R = 2 нм, определить их число в получившемся пористом слое (1 балл) и полную площадь их поверхности. (1 балл)

## Как измерить наносилы, нанопрофиль и нанотрение (2009, школьники, физика)

Сканирующая силовая микроскопия — один из наиболее мощных методов изучения объектов нанотехнологии. Самой распространенной разновидностью силовой микроскопии является атомно-силовая микроскопия, которая использует для изучения объектов зонд нанометровых размеров, закрепленный на «микропружине» — кантилевере (рис.1).

1. Из каких материалов состоит кантилевер и как их изготавливают? (5 баллов)



Puc.1. Схематическое изображение и электронная микрофотография типичного кантилевера с зондом

Силовое взаимодействие конца зонда с изучаемым нанообъектом приводит к изгибу кантилевера, который обычно детектируется с помощью оптической системы, выполненной по схеме оптического рычага (рис.2). В этой схеме изгиб кантилевера приводит к перемещению пятна отраженного лазерного луча на четырехсекционном фотодиоде. Это перемещение изменяет соотношение фототоков от различных секций, которое измеряется с помощью электронных схем.

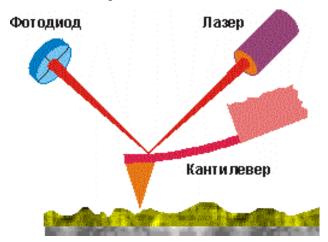


Рис.2. Схема системы детектирования изгиба кантилевера оптической системой

2. Оценить, как зависит от геометрических параметров схемы соотношение смещения пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда, вызванному

взаимодействием зонда с нанообъектом (3 балла), используя следующие предположения:

- а) при взаимодействии зонд перемещается на расстояние, много меньшее, чем длина кантилевера;
- б) длина пути лазерного луча от кантилевера до фотодиода много больше, чем длина кантилевера;
- в) лазерный луч идет вдоль длинной стороны кантилевера;
- г) угол падения лазерного луча на кантилевер равен  $\frac{\pi}{4}$ , а отражение лазерного луча от кантилевера зеркальное;
- д) изгиб кантилевера можно представить как его поворот вокруг оси, проходящей по линии его крепления к основанию;
- е) сила взаимодействия острия зонда с нанообъектами направлена перпендикулярно плоской части кантилевера.

Типичный кантилевер для контактных режимов имеет длину 300 микрон, ширину 30 микрон и толщину 1 микрон. Жесткость такого кантилевера составляет  $0.1 \frac{H}{M}$ .

3. Предполагая, что расстояние от кантилевера до фотодиода составляет 10 см, а фотодиод может зарегистрировать смещение лазерного пятна на 100 нм, оценить минимальную силу взаимодействия острия зонда с нанообъектом, которую можно зарегистрировать. (2 балла)

Самым простым режимом работы атомно-силового микроскопа является измерение нанорельефа поверхности. При этом образец перемещается под зондом по растру (рис.3), а с помощью оптической системы детектирования стабилизируется изгиб кантилевера (и сила взаимодействия конца зонда с участком поверхности).

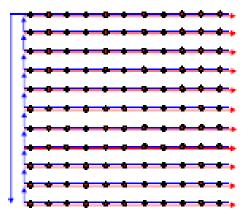


Рис.3. Схематическое изображение процесса сканирования: прямой ход обозначен красными стрелками, обратный - синими; регистрация информации производится в выделенных точках при прямом проходе

Кроме рельефа поверхности на нанометровых масштабах с помощью сканирующей силовой микроскопии можно исследовать и другие характеристики, например локальную силу трения. Для этого при перемещении образца с помощью оптической системы детектируется не только изгиб, но и кручение кантилевера (рис.4).

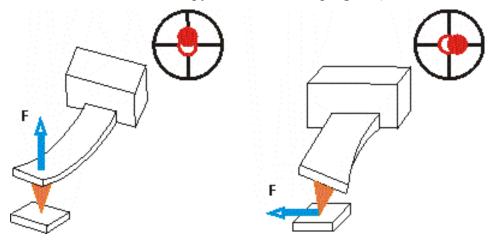


Рис.4. Изгиб и кручение кантилевера, детектируемые при исследовании нанорельефа (слева) и локальной силы трения (справа), а также силы, которые их вызывают и соответствующие смещения пятна на фотодиоде

При этом одновременно регистрируется два сигнала: сигнал, соответствующий рельефу и сигнал, соответствующий кручению кантилевера. К сожалению, изгиб кантилевера вызывается не только трением, но и рельефом поверхности. На наклонных участках сила нормальной реакции образца имеет горизонтальную составляющую (рис.5).

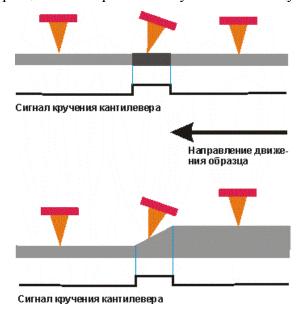


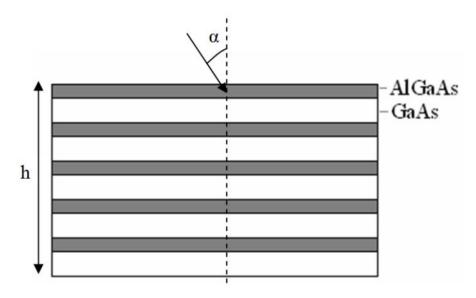
Рис.5. Схема формирования сходных сигналов кручения кантилевера за счет различных коэффициентов трения (вверху) и особенностей рельефа (внизу)

Поэтому регистрируемые латеральные силы несут информацию как о распределении силы трения, так и о рельефе поверхности.

- 4. Предложите способ или способы, с помощью которых можно было бы отделить информацию о локальном коэффициенте трения от информации о рельефе образца. (З балла)
- 5. Какие еще режимы «съемки» используются в сканирующей зондовой микроскопии и в чем их суть? (4 балла)

## Луч света в полупроводниковой сверхрешетке (2009, школьники, физика)

Сверхрешетка представляет собой периодическую структуру тонких чередующихся слоев различных полупроводников. Такие структуры применяют в полупроводниковых электронных и светоизлучающих приборах. Важным примером является использование сверхрешеток в полупроводниковых лазерах на основе GaAs/AlGaAs. За разработку принципов создания и использования таких структур, называемых также гетероструктурами, российскому ученому Ж.И.Алферову была вручена Нобелевская премия 2000 г.



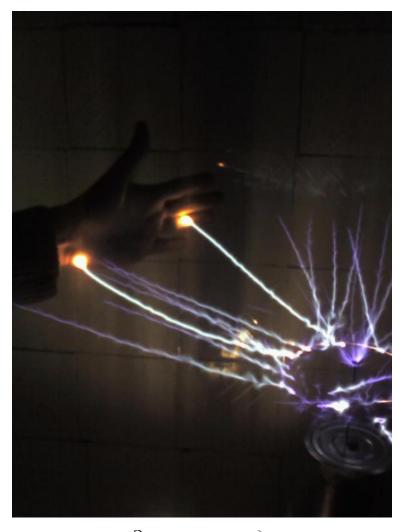
Рассмотрим сверхрешетку толщиной h=350 нм, состоящую из N=10 чередующихся пар слоев, на которую падает луч света под углом  $\alpha=30^{0}$ . Интенсивность света, вышедшего из сверхрешетки, уменьшилась в 3 раза.

Найти толщины слоев (3 балла) и расстояние по горизотали, на которое относительно точки входа сместится луч после прохождения сверхрешетки. (3 балла) Коэффициенты поглощения света  $k_{\text{GaAs}} = 6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ ,  $k_{\text{AlGaAs}} = 2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , показатели преломления света  $n_{\text{GaAs}} = 3,3$  и  $n_{\text{AlGaAs}} = 3$ .

## Локальное поле (2009, школьники, физика)

К тонкому металлическому зонду с радиусом заострения кончика R = 200 нм подносят электрически заряженную наночастицу серебра (r = 10 нм, q = 10e, e - заряд электрона).

- 1. Определить, во сколько раз сила взаимодействия частицы и зонда больше, чем взаимодействие этой же частицы с ровной металлической поверхностью, при одинаковом расстоянии между ними, l=100 нм. (4 балла)
- 2. Для чего могут использоваться такие проводящие зонды на практике, в том числе в области нанотехнологий? (2 балла)

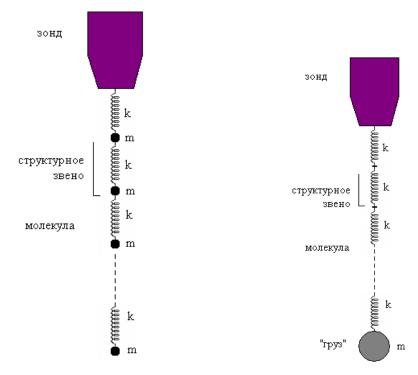


Электрическое чудо

## Упругие свойства макромолекул (2009, школьники, физика)

Давно идут споры, относить ли высокомолекулярные соединения, дендримеры, белки и пр. к нанообъектам. В любом случае, это вещества, которые самым непосредственным образом используются для создания наноматериалов и наноустройств. Число атомов, входящих в состав макромолекул, имеет порядок сотен тысяч или миллионов. Атомы, из которых состоят полимеры, образуют линейные или разветвлённые цепи, а также пространственные трёхмерные структуры, в том числе упорядоченные. Исследование полимеров чрезвычайно важно и с фундаментальной, и с практической точек зрения.

1. Приведите примеры использования макромолекул в нанотехнологиях. (3 балла) Представим, что мы изучаем упругие свойства линейных макромолекул (неразветвлённых цепочек из повторяющихся структурных звеньев). При небольшом растяжении эти молекулы подчиняются закону Гука. Наша задача — измерить коэффициент жёсткости молекулы или отдельного структурного звена.

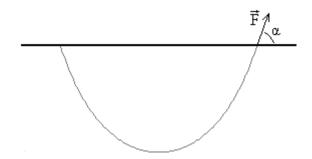


Некто предложил для этого следующий эксперимент. Измерим длину молекулы в недеформированном состоянии. Молекула состоит из n=200000 структурных звеньев. Каждое звено будем считать состоящим из «пружинки», жёсткость которой требуется измерить, и «грузика», масса которого известна и равна  $m=1,8\cdot 10^{-25}$  кг. Затем подвесим молекулу за один конец на острие специального зонда в сосуде, в котором создан высокий вакуум. Молекула растянется под действием силы тяжести. Измерив длину растянутой молекулы, можно вычислить коэффициент жёсткости k одного структурного звена.

2. Вычислите, насколько изменится длина молекулы под действием силы тяжести, если коэффициент жёсткости её структурного звена равен k = 0.04 Н/м. Сделайте вывод о том, можно ли было измерить этот коэффициент в предложенном эксперименте. (3 балла)

Предложен другой эксперимент. Возьмём макромолекулу (пусть число её структурных элементов равно n=200000), подвесим её за один конец в сосуде, где создан высокий вакуум, как в предыдущем эксперименте. К нижнему концу молекулы прикрепим микрочастицу, масса которой много больше массы молекулы (пусть масса этой микрочастицы равна  $m=1,2\cdot 10^{-16}~{\rm kr}$ ). Вблизи сосуда (сверху над зондом) поместим источник звука. Будем менять частоту источника и выясним, при какой частоте амплитуда колебаний микрочастицы максимальна. По этим данным можно вычислить коэффициент жёсткости k одного структурного звена. Представим, что такой эксперимент проведён, и максимум амплитуды колебаний микрочастицы наблюдается, когда длина звуковой волны в воздухе равна  $\lambda=15~{\rm cm}$ .

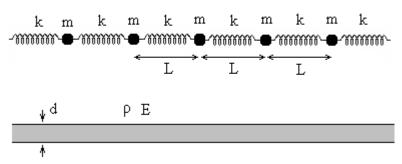
3. Вычислите коэффициент жёсткости k одного структурного звена по этим данным. Массами структурных звеньев для простоты пренебречь. (3 балла) «Среднее звено». Представим, что длинная макромолекула общей массой  $M=10^{-18}\,\mathrm{kr}$  подвешена за два конца к горизонтальной подложке. При этом оказалось, что силы, действующие на молекулу в точках подвеса, образуют угол  $\alpha=60^{\circ}$  с горизонтом.



4. Найдите силу натяжения среднего звена молекулы. (3 балла)

«Дискретность и непрерывность». При рассмотрении упругих свойств можно пользоваться различными моделями макромолекулы. В первых вопросах этой задачи была рассмотрена дискретная модель молекулы: молекула состоит из конечного числа структурных звеньев, каждый из которых можно приближённо смоделировать грузиком и пружинкой. Параметрами этой модели являются масса «грузика» m, коэффициент жёсткости пружинки k и длина структурного звена L.

#### Дискретная модель



Непрерывная модель

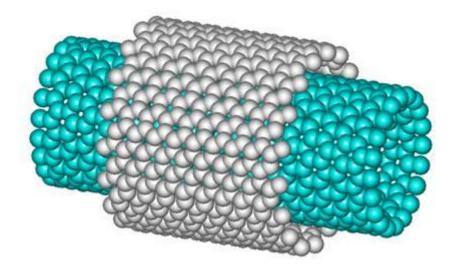
Однако в некоторых случаях может оказаться существенной «эффективная толщина» молекулы d. В этом случае молекулу можно модельно рассматривать как упругий жгут диаметра d, сделанный из материала плотностью  $\rho$  с модулем упругости (модулем Юнга) E. Параметрами этой модели являются d,  $\rho$  и E, причём последние два из них необходимо вычислить, зная параметры дискретной модели m, k и L.

- 5. Выведите формулы, позволяющие рассчитывать параметры  $\rho$  и E, если известны параметры дискретной модели m, k и L, а также эффективный диаметр молекулы d. (2 балла)
- 6. Насколько увеличится длина резинового жгута, имеющего в недеформированном состоянии длину  $L_o = 1$  м, плотность  $\rho = 400$  кг/м<sup>3</sup> и модуль упругости  $E = 16000 \text{ H/m}^2$ , если его вертикально подвесить за один конец? (3 балла)

#### Наноподшипник (2009, наноинженерия)

Однослойные углеродные нанотрубки могут обладать элементами симметрии, среди которых мы ограничимся поворотными осями симметрии направленными вдоль оси трубки и трансляциями вдоль трубки. При росте углеродных трубок, наряду с однослойными, образуются и многослойные нанотрубки, с расстояниями между слоями приближенно равными межплоскостному расстоянию в кристалле графита.

Задавшись вышеуказанными элементами симметрии каждой из трубок, сделайте теоретический анализ энергии связи трубок в зависимости от элементов симметрии каждой из трубок, составляющих двухслойную нанотрубку (см. рисунок). (7 баллов)



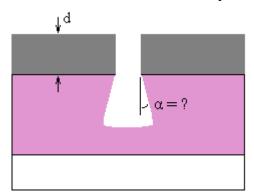
Двухслойная нанотрубка

#### Плазменное травление (2009, наноинженерия)

Одним из методов создания микро- и наноструктур и микроэлектронных схем является метод плазменного травления. На подложку наносят слой субстрата (обычно металла), из которого требуется получить нужную структуру (рис. а). Затем поверх субстрата наносят маску — своеобразную копию нужной структуры (рис. б). Метод применим тогда, когда создать копию структуры из материала маски проще, чем саму структуру. После нанесения маски образец помещают в плазму, находящуюся в электрическом поле (субстрат иногда служит одним из электродов, создающих поле), и происходит травление. Ионы плазмы реагируют с субстратом, расщепляя его, но не расщепляя маску. В итоге получается требуемая структура (рис. в).



Одна из технических трудностей заключается в том, что ионы плазмы участвуют в хаотическом тепловом движении и «бомбардируют» субстрат не в одном направлении, а беспорядочно. Поэтому «стенки» субстрата получаются не вертикальными (как на рис. в), а наклонными. Упрощённый вид «стенки» показан на следующем рисунке:



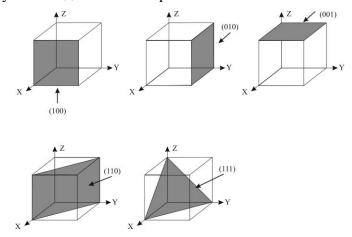
Пусть травление происходит в ионизированном атомарном кислороде при температуре  $T=300~{\rm K}$ , а толщина маски равна  $d=2~{\rm mkm}$ . Образец помещён между электродами, к которым приложено напряжение  $U=1000~{\rm B}$ , расстояние между которыми равно  $L=1~{\rm cm}$ . Электрическое поле, в котором находится образец, можно приближённо считать однородным (по крайней мере, в начале травления). Силовые линии поля направлены вверх. Субстрат бомбардируется ионами кислорода.

- 1. Оцените (вычислите приближённо) угол *α*, образующийся между стенками субстрата и вертикалью, в начале травления. (5 баллов)
- 2. Какими способами можно преодолеть указанную техническую трудность, т.е. как сделать так, чтобы «стенки» получались как можно более вертикальными? (2 балла)
- 3. Какие наноструктуры можно получать с помощью различных модификаций метода плазменного травления? Опишите процесс получения. (по 1 баллу за пример, максимум 5 баллов)

Для ответа на первый вопрос считайте, что ионы кислорода начинают движение с высоты d над субстратом (в начале травления), имея начальную скорость, равную среднеквадратичной скорости движения данных ионов в плазме (это приближение допустимо для оценки), и до взаимодействия с субстратом не сталкиваются с другими частицами. Рассмотреть все возможные направления начальной скорости.

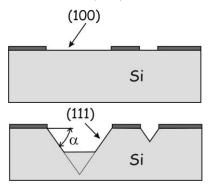
#### Анизотропное травление (2009, наноинженерия)

Для обозначения кристаллографических плоскостей и направлений в кубических кристаллах используются индексы Миллера.



Установлено, что различные кристаллографические плоскости монокристаллического кремния обладают резко выраженной анизотропией свойств при травлении некоторыми жидкостными травителями.

Например, скорость травления в щелочи КОН плоскостей (100), (010), (001) в 400 раз превышает скорость травления плоскостей (111).



В связи с этим при травлении монокристаллического кремния удаляются прежде всего плоскости, обладающие высокой скоростью травления, а остаются те, которые практически не травятся в КОН, т.е. (111). Это позволяет при формировании микроструктур из кремния обеспечивать очень точные размеры элементов. Однако при этом необходимо учитывать, что грани формирующихся профилей будут расположены под некоторым углом **а** к исходной поверхности.

- 1. Рассчитайте этот угол. (2 балла)
- 2. Как с помощью анизотропного травления сделать острый кантилевер для АСМ, объясните суть технологии и опишите основные технологические стадии? (4 балла)

## Жертвенный окисел (2009, наноинженерия)

В процессе изготовления МЭМС широко применяется технология поверхностной микрообработки. При этом распространен процесс удаления жертвенного окисла с целью освобождения микроструктур (кантилеверов, микромостиков и др.). К сожалению, часто происходит так, что структура остается не свободно стоящей, а прилипает к поверхности подложки (см. рис.), таким образом приводя к полному нарушению функциональности.



С чем связано такое поведение свободных микроструктур и как с ним бороться? (5 баллов)

## Дешифровка изображений (2009, наноинженерия)

Изображения, получаемые с помощью сканирующих зондовых микроскопов, могут содержать ошибочную информацию, стандартные (описанные) и еще неизвестные артефакты, поэтому добиться истины часто бывает очень непросто (как, например, на аллегорической картинке внизу, предоставленной компанией «Микромаш» - производителем кантилеверов):

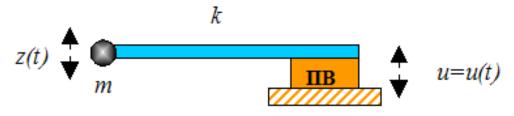


- 1. В чём состоит суть метода численной деконволюции, применяемого при восстановлении СЗМ изображений? (3 балла)
- 2. При каких условиях при данном методе возможно полное восстановление поверхности? (3 балла) Аргументируйте ответ и подтвердите его, по возможности, расчетами.

# Кантилевер (2009, наноинженерия)

Под действием поперечной силы некоторой величины свободный конец кантилевера отклонился по оси X на некоторую величину.

Зная длину кантилевера, толщину кантилевера, ширину кантилевера, длину иглы кантилевера, модуль упругости материала, из которого сделан кантилевер, определить величину отклонения по оси X. (6 баллов) Оценочные численные данные дайте сами.

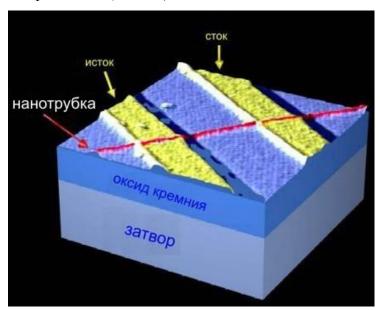


Расчетная схема

## Глобальная миниатюризация (2009, наноинженерия)

Сейчас очень много говорят о наноэлетронике, предсказывают ей бурное развитие, строят радужные прогнозы, даже демонстрируют прототипы. Тем не менее, серьезную проблему представляет собой отсутствие ясного понимания, какие именно элементы будут использованы при создании реально действующих схем в наноэлектронике и как реализовать их взаимодействие в электронной схеме.

- 1. По аналогии с кремниевой электроникой разработайте гипотетически элементную базу наноэлектроники, укажите основные принципы функционирования и достигаемые параметры выбранных Вами элементов. (10 баллов)
- 2. Какие новые принципы могут быть заложены в формирование такой базы? *(5 баллов)*
- 3. Как отдельные элементы созданной Вами базы могут быть связаны с развитием спинтроники и фотоники? (З балла)

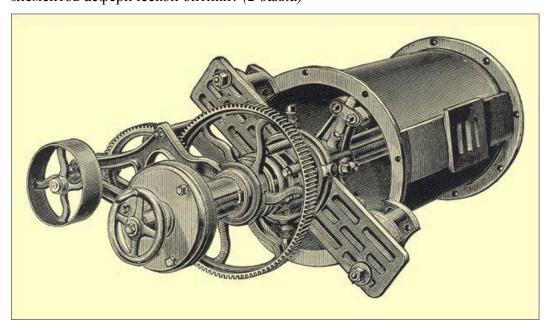


Нанотранзистор

## Механообработка (2009, наноинженерия)

Одним из первых проектов, принятых к финансированию РОСНАНО, был проект, направленный на прецизионную механическую обработку поверхностей для создания асферической оптики.

- 1. Что такое интерполяция в механообрабтке и какие ее виды применяются в станках с числовым программным управлением? (3 балла)
- 2. Не могли бы Вы назвать новые виды интерполяции, которые в еще большей степени могли бы улучшить качество механообработки? (2 балла)
- 3. Как с помощью интерполяции можно было бы добиться успеха при получении элементов асферической оптики? (2 балла)

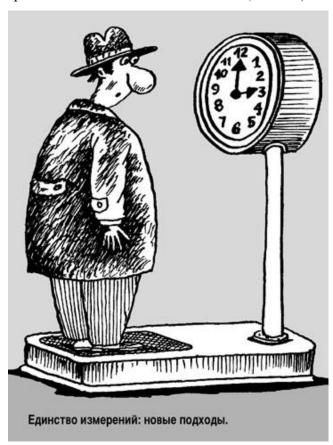


Станок... Не для получения асферической оптики!

## Метрология (2009, наноинженерия)

Метрология является одной из болевых точек развития нанотехнологий. Это связано с тем, что достоверность получаемой научной и измерительной информации, особенно в случае наноматериалов и других продуктов нанотехнологий, часто напрямую определяет практическую значимость разработок.

- 1. Одной из мер для поверки и калибровки измерительных приборов, позволяющих проводить измерения в нанометровом диапазоне, является универсальная мера. Для чего она предназначена? (З балла)
- 2. Что она из себя представляет и какими свойствами должна обладать такая универсальная мера? *(3 балла)*
- 3. Можете ли Вы назвать хотя бы несколько успешных попыток создания эталонов специально для работ в области нанотехнологий? (3 балла)



Тоже метрология...

#### О лазерном диске (2009, наноматериалы)

Цифровая информация представляет собой последовательность единиц и нулей. На разных носителях используются разные физические принципы для ее записи. На CD-ROM информация наносится в виде выступов и углублений – питов. Рельеф отпечатывается на разогретом поликарбонате при помощи специальных штампов, а затем покрывается отражающим металлом (алюминий, серебро, золото и др.) и защитным лаком, поверх которого клеится наклейка. Вся информация записывается в одну спиральную дорожку без промежутков между соседними символами.

На рис. 1 приведено изображение поверхности CD-диска, полученное при помощи атомно-силового микроскопа. Размер кадра: 1200 × 1200 нм<sup>2</sup>. Используя также данные из стандарта для CD-дисков (рис. 2), ответьте на следующие вопросы:

- 1. Оцените, какое количество данных можно записать на диск. (2 балла)
- 2. Сравните получившийся у Вас результат с реальным объемом CD. Объясните получившийся результат. (2 балла)
- 3. Оцените, какие размеры должен иметь пит на DVD-диске. (1 балл)

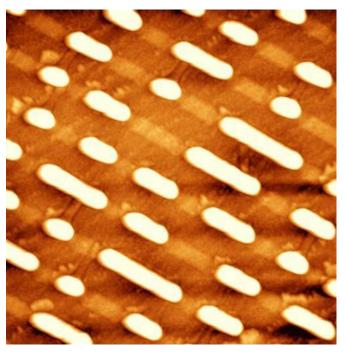


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности СД-диска



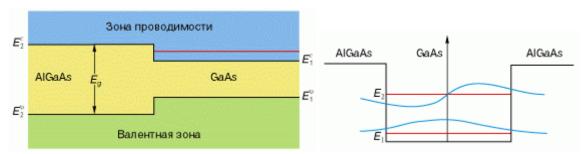
Puc. 2. CD-Rom

Ниже приведены стандартные размеры дисков.

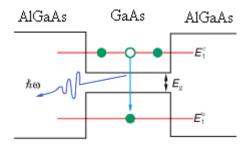
- Внешний диаметр диска 120<u>+</u>0.3 мм,
- Диаметр внутреннего отверстия  $-15\pm0.1$  мм.
- Зона, где непосредственно записана информация, называется программной зоной.
- Внутренний диаметр программной зоны имеет диаметр 50 мм.
- Внешний диаметр программной зоны имеет диаметр 116 мм.
- Перед программной зоной находится вводная зона, минимальный диаметр которой равен 46 мм. В этой зоне записывается информация о содержимом диска.
- За программной зоной находится выводная зона, ширина которой равна 1 мм.
- Прижимная зона используется для фиксирования компакт-диска в приводе. Ее внутренний диаметр равен 26 мм, а внешний 33 мм.

#### Лазеры на квантовых ямах и точках (2009, нанофизика)

Квантовые точки и ямы эффективно используются для создания лазеров небольшой мощности с высоким КПД. Такие лазеры используются в волоконно-оптических линиях связи. Одним из классических примеров является лазер, основанный на широко используемом в микроэлектронике гетеропереходе между слоями арсенида галлия GaAs и арсенида алюминия-галлия  $Al_xGa_{1-x}As$ . На левом рисунке показана схема энергетических зон такого перехода, на правом рисунке — квантовая яма, образованная двумя такими переходами (тонкий слой GaAs находится между слоями  $Al_xGa_{1-x}As$ ).



На следующем рисунке показана энергетическая схема лазера на квантовой яме. Ширина запрещенной зоны в арсениде галлия составляет 1,5 эВ, а в твердом растворе  $Al_xGa_{1-x}As$  она растет с ростом x. При x = 1, то есть в соединении AlAs, ширина запрещенной зоны равна 2,2 эВ. Эффективная масса электрона в арсениде галлия равна  $m_1 = 0,067m_e$ , где  $m_e$  масса покоя электрона. Именно благодаря малости эффективной массы арсенид галлия получил широкое распространение. Эффективная масса дырки в GaAs равна  $m_2 = 0,45m_e$ .



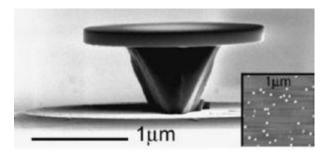
1. Какую длину волны генерирует рассматриваемый лазер, если толщина слоя арсенида галлия равна d=10 нм? (3 балла)

В целях экономии энергии и минимизации конструкций мощность лазеров в оптических линиях связи стремятся уменьшить. Однако сколь угодно малой её сделать нельзя.

2. Оцените минимальную (пороговую) и максимальную интенсивность света, которую можно получить на выходе из данного лазера, считая, что одно из зеркал резонатора глухое (отражает свет полностью), а другое имеет коэффициент отражения R = 0.9. Длина резонатора L = 100 мкм. (5 баллов)

В последнее время во многих лабораториях мира ведутся работы по созданию лазеров на квантовых точках. Такие лазеры замечательны не только тем, что имеют очень малые размеры, но и тем, что могут включаться уже при очень низкой мощности.

На следующем рисунке изображён микродисковый лазер из слоя арсенида индия на поверхности арсенида галлия. Различие кристаллической структуры двух веществ приводит к образованию островков арсенида индия размером около 25 нм, которые и служат квантовыми точками. Затем, с помощью травления, получены диски диаметром 1.8 мкм на колоннах из арсенида галлия, содержащие около 130 квантовых точек.



Размеры диска и квантовых точек выбраны таким образом, чтобы создать эффект «шепчущей галереи», когда электромагнитная волна распространяется вдоль края диска. В этой области содержится около 60 квантовых точек, которые и образуют лазер. Испускание света вызывается освещением диска на другой, нерезонансной длине волны.

- 3. Найдите длину волны, генерируемой таким лазером, и оцените ширину главной спектральной линии при температурах 50 К и 300 К. Как влияет дисперсия размеров квантовых точек и флуктуации их размеров за счёт теплового движения на спектр и мощность этого лазера? Как зависит мощность от числа квантовых точек на рабочей поверхности? (5 баллов)
- 4. Что может служить накачкой в данном лазере, и свет какой длины волны может вызывать выход лазерного импульса из «шепчущей галереи» (т.е. служить «фотонным турникетом»)? (2 балла)
- 5. Предложите и обоснуйте другие принципиальные схемы лазеров на квантовых точках. *(4 балла)*

#### Фотонные кристаллы (2009, нанофизика)

Фотонные кристаллы являются средой, в которой созданы искусственные оптические неоднородности. Характерная длина неоднородностей («период оптической сверхрешётки») обычно на порядки больше периода решётки несущего кристалла. Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в решетке обычного кристалла.

В вакууме и в обычных средах фотоны движутся с большими скоростями, и если мы пытаемся их «остановить», то они поглощаются, т.к. вся их энергия связана с движением. Но в фотонных кристаллах ситуация иная. Свободные фотоны превращаются в квазичастицы, образованные когерентным взаимодействием света с кристаллом – их иногда называют тяжелыми фотонами (heavy photons). Явление захвата, или пленения (confinement), излучения давно знакомо оптикам по ряду эффектов, наблюдавшихся в спектрах газового разряда. Однако захват излучения в фотонных кристаллах является принципиально новым явлением, так как происходит без многократного поглощения и испускания фотонов. Оно здесь невозможно в силу определенных соотношений между параметрами фотонных и электронных энергетических зон. Перенос излучения при его пленении в фотонном кристалле носит упорядоченный характер, существенно отличаясь от известного ранее хаотического движения в газовой среде.

- 1. Какие существуют теоретические подходы к описанию фотонных кристаллов и тяжёлых фотонов? (1 балл)
- 2. В чём принципиальные отличия одномерных, двумерных и трёхмерных фотонных кристаллов? (1 балл) Что такое «фотонная запрещённая зона», и чем определяются её границы (приведите определение, формулы и пояснения). (2 балла)

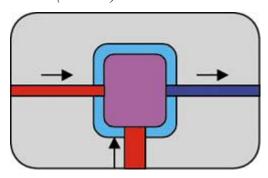
Проводя аналогию между тяжёлыми фотонами и электронами, фотонные кристаллы можно разделить на проводники, полупроводники, изоляторы и сверхпроводники. Фотонная «сверхпроводимость», в отличие от электрической, не представляет больших трудностей.

3. Нарисуйте схему взаимного расположения фотонных и электронных энергетических (разрешённых) зон в фотонном проводнике, полупроводнике, изоляторе и сверхпроводнике. (1 балл)

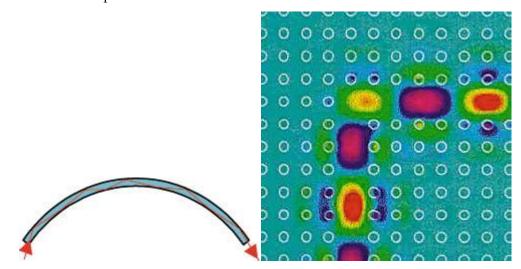
Использование фотонных полупроводников удобно для организации управления световыми потоками. Это можно делать, например, влияя на положение и ширину электронных и фотонных запрещённых зон. Поэтому фотонные кристаллы сулят большие

возможности для создания фотонных диодов, транзисторов, логических элементов, лазеров нового типа, оптических компьютеров, хранения и передачи информации.

4. Объясните возможное устройство и принцип работы фотонного диода и фотонного транзистора. Фотонный диод – элемент, пропускающий свет в одном направлении и не пропускающий в другом. Какие преимущества имеют эти устройства перед электронными аналогами? (3 балла)



Еще одна возможность, предоставляемая фотонными кристаллами, — создание нового типа волноводов. Радиус изгиба обычного стекловолокна не может быть очень маленьким, иначе свет покинет волновод. Поэтому для изменения направления движения волны, например, на угол 90 градусов требуется расстояние порядка десяти длин волн (рис. слева). А в волноводе из фотонных кристаллов потребуется расстояние порядка одной длины волны и даже меньше (рис. справа). Это позволяет эффективно увеличивать плотность элементов фотонных систем.



5. Объясните, за счёт чего достигается этот эффект. Перечислите способы управления распространением фотона в фотонном кристалле. (3 балла)

В работах, выполненных в исследовательских центрах Гарвардского университета, сообщалось об "остановке" света. Волновой цуг, занимающий в вакууме несколько километров, был сжат до размеров в несколько миллиметров, что соответствует снижению групповой скорости света до сотни метров в секунду. Экспериментаторы

записывали во входном световом сигнале информацию с частотой модуляции 1 кГц, а затем восстанавливали ее из сжатого состояния. Таким образом, было непосредственно продемонстрировано создание элементов памяти на тяжелых фотонах.

6. Каково предельно возможное снижение скорости фотона в фотонном кристалле, и какова предельная плотность записи информации указанным способом (в битах)? (2 балла)

Технология фотонных кристаллов позволяет создавать вещества с отрицательным показателем преломления. Такие материалы открывают путь к созданию новых уникальных оптических приборов. Английский физик Джон Пендри показал, что возможно создание "суперлинзы", которая будет фокусировать свет в область, размером в сотни раз меньшую, чем длина волны падающего света.

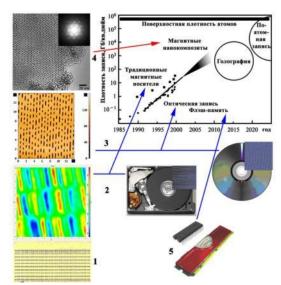
- 7. Чем обусловлен отрицательный показатель преломления материала с физической точки зрения, и как можно создать такие материалы на практике? (4 балла) Нарисуйте схему распространения света в «суперлинзе». Возможно ли создать аналог «суперлинзы» из материалов с положительным показателем преломления? (1 балл)
- 8. Какие явления могут произойти, если фотон будет сфокусирован в область, в сотни раз меньшую длины его волны? (2 балла)
- 9. Что изменится, если размеры субмикронных микросфер в этой задаче уменьшить до размеров квантовых точек? (*5 баллов*)

### Memory technology of the future (2009, нанофизика)

Nowadays we live under information avalanche. In order to be able to process all this information, we need to store gigantic volumes of it.

- 1. What memory technologies are available on the market for information storage (list 5 10 technologies as well as the state of development of these technologies; there are different architectures built on one technology, such as Flash: NAND, NOR etc. Different architectures are counted as one technology)? (5 δαλλοβ)
- 2. What are the industry requirements for memory media (list 5-10 main parameters)? (1 балл)
- 3. What is the minimum bit-size achievable for the technology fundamentally for the all above mentioned technologies? Choose any 3 technology you want to discuss and run the numbers. What is the current state of art for those technologies? (5 баллов)
- 4. Suggest the bit-reading technology for the memory technologies and estimate the fundamental limits of the linear read speed. (3 балла)
- 5. When do you think fundamental limits for memory technologies in terms of bit size, and read speed will be achieved by the industry? (2 балла)
- 6. Estimate the current market size for memory products in millions of USD. Please state the assumptions used for market sizing. (3 балла)

При ответе на английском языке – плюс 3 балла.



Вспомнить все ...

#### Серебро – и только оно (2009, нанофизика)

Серебро – удивительный металл. Оно не только монетарный материал, оно используется в электротехнике, медицине и т.д. В последнее время большие надежды возлагаются на серебро и в области нанотехнологий.

1. Какие именно надежды? (2 балла)

Именно поэтому процессы получения наночастиц серебра достаточно подробно изучаются различными группами исследователей.

- 2. Можно ли осадить на поверхность в 1 см<sup>2</sup> сферические наночастицы серебра радиуса 1 нм в один слой для того, чтобы получившаяся плёнка имела оптическую плотность, равную единице? (2 балла)
- 3. Почему коллоидные растворы металлов, представляющие собой взвесь металлических наночастиц, как правило, отличаются по цвету от голубого неба, хотя размер частиц мал, и должно наблюдаться рэлеевское рассеяние? (2 балла)
- 4. Почему для коллоидных растворов металлов, представляющих собой взвесь металлических наночастиц, цвет сбоку не совпадает с цветом, который они пропускают? (1 балл)
- 5. Почему изображение чёрно-белой фотографии не имеет какой-либо окраски, хотя оно состоит из наночастиц серебра, которые в коллоидных растворах рассеивают свет для разных длин волн по-разному? (2 балла)

Известно (постулировано теоретически и в значительной степени подтверждается экспериментально), что существует три стабильных геометрии зародышей наночастиц благородных металлов: икосаэдрическая, декаэдрическая и октаэдрическая. В данных трех геометрических формах, поверхности граней эффективно являют собой (111) плоскости гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковки металлов.

6. Какие еще симметричные формы нанокристаллов можно получить в процессе эпитаксиального роста данных трех зародышей наночастиц, если поверхности граней смогут являться другими стабильными кристаллографическими плоскостями ГЦК упаковки? (4 балла) Приветствуется рассмотрение данной проблемы для других типов упаковки, отличных от ГЦК.

77

Примечания: подумайте (для себя), будет ли разница в оптических свойствах между частицами серебра в 1, 10 и 100 нм. В вопросе о фотографии не зацикливайтесь на размере :-)

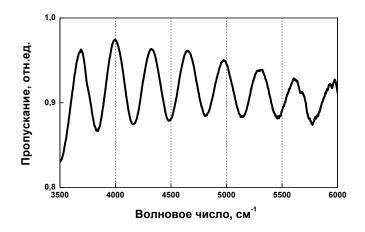


И тонким слоем серебра...

### Оптические свойства пористого кремния (2009, нанофизика)

Пористый кремний представляет собой совокупность кремниевых нанокристаллов и пор с размерами порядка нескольких нанометров. Он обладает уникальными структурными, оптическими, электронными и биологическими свойствами и является объектом для исследований физиков и химиков. Поскольку характерные размеры (диаметры) пор и нанокристаллов обычно много меньше длины волны света видимого или ИК-диапазона, то пористый кремний может рассматриваться как эффективная оптическая среда со своими оптическими параметрами, например, показателем преломления, коэффициентом поглощения и др.

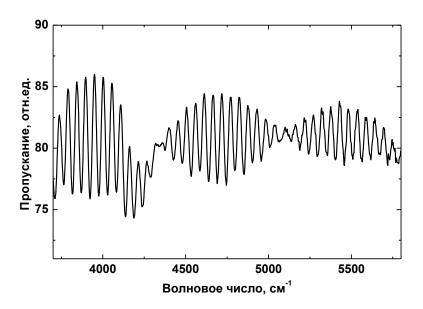
Пористый кремний, полученный с помощью метода электрохимического травления пластин кристаллического кремния в растворе плавиковой кислоты, представляет собой тонкую пленку толщиной порядка нескольких микрометров. Оптическая спектроскопия является одним из методов изучения свойств пористого кремния. На рис. 1 представлен спектр пропускания пленки пористого кремния, измеренный в ИК-спектрометре. Оптическое излучение падает нормально на образец.



Puc.1

1. Найдите показатель преломления пленки пористого кремния (рис.1), если ее толщина d=10 мкм. (2 балла)

На рис. 2 представлены спектры пропускания пленок пористого кремния, выращенных на подложках кристаллического кремния с ориентацией поверхности [110].

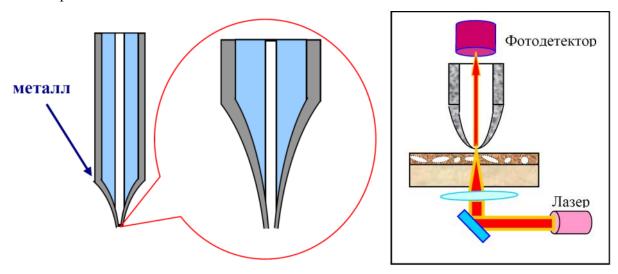


Puc. 2

- 2. Почему в данном случае в спектрах интерференции наблюдаются биения? (4 балла)
- 3. Представьте, что пленка пористого кремния была термически окислена на воздухе. Как измениться ее показатель преломления и почему? (2 балла)

## Оптическое сверхразрешение (2009, нанофизика)

Сканирующая оптическая микроскопия ближнего поля (СОМБП) — одна из современных методик получения сверхвысокого разрешения оптического отклика нанообъектов. Разрешающая способность обычной (дальнепольной) оптической микроскопии ограничена снизу дифракционным пределом: при освещении светом с длиной волны, например,  $\lambda = 450$  нм, современные оптические микроскопы могут обеспечить пространственное разрешение объектов, разнесенных на расстояние не менее  $R \approx 200$  нм. В микроскопах, реализующих метод СОМБП, возможно получение разрешения в десятки нанометров.



Метод СОМБП состоит в следующем (рисунки взяты из пособия «Основы сканирующей зондовой микроскопии» В. Л. Миронова). К образцу на расстояние  $\sim$ 10 нм подносится зонд — конец оптоволокна, обрезанный и запыленный металлом (обычно алюминием) как показано на рисунке. Конец волокна изготовлен таким образом, что отверстие, через которое в волокно способно проникать излучение, имеет диаметр d < 100 нм. Если освещать образец с обратной стороны (см. рис.), то в волокно будет попадать излучение, собранное с маленького участка образца, по площади сравнимого с площадью отверстия волокна. Свет через волокно попадает на детектор. Далее, волокно перемещается, и производится измерение интенсивности в новой точке, и так далее (расстояние от конца волокна до поверхности волокна удерживается на постоянном уровне). Результатом измерений является растровое изображение, где координата пикселя соответствует координате в плоскости образца, а цвет пикселя характеризует интенсивность сигнала, принятого в соответствующей точке образца.

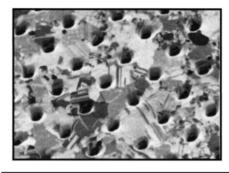
Рассмотрим образец, состоящий из двух одинаковых отверстий, проделанных в непрозрачном экране. Диаметр отверстий 200 нм, расстояние между ними 200 нм.

Освещение производится с противоположной от наблюдателя стороны образца лазерным пучком с длиной волны  $\lambda = 500$  нм и плоским волновым фронтом.

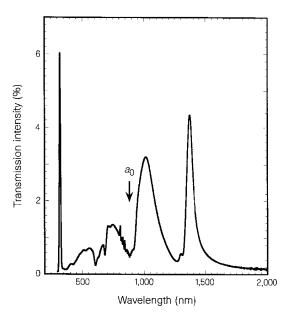
- 1. Схематично зарисуйте изображение данных объектов, которое может быть получено в обычном оптическом микроскопе. (1 балл) Предположим, что изображение формируется микроскопом на экране. Какими функциями будет описываться распределение поля в плоскости экрана? (1 балл) Постройте одномерное распределение поля на экране в сечении, проходящем через центры изображений отверстий, если используется оптическая система с числовой апертурой NA = 0.95. (2 балла)
- 2. Какие параметры измерительного прибора можно изменить для достижения наилучшего разрешения? (1 балл) Чему равно это разрешение? (1 балл)
- 3. Постройте растровое изображение образца, которое может быть получено с помощью метода СОМБП, если использовать зонд с диаметром отверстия d = 50 нм. (3 балла) Расчет проводить в приближении, когда траектория зонда всегда параллельна экрану и зонд не проваливается в отверстия. Чем определяется разрешающая способность такого метода? (1 балл) По ширине на полувысоте графика I(x,y) определите диаметр отверстий; чем вызвано отклонение от действительного значения? (1 балл)

## Плазмонные пиксели (2009, нанофизика)

Известно, что пленка серебра толщиной 100 нм практически не пропускает видимое излучение. Также известно, что пропускание света через непрозрачный экран с отверстием диаметром  $d << \lambda$  ничтожно мало и убывает с ростом длины волны по закону  $I \sim \lambda^{-4}$ . Однако, если в вышеупомянутой пленке проделать упорядоченный массив таких отверстий с периодом  $a_o \sim 900$  нм, в спектре пропускания появятся резонансные особенности (см. рис.).







Рост пропускания связан с тем, что на периодически модулированных поверхностях металлических пленок возможно резонансное возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов (ПП), которые «просачиваются» через отверстия легче, чем свет.

- 1. Получите закон дисперсии  $\omega(k)$  ПП, распространяющегося по гладкой пленке металла. (1 балл)
- 2. Постройте закон дисперсии ПП для серебряной пленки в диапазоне длин волн  $\lambda = 400 \div 1000$  нм на одном графике с законом дисперсии света в вакууме. (2 балла) Рассмотрим самый простой случай, когда в серебряной пленке проделан массив сквозных щелей шириной d < 0. При распространении ПП вдоль периодически модулированной пленки его закон дисперсии модифицируется аналогично закону дисперсии электрона в кристаллической решетке.
  - 3. Схематично изобразите модифицированный закон дисперсии ПП на графике  $\omega$  (k) при  $a_o = 900$  нм. (l балл) Запишите условие резонансного возбуждения ПП с участием вектора обратной решетки при условии нормального падения неполяризованного света на образец. (l балл) Рассчитайте длины волн в вакууме

- излучения видимого диапазона, на которых пропускание будет максимальным. (2 балла)
- 4. Предположим, что свет падает на структуру под углом, причем плоскость падения ортогональна щелям. По модифицированному закону дисперсии установите, как будут вести себя положения резонансов пропускания с увеличением угла падения? (1 балл) Выберите один из найденных резонансов и рассчитайте, какой «цветовой» диапазон может покрывать такой «пиксел» при изменении угла падения от 0° до 60°? (2 балла)

#### Нанофлуктуации в фотонно-силовом микроскопе (2009, нанофизика)

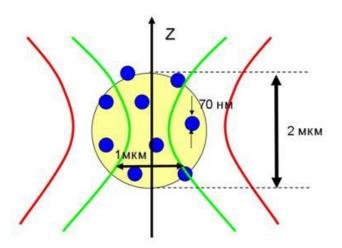
Сильносфокусированное лазерное излучение позволяет захватывать прозрачные объекты микронного и субмикронного размеров благодаря действию градиентных сил давления света. Суспензия изучаемых микрообъектов помещается в кювету с прозрачной жидкостью, как правило с водой. Этот метод получил название метода «оптического пинцета» («optical tweezers» – англ.) и в настоящее время широко применяется для изучения одиночных биологических клеток.

Размер оптической ловушки (R) по порядку величины составляет несколько длин волн излучения используемого лазера (как правило,  $R \sim 1-5$  мкм). Важной характеристикой оптической ловушки является ее жесткость (k). Эффективная потенциальная яма, в которую попадает прозрачная частица, вблизи положения равновесия аппроксимируется потенциальной ямой гармонического осциллятора, жесткость которого и является эффективной жесткостью ловушки. В экспериментальных работах  $k \sim 1-10$  пН/мкм.

Отдельным классом задач, решаемых с помощью метода оптического пинцета является так называемая «фотонно-силовая микроскопия» («photonic force microscopy» — англ.). Суть ее заключается в следующем: зная жесткость оптической ловушки, по смещению из положения равновесия определяют силу, действующую на частицу (F = kx). Такой метод позволяет измерять силы от десятков фемтоньютонов до нескольких пиконьютонов.

Рассмотрим следующий эксперимент. С помощью оптической ловушки, сформированной излучением непрерывного инфракрасного лазера (1064 нм), жесткость ловушки  $k_z = 1$  пН/мкм, захвачена прозрачная частица диоксида кремния диаметром 2 мкм, покрытая случайным образом непрозрачными металлическими наночастицами размером 70 нм. Площадь покрытой области составляет 10 % от площади поверхности всей частицы. Частица плавает в воде, находящейся при комнатной температуре. На поверхность частицы фокусируется излучение непрерывного лазера с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 1 мВт, как показано на рисунке. Динамическая вязкость воды  $\eta = 10^{-3}$  (H·c/м²). Температуру считать комнатной.

- 1. Оценить регулярное смещение частицы диоксида кремния, вызванное давлением излучения со стороны зеленого лазера. Нагревом пренебречь. *(3 балла)*

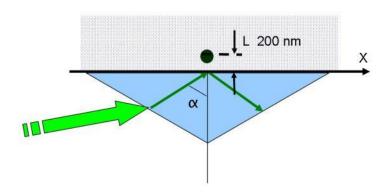


- 3. Как должны быть распределены наночастицы серебра по поверхности, чтобы флуктуации были максимальны? Минимальны? Оценить значения максимальных и минимальных флуктуаций. (З балла)
- 4. Сравнить амплитуду флуктуаций с амплитудой броуновского движения захваченной частицы. (5 баллов)

#### Фотонные волны гасят ветер (2009, нанофизика)

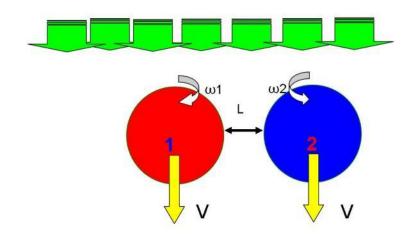
Над верхней поверхностью стеклянной призмы (см. рис.) в воде на расстоянии l=200 нм от поверхности призмы помещена оптически непрозрачная наночастица диаметром d=200 нм. Призма освещается непрерывным лазером с длиной волны излучения 532 нм и интенсивностью  $105 \; \mathrm{Bt/cm^2}$ , как показано на рисунке. Угол падения  $\alpha=75 \; \mathrm{градусов}$ . Динамическая вязкость воды  $\eta=10^{-3} \; (\mathrm{H\cdot c/m^2})$ .

1. Определить силу, действующую на частицу в направлении оси X и установившуюся скорость движения. Показатель преломления стекла  $n_1 = 1.4$ , показатель преломления воды  $n_o = 1.33$ . Нагревом пренебречь. (5 баллов)



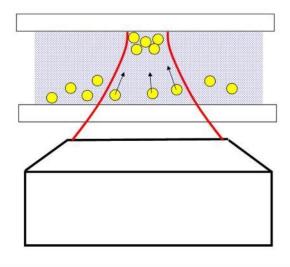
В воде плавает оптически слабопоглощающая частица, обладающая круговым дихроизмом, диаметр частицы 10 мкм. Отношение коэффициентов оптического пропускания право- и лево-циркулярно поляризованных волн – 0.9. Рядом с этой частицей плавает еще одна частица такого же размера, но не обладающая круговым дихроизмом. Обе частицы освещаются параллельным плоскополяризованным излучением непрерывного лазера с длиной волны излучения 532 нм и интенсивностью  $10^4$  BT/cм<sup>2</sup>. Динамическая вязкость воды  $\eta = 10^{-3}$  (H·c/м<sup>2</sup>), нагревом пренебречь.

2. Оценить установившиеся скорости частиц (V), если коэффициенты преломления частиц  $n_I = 1.4$ , а окружающей среды  $n_o = 1.33$ . (4 балла) Оценить момент импульса и угловую скорость вращения первой частицы. (5 баллов) Считая, что вторая частица находится на расстоянии L от первой частицы (см. рис.), оценить угловую скорость вращения второй частицы. Определить отношение угловых скоростей частиц при расстоянии между ними L = 1 мкм, L = 5 мкм. (5 баллов)



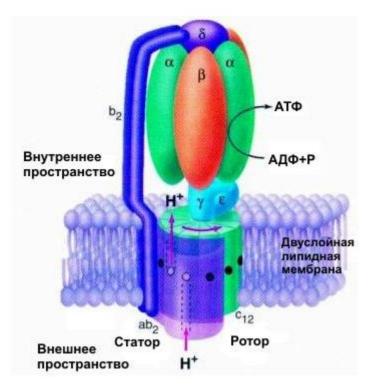
В тонкий зазор толщиной D между двумя плоскими покровными стеклами помещена водная суспензия прозрачных наночастиц диаметром 100 нм (см. рис.). Плотность материала частиц —  $\rho = 3000 \, \mathrm{kr/m}^3$ . На верхнюю поверхность описанной ячейки с помощью объектива с числовой аппертурой ЧА = 0.8 фокусируется излучение непрерывного инфракрасного лазера (1064 нм), мощность лазера 50 мВт.

3. Определить максимальную толщину зазора, при которой на верхней поверхности еще будут собираться наночастицы. Для вдвое меньшей толщины приближенно определить зависимость от времени числа прижатых к верхней поверхности наночастиц. Считать, что диаметр перетяжки в точке фокуса составляет 1.5 мкм, а концентрация частиц на единицу площади ячейки составляет 1 част/мкм². Динамическая вязкость воды  $\eta = 10^{-3} \, (\text{H·c/m}^2)$ , нагревом пренебречь. (5 баллов)



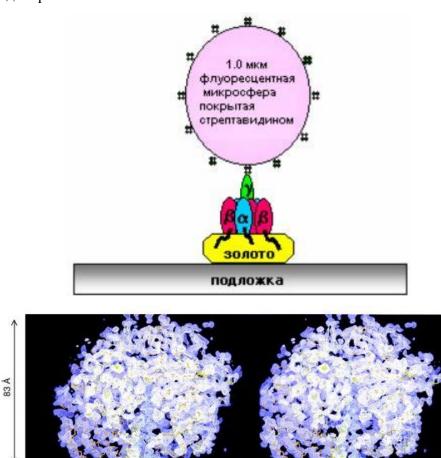
#### Молекулярные моторы (2009, нанофизика)

В конце прошлого века было сделано замечательное открытие в области биофизики: было обнаружено, что ферменты АТФ-синтаза и АТФ-аза по своему строению и принципу работы практически полностью повторяют изобретённые человеком устройства — электромоторы и генераторы. Фермент АТФ-синтаза предназначен для синтеза или гидролиза молекул АТФ, а также для переноса протонов (H<sup>+</sup>) через мембрану клетки, что обеспечивает стабильный внутриклеточный рН цитоплазмы. Было установлено, что при работе одна из частей этого фермента совершает вращательное движение. Этот факт привлёк внимание многих исследователей к изучению механизма работы АТФ-синтазы.



По мере того как протоны протекают через нижнюю (см. рис.) часть фермента, его «ротор» вращается по часовой стрелке, и в верхней части идет синтез АТФ. Таким образом, это устройство представляет собой аналог электромотора, который превращает электрическую энергию в механическую. Механическая энергия, в свою очередь, превращается в энергию химических связей молекулы АТФ. При гидролизе АТФ «ротор» вращается против часовой стрелки, и происходит обратный процесс: энергия химических связей превращается в электрическую энергию. В этом режиме работы фермент выполняет роль «генератора электроэнергии».

Несколькими группами исследователей был проведён следующий эксперимент: АТФсинтаза была закреплена на подложке, а к её валу присоединили флуоресцентную микросферу диаметром около 1 мкм. Наблюдалось вращение микросферы, и с помощью специальных приборов велись измерения параметров вращения. В одном из экспериментов при гидролизе АТФ было обнаружено вращение микросферы с частотой 4 оборота в секунду, причём вращение представляло собой дискретные изменения угла ротора, каждый раз на 120°.



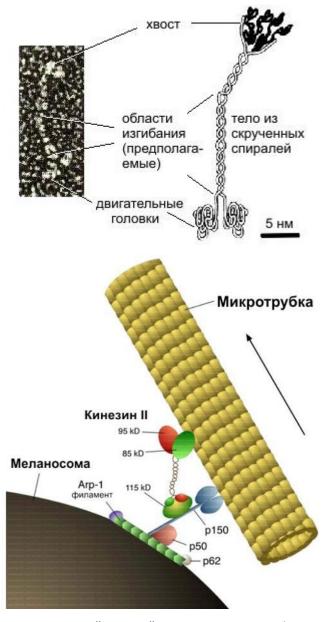
1. Опишите процесс работы АТФ-синтазы в режиме мотора и в режиме генератора с физической точки зрения (или проведите аналогию с макроскопическим мотором и генератором: укажите, какая часть фермента соответствует каждой детали этих устройств, и опишите принцип их работы). (4 балла)

55 Å

2. В описанном выше эксперименте АТФ-синтаза работала в режиме генератора. Вычислите силу тока протонов и оцените (вычислите приближённо) ЭДС, даваемое таким генератором. (5 баллов) Считайте, что при гидролизе АТФ в среднем выделяется энергия в количестве 50 кДж/моль.

3. Оцените по порядку величины максимальный вращающий момент, который может развить ATФ-синтаза при работе в режиме мотора. *(4 балла)* 

Другой уникальный биологический мотор, который будет также полезен нанотехнологиям – молекулы белка кинезина. Эти молекулы движутся вдоль полимерных нитей, используя в качестве "топлива" молекулы АТФ. Они выполняют транспорт веществ внутри клетки и перемещение везикул. Если провести аналогию с макромиром, то полимерные нити (микротрубки) играют роль рельсов, по которым перемещаются молекулы белков кинезина (вагоны), неся на себе полезный груз. Один конец этой молекулы прикрепляется к везикуле, которую необходимо транспортировать, а другой – к микротрубке, которая направляет движение.



Было обнаружено, что молекула "шагает" вдоль микротрубки, делая 8-нанометровые шаги. На рисунке кинезиновый комплекс перемещает органеллу меланосому (ответственную за синтез меланина) вдоль микротрубки. Для того чтобы так шагнуть,

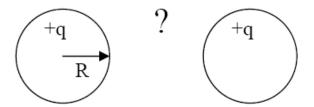
молекула использует в качестве топлива 1 молекулу АТФ. За одну секунду молекула кинезина расщепляет примерно 100 молекул АТФ, делая 800 шагов. При этом тяговая сила, развиваемая одной молекулой кинезина, примерно равна 6 пН.

- 4. По этим данным вычислите КПД молекулы кинезина. (3 балла)
- 5. В каких областях нанотехнологий можно использовать описанные молекулярные моторы и для чего? Аналогами каких макроскопических приспособлений они могут служить при создании различных нанообъектов? Что можно отнести к преимуществам, а что к недостаткам молекулярных моторов? (4 балла)

## Заряженные наночастицы (2010, школьники, физика)

Известно, что коллоидные растворы (золи), например, квантовых точек, могут агломерировать, образуя сложные комплексы, состоящие из 2-х и более частиц. Одной из причин такого явления является избыток поверхностной энергии и силы молекулярного притяжения, заставляющие объединяться подошедшие близко друг к другу малые частицы. Для предотвращения агломерации можно сообщать наночастицам заряд одноименного знака, что приведет к их отталкиванию.

- 1. Какими способами можно зарядить наночастицы в коллоидном растворе? (2 балла)
- 2. Какими могут быть минимальный и максимальный заряд наночастицы? (2 балла) Пусть, например, каждому из образующих золь нанокристаллов кремния (Si), имеющих сферическую форму с радиусом R = 1 нм, сообщили положительный заряд q, равный по модулю удвоенному заряду электрона.
  - 3. Смогут ли такие частицы образовывать агломераты при столкновении в коллоидном растворе в бензоле при комнатной температуре? (5 баллов)
  - 4. Изменится ли результат, если заменить бензол на воду? (3 балла)
  - 5. Зависит ли вероятность агломерации от размеров наночастиц (1 балл), их концентрации (1 балла), от температуры раствора? (1 балл)



#### Да будет свет! (2010, школьники, физика)

В настоящее время известно множество типов источников света. Но мало кто знает, что работу практически любого из них невозможно представить без нанообъектов, наноматериалов или нанотехнологий. Более того, чем более осознанным является использование человеком нанотехнологий для создания источников света, тем более совершенными, универсальными и безотказными они становятся.

Исторически первым источником света для человека было пламя костра. Сидя в пещере около огня, древний человек безучастно наблюдал, как под действием восходящих воздушных потоков наночастицы золы и сажи, образующие дым, переходят в аэрозольное состояние и улетучиваются восвояси.

1. Рассчитайте скорость v восходящего воздушного потока, которая необходима для перевода в аэрозольное состояние сферических наночастиц сажи диаметром 100 нм, если  $\mu$  (коэффициент внутреннего трения частиц) равен 0.72, сила аутгезии F (определяющая оседание частицы) 0.4 H, коэффициент сопротивления частиц с равен  $10^7$ , плотность частиц принять равной  $1.17 \, \text{г/см}^3$ . (2 балла)

Следующим поколением источников света стали лампы накаливания, известные как «лампочки Ильича». Действующим началом таких источников света является вольфрамовая нить, которая светится вследствие нагревания от протекающего через нее электрического тока. Срок службы такой лампы невелик. Однако было обнаружено, что добавление в лампу галогенов (в первую очередь иода) существенно продлевает срок службы источника света и позволяет работать в более «активных» режимах (так называемые галогеновые лампы). Специальные исследования показали, что увеличение срока службы лампы в этом случае происходит благодаря протеканию химических транспортных реакций с участием промежуточно образующихся нанокластерных соединений вольфрама с галогенами.

2. Один из таких нанокластеров имеет состав  $W_6I_{12}$ . Экспериментально установлено, что под действием раствора нитрата серебра из этого нанокластера можно осадить только 1/3 от общего количества иода. Предложите строение нанокластера. Учтите, что катион в нанокластере имеет высокосимметричное строение. (2 балла)

Главный недостаток ламп накаливания – огромные потери энергии в виде бесполезно рассеивающегося тепла. В качестве альтернативы лампам накаливания можно рассматривать ртутные лампы, в котором источниками светового излучения являются

94

Для ответа на первый вопрос используйте формулу  $v = (2\mu F/\rho cS)^{1/2}$ , где S — площадь поперечного сечения частицы.

атомы ртути, возбужденные тлеющим электрическим разрядом. Главный недостаток таких ламп – сложность их утилизации.

3. Предложите разумные способы утилизации ртутных ламп с использованием нанотехнологий. Учтите, что предложенный способ должен быть простым, экономически целесообразным и исключать любой риск для экологии. (3 балла)

Самые совершенные источники света (светодиодные лампы) работают на основе люминесценции квантовых точек. Их основная особенность заключается в том, что, варьируя размер наночастиц люминесцирующего материала, можно получать излучение с разной длиной волны.

4. Каким цветом будет светить светодиодная лампа на основе квантовых точек селенида кадмия радиусом 3 нм? Для расчета используйте формулу

$$(E_g)^2 = (E_o)^2 + [2 \times (h/2\pi)^2 \times E_o \times (\pi/r)^2] / m,$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны для квантовой точки,  $E_o$  — ширина запрещенной зоны для объемного образца, r — радиус нанокристалла (м), m — эффективная масса электрона. Для селенида кадмия  $E_o$  =  $2.88 \times 10^{-19}$  Дж, m =  $1.09 \times 10^{-31}$  кг. (3 балла)

#### Наносферная литография (2010, школьники, физика)

Одним из перспективных методов получения упорядоченных наноструктур является методика наносферной литографии. На первом этапе данной технологии происходит нанесение упорядоченного плотноупакованного монослоя или бислоя наносфер. На втором происходит нанесение маски металла посредством напыления металла сквозь маску из микросфер. На третьем этапе происходит анизотропное травление подложки через получившуюся металлическую маску.

- 1. Определите латеральные параметры полученных наноструктур при использовании монослоя сфер диаметром *d* в качестве маски для напыления металла (определить параметры: период структуры, сторона элемента структуры, а также радиусы вписанной и описанной окружностей). (2 балла)
- 2. Определите латеральные параметры полученных наноструктур при использовании бислоя сфер диаметром *d* в качестве маски для напыления металла (определить параметры: период структуры, сторона элемента структуры, а также радиусы вписанной и описанной окружностей). (*3 балла*)

В одной из модификаций наносферной литографии напыление металла через маску из микросфер происходит не под нормалью к поверхности, а под некоторым углом к нормали.

- 3. Какой вид будут иметь полученные структуры при напылении металла под углом 45 градусов к нормали, азимутальный угол выберете самостоятельно. (*3 балла*)
- 4. Найти зависимость основных параметров элементов от угла напыления металла. *(2 балла)*
- 5. Какие ограничения есть на точность и разрешение технологии наносферной литографии? (3 балла)
- 6. Предложите, какие ещё формы элементов можно получить, используя технологию наносферной литографии. (2 балла)

#### Наноавтомобиль (2010, школьники, физика)

В наномире есть все – даже машины, которые способны перевозить молекулы, кластеры и другие наногрузы или же просто кататься без дела. Представим себе наногрузовик, у которого роли передней и задней пар колес выполняют одинаковые нанотрубки, закрытые с обеих сторон (см. рис. 1).



Рис. 1. Наногрузовик на наноколесах

Колеса такого грузовика не являются идеальными цилиндрами. Они состоят из шестиугольников со стороной 0.14 нм, и в поперечном сечении представляют собой не окружность, а правильный N-угольник (см. рис 2).

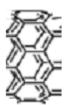


Рис. 2. Сечение колеса (N = 8)

При движении грузовик будет все время подпрыгивать, тратя на каждый прыжок энергию mgh, где m – масса грузовика, h – высота прыжка, которая зависит от числа шестиугольников в сечении колеса – N.

Массу наногрузовика при больших N можно описать формулой:

$$m(N) = m_1 + m_2 N + m_3 N_2$$
,

где  $m_1 = 10\ 000$  а.е.м.,  $m_2 = 700$  а.е.м,  $m_3 = 25$  а.е.м.

- 1. Объясните вид зависимости m(N). (1 балл)
- 2. Определите зависимость энергии E, необходимой для одного шага, от N. (3 балла)
- 3. Определите значение N, для которого затраты энергии на один шаг минимальны, и рассчитайте эти затраты. (4 балла)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Примите, что при малых углах можно использовать приближенные выражения для тригонометрических функций:  $\sin(x) \approx x$ ,  $\cos(x) \approx 1 - x^2/2$ .

## Наноплавучесть (2010, школьники, физика)

Всем известно, что тела, плотность которых больше плотности окружающей среды, падают под действием силы тяжести, понижая потенциальную энергию. Однако для наночастиц это не всегда справедливо. Представим себе взвесь кварцевого песка в воде. Плотность кварца  $\rho_{\kappa} = 2.1 \cdot 10^3 \, \mathrm{kr/m^3}$ , то есть более чем в два раза превышает плотность воды  $\rho_{\theta} = 1.0 \cdot 10^3 \, \mathrm{kr/m^3}$ . Предположим, для определенности, что взвесь налита в сосуд емкостью  $0.5 \, \mathrm{n}$  и высота столба жидкости составляет  $h_b = 10 \, \mathrm{cm}$ , а песчинки имеют форму шариков. Предположим, что радиус песчинок  $r_{\mathrm{u}} = 0.5 \, \mathrm{mm}$ . Если эту взвесь взбаламутить, добиваясь равномерного распределения песчинок в объеме, а потом оставить в покое, то за доли секунды все песчинки окажутся на дне сосуда. Причиной этого, конечно же, будет сила тяжести, действующая на частицы. С другой стороны, когда сферические частицы под действием силы тяжести двигаются сквозь жидкость, они испытывают сопротивление (сила вязкого трения). Сила трения  $F_{mp}$  описывается законом Стокса:

$$F_{mp} = 6rv\eta$$
,

где v – скорость движения частицы, а  $\eta$  – вязкость жидкости (для воды  $\eta \approx 0.9 \cdot 10^{-3} \; \Pi \text{a·c}$ ). Оказывается, результат действия различных сил на частицы в жидкости сильно зависит от размера частиц. Ниже приведены времена оседания песчинок разных размеров.

Таблица. Времена оседания песчинок в сосуде емкостью 1 л с высотой столба жидкости 10 см в зависимости от радиуса песчинок

Радиус	0.5 мм	50	5	0.5	50 нм	5 нм
песчинок		микрон	микрон	микрона		
Время	150 мс	15 c	25 мин	42 ч	около	48 лет
оседания					6 месяцев	

- 1. Объясните, почему при уменьшении радиуса частицы в 10 раз время оседания таких частиц на дно сосуда возрастает в гораздо большее число раз. (2 балла)
- 2. Напишите формулу, описывающую зависимость времени оседания частицы от ее радиуса. (*3 балла*)
- 3. Во сколько раз будут отличаться времена оседания песчинок при уменьшении их радиуса с 1 микрона до 25 нм? (*1 балл*)
- 4. Как Вы думаете, имеют ли физический смысл времена оседания песчинок, приведенные в двух последних столбцах таблицы 1? Ответ обоснуйте. (2 балла)

### Как работает туннельный микроскоп (2010, школьники, физика)

Сканирующая зондовая микроскопия является одним из наиболее мощных методов изучения объектов нанотехнологии. Первым из зондовых микроскопов был сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). СТМ позволяет получать замечательные изображения отдельных атомов.

Работа СТМ основана на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер в вакууме между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле. Это схематично изображено на рис.1. Эффект туннелирования имеет квантовую природу и заключается в следующем. Существует отличная от нуля вероятность того, что частица (например — электрон) преодолеет потенциальный барьер даже в том случае, когда ее полная энергия (остающаяся при этом неизменной) меньше высоты барьера. В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем и образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда и образца. При приложении разности потенциалов между зондом и образцом между ними начинает течь электрический ток, вызванный туннелированием электронов.

Несмотря на то, что эффект туннелирования наблюдается только для квантовых объектов, для анализа работы СТМ часто можно обойтись без квантовой механики. При качественном рассмотрении барьер можно считать прямоугольным (см. рис. 1, на котором форма искажена из-за наличия разности потенциалов между зондом и образцом). При этом эффективная высота барьера  $\varphi^*$  равна средней работе выхода материалов зонда  $\varphi_3$  и образца  $\varphi_0$ :  $\varphi^* = (\varphi_3 + \varphi_0)/2$ . Для оценок и качественных рассуждений часто пользуются следующей упрощенной формулой для плотности туннельного тока  $j_T$ , протекающего между двумя проводниками, разделенными вакуумным туннельным барьером:

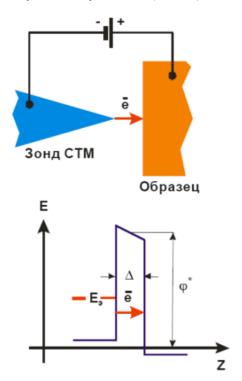
$$j_{\dot{O}} = j_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m_{\dot{V}} \varphi^*} \Delta\right) \tag{1}$$

где  $j_o$  — постоянная, зависящая от разности потенциалов между проводниками,  $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка,  $m_9$  — масса электрона,  $\varphi^*$  — эффективная высота туннельного барьера (в энергетических единицах, например в эВ).

Конечно, на самом деле на атомных масштабах острие зонда СТМ и тот участок образца, который изучается, выглядит совсем не так, как это показано на рис.1. Куда ближе к реальности картина, показанная на рис.2 и учитывающая атомную структуру вещества.

1. Туннельный ток течет через любой атом зонда, рядом с которым расположен атом образца. Острие зонда СТМ на самом деле состоит не из одного атома, а из

нескольких. Тем не менее, СТМ очень часто дает возможность разрешать отдельные атомы. Почему так получается? (1 балл)



Puc.1. Схема, иллюстрирующая принцип работы СТМ за счет туннелирования электронов через потенциальный барьер: E – энергия,  $E_3$  – энергия туннелирующих электронов, Z – пространственная координата,  $\Delta$  – ширина и  $\varphi^*$  – эффективная высота туннельного барьера.

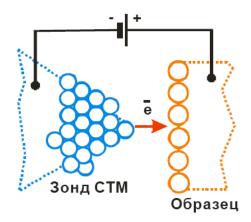


Рис.2. Схематические изображение атомной структуры участков конца зонда и поверхности образца, между которыми происходит туннелирование при работе СТМ. Часто для того, чтобы зонд СТМ был «хорошим» и позволял увидеть отдельные атомы он просто должен заканчиваться одним атомом (как это показано на рис.2).

2. На основании формулы (1) докажите, что в случае, если высота туннельного барьера 5 эВ, напряжение на зонде 10 мВ, расстояние от конца зонда до поверхности 5 Å а точность измерения туннельного тока 10 %, СТМ позволит

увидеть, что несколько атомов на поверхности находятся глубже, чем остальные на 0.5 Å. Предполагается, что зонд СТМ «хороший». (2 балла)

Поскольку в основе работы СТМ лежит явление туннелирования, то в получаемых данных содержится информация не только о рельефе, но и об электронной структуре поверхности образца, например о работе выхода электронов.

- 3. Предложите способ измерения локальной эффективной высоты туннельного барьера с помощью СТМ. (1 балл)
- 4. Предложите способ измерения с помощью СТМ локальных работ выхода электрона для зонда и образца в том случае. (2 балла)

### Такой неправильный закон Ома (2010, школьники, физика)

В 1825-1827 годах Георг Симон Ом открывает свой знаменитый закон, который связывает силу тока, протекающего через проводник, и напряжение, приложенное к концам проводника, через некий коэффициент — проводимость (или сопротивление). Эта зависимость с достаточно высокой точностью соблюдается для объёмных проводников.

Однако недавно исследователям-физикам удалось измерить с помощью туннельного микроскопа вольт-амперную характеристику контакта вольфрамовой проволоки диаметром 1 нм с золотой подложкой. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Таблица с полученными экспериментальными данными.

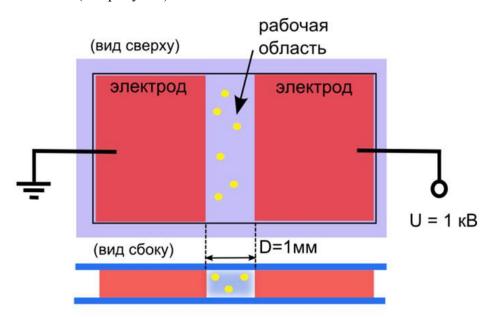
I, mkA	U, mV	I, mkA
	- ,	1, 111873
0,37	361,1	22,29
0,83	374,3	23,67
1,74	385,6	25,23
2,66	397	26,61
3,58	412,1	27,8
4,59	421,6	29,45
6,33	431	30,92
7,25	442,3	32,39
7,89	455,6	33,76
8,81	470,7	35,5
9,45	480,2	36,97
9,91	493,4	38,35
11,2	502,8	39,08
12,48	514,2	40,28
13,76	523,6	41,93
14,31	533,1	43,58
14,95	542,5	45,32
16,15	550,1	46,97
16,79	557,7	48,53
17,34	567,1	50,28
17,98	576,6	51,74
18,62	584,1	53,3
20	593,6	55,14
	0,83 1,74 2,66 3,58 4,59 6,33 7,25 7,89 8,81 9,45 9,91 11,2 12,48 13,76 14,31 14,95 16,15 16,79 17,34 17,98 18,62	0,83       374,3         1,74       385,6         2,66       397         3,58       412,1         4,59       421,6         6,33       431         7,25       442,3         7,89       455,6         8,81       470,7         9,45       480,2         9,91       493,4         11,2       502,8         12,48       514,2         13,76       523,6         14,31       533,1         14,95       542,5         16,15       550,1         16,79       557,7         17,34       567,1         17,98       576,6         18,62       584,1

351,6	21,56	601,1	56,88

- 1. Почему обычно используют именно золотую или вольфрамовую проволоку? *(2 балла)*
- 2. Какой эффект наблюдали физики? (1 балл)
- 3. Чем отличаются вольтамперные характеристики вольфрамовой проволочки круглого сечения диаметром 1 мм, 1 мкм, 10 нм и 1 нм и единичной длинны (все указанные зависимости построить на одном графике и пояснить). (2 балла)
- 4. Постройте график зависимости проводимости от приложенного напряжения по данным таблицы.
- 5. К указанному в пункте 2 эффекту обычно применяют константу  $G_o$ . Как называется данная константа? Какова её размерность и значение в системе СИ? И для чего в настоящий момент используется данная величина? (3 балла)

## Возвращение Милликена (2010, школьники, физика, повышенной сложности)

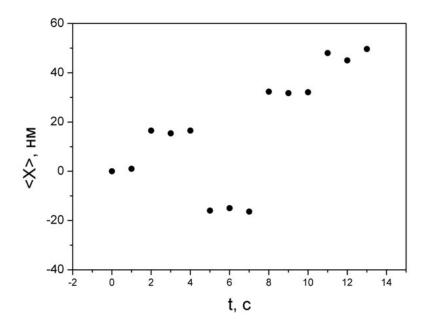
...И снова про метод *оптического пинцета*, как способ измерения даже не нано, а фемтосиловых взаимодействий. В дистиллированной деионизованной воде (динамическая вязкость  $\eta=0.001$  Па·с) плавают полимерные сферические микрочастицы радиуса R=1 мкм. Жидкость с частицами помещена в зазор между двумя параллельными электродами, расположенными на расстоянии D=1 мм, к которым приложено напряжение U=1 кВ (см. рисунок)



Одна из частиц захвачена в оптическую ловушку. Смещения частиц с высокой (10 кГц) частотой регистрируются с помощью четырехсекционного (квадрантного фотодиода). (Такой метод является общепринятым при работе с оптическими пинцетами.) Сначала проводилась калибровка оптической ловушки при выключенном электрическом поле. Жесткость оптической ловушки составила 10 пН/мкм.

1. Оценить дисперсию смещений захваченной частицы при условии, что эксперимент проводился при комнатной температуре. (3 балла)

Затем включают постоянное поле, приложенное к электродам и регистрируют среднее смещение частицы с интервалом усреднения в 1 секунду. В ходе измерений получена зависимость этого значения от времени, представленная на графике (напряжение между электродами оставалось неизменным):



- 2. Определить заряд частицы в различные промежутки времени. (5 баллов)
- 3. Чему равно (из данного эксперимента) минимальное изменение заряда? (2 балла) Чему соответствует такое изменение заряда? (1 балл)
- 4. Попробуйте придумать какое-либо применение описанного эффекта. (2 балла)

#### Разноцветный раствор (2010, школьники, физика, повышенной сложности)

Молодой естествоиспытатель получил в свое распоряжение сухую смесь хорошо люминесцирующих наночастиц сферической формы, полученных из селенида кадмия CdSe. Эта смесь состояла из наночастиц двух разных диаметров, один из них был известен и составлял 2 нм. До того, как эти наночастицы были смешаны, их спектры поглощения и люминесценции были измерены двумя разными исследователями. Спектры измерялись для «растворов» (на самом деле, это были, конечно, золи) наночастиц в гексане. Полученные спектры приведены на рис.1.

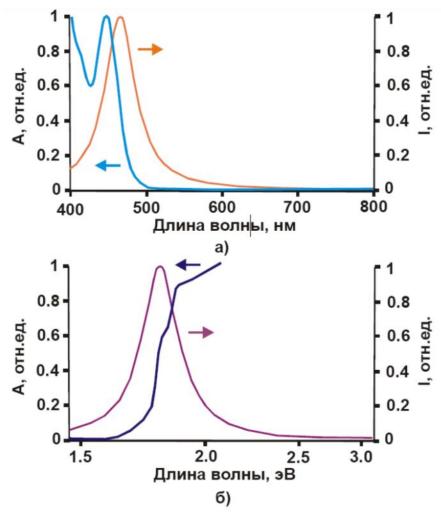


Рис.1. Спектры поглощения и люминесценции наночастиц из CdSe, «растворенных» в гексане: А – поглощение, I – интенсивность люминесценции. Спектры изображены так, как они часто изображаются в научных статьях. Длины волн возбуждающего излучения составляли 355 нм и 3.50 эВ, соответственно. Длины волн, соответствующие максимумам люминесценции равны 465 нм и 1.83 эВ соответственно.

1. Имел ли право исследователь, измерявший спектр на рис. 1б, использовать электронвольт в качестве единицы измерения длины волны? Обоснуйте свой ответ. (1 балл)

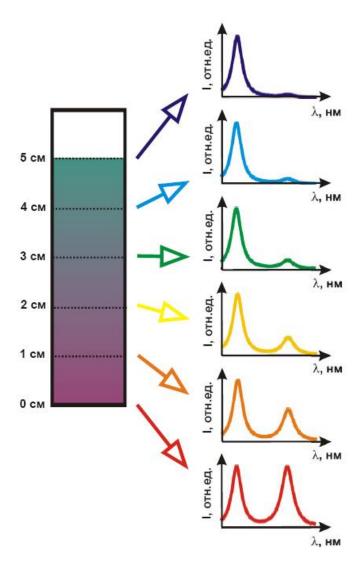
- 2. Какие длины волн в нанометрах соответствуют длине волны излучения возбуждения и длине волны максимума люминесценции на рис. 16? (1 балл)
- 3. Каким цветам соответствуют длины волн максимумов люминесценции QD на рис.1? (1 балл)
- 4. Диаметр каких наночастиц больше спектр люминесценции которых изображен на рис.1а или спектр люминесценции которых изображен на рис. 16? (1 балл)

Молодой естествоиспытатель насыпал полученную смесь в прозрачный сосуд и аккуратно, не взбалтывая наночастиц, налил сверху органический растворитель гексан и плотно закрыл сосуд, чтобы растворитель не испарялся. Столб жидкости в сосуде составил 5 см. После этого естествоиспытатель уехал на каникулы. Вернувшись через месяц, он обнаружил, что в сосуде образовался «раствор», цвет которого изменялся в зависимости от высоты, измеренной от дна сосуда. Естествоиспытатель аккуратно (не перемешивая «раствор») измерил спектры люминесценции на разных высотах и получил результаты, которые изображены на рис.2. Из этих спектров он сделал заключение, что сами наночастицы не изменились.

- 5. Как Вы думаете, на основании каких именно параметров измеренных спектров люминесценции естествоиспытатель сделал такой вывод? (2 балла)
- 6. Объясните, почему «раствор» изменял цвет в зависимости от высоты? (2 балла) Кроме того, молодой естествоиспытатель заметил, что соотношение интенсивностейдвух пиков в спектрах люминесценции в зависимости от высоты h, отсчитываемой от днасосуда, подчиняется формуле, где интенсивность пика люминесценции, максимум которого расположен при меньшей длине волны, интенсивность пика люминесценции, максимум которого расположен при меньшей длине волны, K положительная постоянная. Измерив постоянную K, молодой естествоиспытатель получил значение  $0.65 \text{ см}^{-1}$ .

Сообразив, что он имеет дело с аналогом барометрической формулы, естествоиспытатель наосновании данных о плотности CdSe  $(4.0 \text{ г/см}^3)$ , плотности гексана  $(0.66 \text{ г/см}^3)$ , температуре  $(20 \, ^{\circ}\text{C})$  и диаметре одних из наночастиц, составлявших смесь, сумел оценить диаметр другихнаночастиц, находившихся в той сухой смеси, которую он получил.

7. Напишите выражение для постоянной *K*, которое естествоиспытатель использовал для вычисления диаметра тех наночастиц, для которых он был неизвестен. Аккуратно подпишите все обозначения в этой формуле. Каков этот неизвестный диаметр? (З балла)



Puc.2. Спектры люминесценции «раствора» смеси квантовых точек из CdSe в гексане, измеренная на различных расстояниях от дна сосуда:  $\lambda$  — длина волны излучения, I — интенсивность. Длина волны возбуждающего излучения 355 нм

# Зондовая микроскопия биологических объектов (2010, нанобиотехнологии и медицина)

Одно из важных и актуальных направлений биологии - визуализация живых клеток и поверхностных и подмембранных структур живых клеток с субмикрометровым разрешением. Один из методов, позволяющих подобные исследования - это атомносиловая микроскопия (АСМ).

#### Укажите:

- 1. Особенности клеток, которые следует учесть при работе с АСМ? (1 балл)
- 2. Какие моды ACM Вы бы предложили применить при работе с живыми клетками? (1 балл)
- 3. Какие типы клеток не могут быть исследованы при помощи ACM в "живом" виде? (1 балл)
- 4. Какие клеточные структуры могут быть визуализованы с использованием АСМ на живых клетках? (1 балл)
- 5. Какие возможные артефакты следует учесть при использовании АСМ для визуализации клеток и их структур? Как можно проверить, является ли некоторый подозрительный участок АСМ изображения клетки особенностью клетки или артефактом сканирования? (2 балла)
- 6. Какой вариант сканирующей зондовой микроскопии Вы можете предложить для визуализации живых клеток с субмикрометровым разрешением в альтернативу ACM? (2 балла)

#### Увидеть невидимое (2010, физика наносистем и наноустройства)

Микроскопия ставит перед собой задачу увидеть объекты как можно более меньших размеров. Принципиальным ограничением оптических микроскопов является дифракционный предел — экспериментатор не может рассмотреть в микроскоп объект размером меньше, чем половина длины волны используемого излучения (типичная максимальная величина — около 500 нм). Это ограничение связано с тем, что световые волны, несущие в себе информацию о малейших деталях объекта, просто не распространяются на далекие оптические расстояния от объекта. Проблема была неразрешимой до того момента, как в 2000 году Д.Р. Смит и его группа (D.R. Smith, Willie J. Padilla, D.C. Vier, S.C. Nemat-Nasser, and S. Schultz, Phys. Rev. Lett. 2000. 84, 4184) впервые получили первые образцы суперлинз. Они позволили "рассмотреть" объекты размером до десятых частей длины волны.

Суперлинзы состоят из материалов, обладающих одновременно отрицательными диэлек-трической и магнитной проницаемостями. В таких системах показатель преломления становится отрицательным. Отправной точкой в изучении оптики сред с отрицательным показателем преломления является работа Виктора Веселаго, опубликованная им еще в 1967г. Ему удалось теоретически предсказать те свойства, подтверждения которым сейчас находятся экспериментально. Попробуйте объяснить следующие свойства суперлинз:

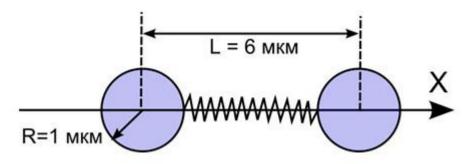
- 1. Под углом j к нормали из среды с показателем преломления  $n_1$  в среду с показателем преломления  $n_2$  падает луч. Нарисовать ход прошедшего и преломленного луча, указать направление волнового вектора и вектора Умова-Пойнтинга. Рассмотреть варианты: а)  $n_1 > 0$ ,  $n_2 < 0$ , б)  $n_1 < 0$ ,  $n_2 < 0$ . (l балл) Описать условия, при которых падающий луч испытывает преломление на границе раздела двух сред, но отраженный луч будет отсутствовать. Объяснить, почему. (l балл)
- 2. Объясните, почему дифракционный предел точности обычных оптических приборов не работает для суперлинз. *(3 балла)*
- 3. Экспериментатор хочет изучить поверхность образца с помощью плоскопараллельной пластинки с показателем преломления n=-1 толщиной d. В его распоряжении есть детектор, регистрирующий действительное изображение. На каком расстоянии экспериментатору нужно поставить этот детектор от поверхности образца? И каким образом расположить линзу? (2 балла)
- 4. Из воздуха (показатель преломления  $n_1 = 1$ ) на плоскопаралелльную суперлинзу с показателем преломления  $n_2 = -1$  нормально падает свет от непрерывно

- излучающего лазера мощностью 1 Вт. С обратной стороны линзы закреплено зеркало. Указать величину и направление силы, действующей на зеркало. (2 балла)
- 5. Конечно, идеальных сред с постоянным отрицательным показателем преломления  $n(\lambda) = \mathrm{const} < 0$  в широком оптическом диапазоне не существует. Необходимым требованием для существования суперлинз является наличие нелинейного закона дисперсии  $n(\lambda)$ . Почему? Каким законам природы противоречит отсутствие дисперсии в суперлинзах? (3 балла)
- 6. Предыдущие рассуждения позволяют понять, как «увидеть невидимое». А можно сделать наоборот и с использованием метаматериалов создать современную «шапку-невидимку»? Кратко прокомментируйте это утверждение. (1 балл) Можно ли создать «шапку-невидимку» с помощью нанотехнологий? (1 балл)

#### Флуктуирующая молекула ДНК (2010, физика наносистем и наноустройства)

Метод оптического пинцета широко применяется как уникальный инструмент изучения микромира. Оптические пинцеты надежно зарекомендовали себя в том числе, как миниатюрные динамометры, позволяющие измерять силы взаимодействия между микрообъектами в несколько фемтоньютонов.

Рассмотрим следующий эксперимент. С помощью двулучевого оптического пинцета захвачены две диэлектрические прозрачные микросферы радиусом 1 мкм. Между микросферами, находящимися на расстоянии 6 мкм расположена натянутая молекула ДНК, жестко прикрепленная своими концами к микросферам (см. рис.).



Целью эксперимента является обнаружение тепловых флуктуаций молекулы. В ходе эксперимента были измерены авто- и кросс-корреляционные функции смещения микросфер, определенные соответственно как:

$$B_{11}(\tau) = \langle x_1(t)x_1(t+\tau) \rangle$$
,  $B_{22}(\tau) = \langle x_2(t)x_2(t+\tau) \rangle$   
 $B_{12}(\tau) = \langle x_1(t)x_2(t+\tau) \rangle$ 

- 1. Считая авто- и кросс-корреляционные функции известными, определить жесткости оптических ловушек (2 балла) и молекулы ДНК. (4 балла)
- 2. Считая, что флуктуации молекулы имеют те же корреляционные свойства, что и тепловые флуктуации микросфер за счет броуновского движения, оценить, во сколько раз отличаются флуктуации микросфер, вызванные флуктуациями молекулы, и флуктуации микросфер вследствие броуновского движения. (5 баллов)
- 3. Можно ли «засечь» флуктуации молекулы, если их влияние на смещение частицы значительно меньше броуновских флуктуаций частицы. (2 балла)

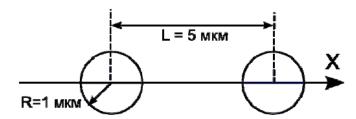
# Парадоксы микрогидридинамики в оптическом пинцете (2010, физика наносистем и наноустройства)

На масштабах в несколько микрометров даже привычные и наглядные гидродинамические соображения могут не работать, поэтому, если в ходе решения у Вас получится парадоксальный результат – не удивляйтесь!

Одной из сфер применения оптического пинцета является изучение микрогидродинамических взаимодействий. Рассмотрим две одинаковые микросферы диоксида кремния (R=1 мкм), плавающие в воде (динамическая вязкость  $\eta=0.001$  Па·с). Частицы захвачены в две независимые оптические ловушки с одинаковыми жесткостями (k=10 пН/мкм) на расстоянии L=5 мкм между положениями равновесия (центрами ловушек). Каждая из частиц броуновски колеблется в своей ловушке. В ходе эксперимента регистрируется кросс-корреляционная функция случайных смещений частиц, определенная следующим образом:

$$B_{12}(\tau) = \langle x_1(t)x_2(t+\tau) \rangle_{\tau}$$

где  $x_1$  — смещение первой частицы вдоль оси X из положения равновесия в первой оптической ловушке,  $x_2$  — соответствующее смещение второй частицы. Скобки «<...>» обозначают усреднение по времени.



Гидродинамическое взаимодействие частиц определяется тензором Осина (Oseen tensor), который имеет вид:

$$H_{nn}(r) = \frac{I}{r}; \quad H_{nm}(r) = \frac{3}{4r}(I + f^2f),$$

где  $r = 6\pi Rr$  – коэффициент вязкого трения, r – вектор, направленный от центра одной частицы к центру другой, I – единичная матрица. Уравнение движения n-ой (n = 1,2) частицы имеет вид:

$$\frac{dr_n}{dt} = \sum_{m=1}^{2} H_{nm}(r_n - r_m)[-kr_m + f_m(t)]$$

Корреляционные свойства случайных флуктуационных сил следующие:

$$< f_m(t)> = 0; \quad < f_n(t) f_m(t+\tau)> = 2 H_{nm}^{-1} k_B T \delta(\tau)$$

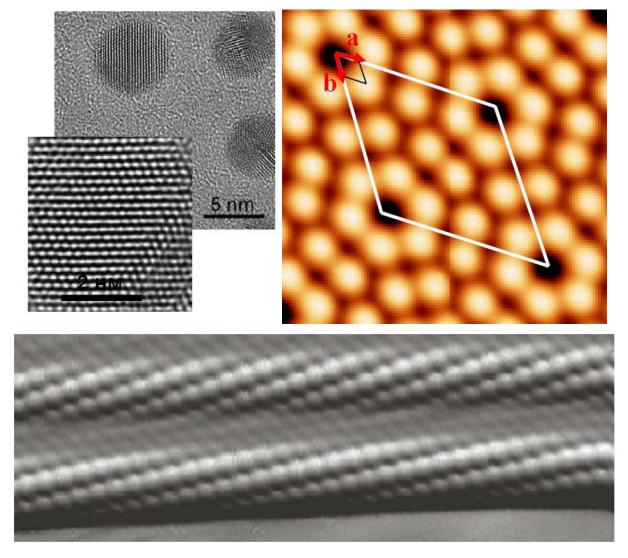
- 1. Определить вид кросс-корреляционной функции смещения частиц. (5 баллов) Объяснить физическую причину такой зависимости. (2 балла)
- 2. Чем определяется характерное время корреляции (антикорреляции) смещений частиц, получить численные значения? (3 балла)
- 3. Чему равна максимальная корреляция (антикорреляция)? (2 балла)

# Парадоксы микромира (2010, физика наносистем и наноустройства)

# 1. <u>Атомы – не шарики!</u> (2 балла)

На сегодняшний день хорошо известно, что в микромире (а точнее, на атомных масштабах длин) законы классической физики перестают работать, и на смену им приходит квантовая механика. В силу соотношений неопределённостей Гейзенберга, точное расположение или границы какого-либо объекта в пространстве определить невозможно. Бессмысленно говорить о точном местонахождении электрона в атоме, а также о границе атома. Можно, конечно, говорить об орбиталях и электронной плотности, однако эта плотность есть в действительности амплитуда вероятности обнаружить электрон в окрестности некоторой точки в элементарном акте измерения, а не непрерывное распределение плотности заряда. Но почему же тогда на многих изображениях микро- и наноструктур, получаемых с помощью микроскопов разных типов (АСМ, ПЭМ, СЗМ, СТМ), атомы выглядят как шарики или «сгустки» материи?

Какое обстоятельство, общее для разных типов микроскопии, позволяет формировать изображения, которые вы видите на рисунках?



# 2. Волны де Бройля (2 балла)

Однажды двое юных друзей-нанотехнологов задались простым, на первый взгляд, вопросом: как связана частота волны де Бройля  $\omega$  свободной частицы с волновым вектором k?

Они решили вывести нужную формулу, но каждый из них действовал своим способом. Первый рассуждал так. Запишем известную формулу связи (циклической) частоты с

периодом:  $\omega = \frac{2\pi}{T}$  .Выразим период через длину волны и скорость:  $T = \frac{\lambda}{\upsilon}$  . Получается:

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi\nu}{\lambda} \tag{1}$$

Далее применим соотношение де Бройля для импульса и длины волны:  $\lambda=\frac{h}{p}$  . Подставим это в (1), после чего учтём, что  $h=2\,\pi\,\hbar$ , и умножим числитель и знаменатель дроби на массу частицы m. Затем применим определение импульса  $\vec{p}=m\vec{v}$  и связь импульса с волновым вектором  $\vec{p}=\hbar\vec{k}$  . Получается цепочка равенств:

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi\upsilon}{\lambda} = \frac{2\pi\upsilon p}{h} = \frac{p\upsilon}{\hbar} = \frac{pm\upsilon}{\hbar m} = \frac{\hbar^2 k^2}{\hbar m} = \frac{\hbar k^2}{m},$$
(2)

что и является искомой связью.

Второй друг рассуждал по-другому. Энергия и частота связаны соотношением  $E=\hbar\omega$  .

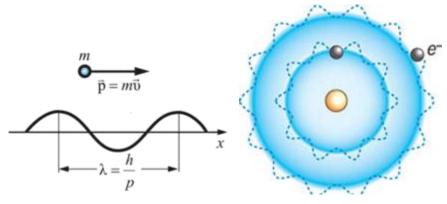
Энергия в случае свободной частицы равна  $E = \frac{m v^2}{2}$ , а импульс равен  $\vec{p} = m \vec{v}$ . Из двух

последних равенств получаем, что  $E=\frac{p^2}{2m}$  . Учитывая, что  $p=\hbar\,k$ , имеем:  $\hbar\omega=E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ 

. Отсюда следует ответ:

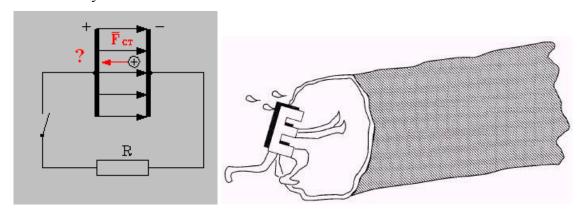
$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \tag{3}$$

К удивлению друзей, их результаты (2) и (3) отличаются в 2 раза. Почему? Найдите ошибку в рассуждениях (или ошибки, если их несколько) и выведите правильную формулу для связи частоты и волнового вектора.



# 3. Природа электродвижущей силы (2 балла)

Известно, что электродвижущая сила (ЭДС) всякого источника тока существует за счётдействия так называемых сторонних сил, которые действуют внутри источника и переносят заряженные частицы против кулоновских сил, обусловленных скоплением зарядов на полюсах источника. Именно за счёт действия сторонних сил полюса источника поддерживаются заряженными. Часто в литературе можно встретить утверждение о том, что сторонние силы, в отличие от кулоновских сил, имеют другую, не электромагнитную природу. Однако, возникает вопрос: если сторонние силы не электромагнитные, то какие они? В физике известно всего четыре вида фундаментальных взаимодействий: гравитационное, электромагнитное, сильное и слабое. К какому типу взаимодействий относятся сторонние силы, и в чём заключается их принципиальное отличие от кулоновских? Опишите механизм возникновения этих сил и причины их отличия от кулоновских сил с точки зрения квантовой механики. Рассмотрите случай химических источников тока и назовите как минимум два фактора, за счёт которых сторонние силы отличаются от кулоновских.



#### 4. Идеальный квантовый газ (2 балла)

Относительная простота моделей идеальных квантовых газов фермионов или бозоновпозволяет решать аналитически множество задач, связанных с такими системами. Но идеальные газы могут служить лишь грубым, «нулевым» приближением реальных физических систем, поскольку частицы таких газов предполагаются свободными и не

взаимодействующими друг с другом. В реальности частицы всегда взаимодействуют друг с другом и с внешними полями.

Например, электроны в кристаллах не свободны, а находятся в потенциале кристаллической решётки, и, поскольку они заряжены, они всегда взаимодействуют друг с другом. Поэтому возникает вопрос о границах применимости моделей таких газов. Для газа электронов критерий применимости модели по силе взаимодействия можно получить следующим образом. Взаимодействие слабое, если характерная удельная (т.е. риходящаяся на одну частицу) потенциальная энергия взаимодействия  $\varepsilon$  intэлектронов много меньше их кинетической энергии. Характерная кинетическая энергия по порядку величины равна энергии Ферми  $\varepsilon F$ . Отсюда получаем условие «идеальности» газа: удельная энергия взаимодействий должна быть много меньше энергии Ферми

$$\varepsilon_{int} << \varepsilon_F$$
 (4)

Для трёхмерного газа электронов энергия Ферми рассчитывается по стандартной формуле

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \tag{5}$$

где m — масса электрона, N — общее число электронов, V — объём газа. Величина n = N/V есть концентрация электронов. Удельную энергию кулоновского взаимодействия электронов легко оценить, полагая, что характерное (усреднённое по энергии взаимодействия) расстояние между двумя взаимодействующими электронами равно  $r = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$ . Тогда для энергии взаимодействия имеем (в системе единиц, где коэффициент

пропорциональности в законе Кулона равен единице; e — заряд электрона).

$$\varepsilon int \approx e^2 \left[\frac{N}{V}\right]^{1/3}$$
 (6)

Подставим (5) и (6) в (4):

$$e^2 \left[\frac{N}{V}\right]^{\frac{1}{3}} \ll \frac{h^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}$$

Умножая обе части этого неравенства на  $\frac{2m}{h^2} \left(\frac{N}{V}\right)^{-1/3}$  и пренебрегая числовым коэффициентом, получаем условие «идеальности» газа электронов в виде

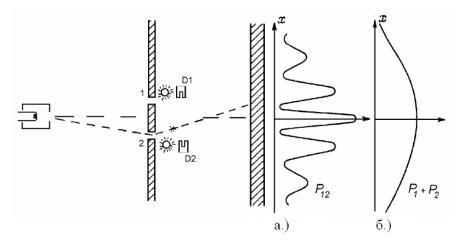
$$\sqrt[3]{n} = \sqrt[3]{\frac{N}{V}} \gg \frac{me^2}{h^2} \tag{7}$$

Получается парадоксальный результат: чем больше концентрация электронного газа (т.е. чем больше его плотность), тем он более идеальный. В случае классического (не квантового) газа ситуация обратная: реальный газ тем ближе к идеальному, чем меньше его плотность, а при больших плотностях как раз возникают отклонения в поведении

реального газа от идеального. Более того, все результаты, полученные для квантовых газов, должны в предельном случае переходить в соответствующие результаты для классических газов, но результат (7) прямо противоположен классическому случаю. Как же объяснить полученный результат и разрешить противоречие?

# 5. Присутствие наблюдателя (2 балла)

На рисунке изображена упрощённая, идеализированная схема одного из известных и самых интригующих экспериментов, которые привели к созданию современной квантовой механики: дифракция электронов на экране с двумя щелями.



Источник электронов достаточно слабый, такой, что в каждый момент времени между ним и экраном, на котором формируется интерференционная картина, находится не более одного испущенного им электрона. Результат этого эксперимента хорошо известен: если около щелей 1 и 2 нет детекторов, которые фиксируют прохождение электрона сквозь щель, то на экране при достаточно долгом экспозиционировании появляется интерференционная картина (рис. a). Если же установить детекторы  $D_1$  и  $D_2$ , то картина исчезает, и на экране наблюдается «сумма интенсивностей»  $P_1 + P_2$  (рис. б). Результат как будто бы зависит от того, наблюдаем ли мы за электроном или нет (получаем ли мы информацию о том, через какую из щелей прошёл электрон). Объяснение этого эксперимента состоит в том, что при взаимодействии электрона с фотоном детектора происходит редукция волнового пакета (редукция волновой функции, которая описывает состояние электрона). Но возникает следующий вопрос. На пути от источника до экранаприёмника электрон, так или иначе, взаимодействует с экраном, в котором имеются две щели (действительно, если бы этого экрана не было, то мы не наблюдали бы интерференцию). Это взаимодействие электромагнитное, и, с точки зрения квантовой теории поля, оно осуществляется за счёт обмена квантами электромагнитного поля (фотонами). Почему при взаимодействии электрона с детектором происходит редукция волнового пакета, а при его взаимодействии с экраном со щелями редукция не происходит? В чём принципиальное различие между этими двумя взаимодействиями? Каким будет результат эксперимента, если установить только один детектор около одной из щелей (только  $D_1$  или только  $D_2$ )?

#### Наноконденсатор и эффект Казимира (2010, физика наносистем и наноустройства)

При уменьшении размеров электронных устройств до наномасштабов всё большую роль начинают играть квантовые эффекты. Один из таких эффектов — эффект Казимира, заключающийся во взаимном притяжении проводящих незаряженных тел под действием квантовых флуктуаций вакуума. Рассмотрите плоский конденсатор с идеальными проводящими пластинами, между которыми находится вакуум.

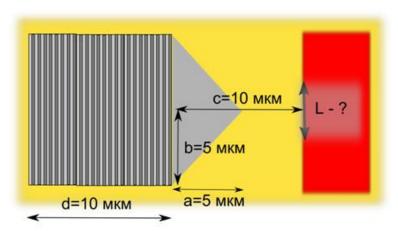
- 1. Оцените, на каком расстоянии должны находиться пластинки, чтобы значение силы Казимира сравнялось с электростатическим притяжением пластинок. Считайте что напряжение между пластинами U = 1 В. (2 балла)
- 2. Какие проблемы могут быть в работе такого конденсатора при данном расстоянии между пластинами? (2 балла)
- 3. Выведите значение силы Казимира в простейшем одномерном приближении скалярного поля, ограниченного резонатором длиной d (точками на прямой). (З балла)
- 4. Возможно ли притяжение в эффекте Казимира? Какие условия необходимы для этого? (1 балл)

#### Плазмонный Снеллиус (2010, физика наносистем и наноустройства)

На границе металла и диэлектрика могут возбуждаться поверхностные электромагнитные волны с частотами оптического диапазона, так называемые поверхностные плазмон-поляритоны (ППП). Такие волны имеют отличный от обычных электромагнитных волн закон дисперсии,поэтому не могут быть возбуждены непосредственно падающим излучением. Однако, такие поверхностные волны могут быть возбуждены на неоднородностях металлической поверхности, периодически наноструктурированных поверхностях, и в схемах с призмами.

- 1. Записать дисперсионное уравнение для ППП на границе раздела металлдиэлектрик. (2 балла)
- 2. Описать схемы возбуждения ППП. (2 балла)

Рассмотрим следующую наноструктурированную поверхность, состоящую из области возбуждения поверхностных плазмонов (периодически структурированная поверхность алюминия, период структуры 355 нм), области чистой золотой поверхности и области золотой поверхности, покрытой красителем (см. рис. – вид сверху).



На область возбуждения поверхностных плазмонов падает излучение лазера с длиной волны 532 нм.

3. Под каким углом должно падать на периодически наноструктурированную поверхность алюминия излучение лазера, чтобы в системе были возбуждены поверхностные плазмоны? (2 балла)

Область, покрытая красителем, наблюдается в микроскоп. Определите ширину L темной полосы. (5 баллов) Считайте диэлектрические проницаемости золота и алюминия на длине волны 532 нм равными, соответственно:

$$\varepsilon_{\mathrm{Au}} = -2.5 + 0.43I$$

$$\varepsilon_{Al} = -6.4 + 0.9I$$

# Свободные носители заряда в пористом кремнии (2010, физика наносистем и наноустройства)

Пористый кремний представляет собой совокупность нанокристаллов и пор с размерами от единиц до сотен нанометров. Данный материал является в настоящее время объектом исследований многих научных лабораторий во всем мире, поскольку обладает уникальными структурными, оптическими, электронными и биологическими свойствами. Пористый кремний принято классифицировать в соответствии с принципом IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), который определяет тип пористого материала в зависимости от размера пор [Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, et all "Recommendations for the characterization of porous solids", Pure Appl.Chem, 1994.v.66, pp. 1739-1758.]

Таблица 1. Классификация пористого кремния по размерам его пор.

Вид пористого кремния	Размер пор
Микропористый (нанопористый)	≤2 нм
Мезопористый	2-50 нм
Макропористый	>50 нм

Недавно было доказано существование равновесных свободных носителей заряда в нанокристаллах мезопористого кремния (мезо-ПК). Так, было обнаружено, что помимо полос локальных поверхностных колебаний в спектрах ИК-пропускания пленок мезо-ПК наблюдается поглощение ИК-излучения, связанное с наличием свободных носителей заряда (СНЗ).

1. Чем можно объяснить уменьшение концентрации свободных носителей заряда (СНЗ) в нанокристаллах мезопористого кремния по сравнению с объемным кремнием? (1 балл)

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента поглощения α кристаллического кремния (c-Si) и мезо-ПК от длины волны  $\lambda$  ИК-излучения. Зависимости  $\alpha$  ( $\lambda$ ) определялись на основе измеренных спектров пропускания согласно соотношению:

$$(1)$$

где h – толщина пленки мезо-ПК,  $T(\lambda)$  - пропускание (зависимости  $T(\lambda)$  получены экспериментально).

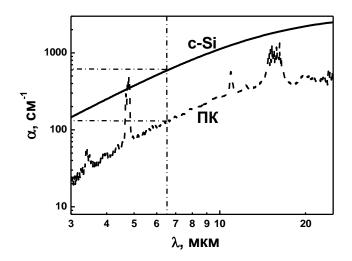


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения c-Si и мезо-ПК от длины волны ИКизлучения.

Отметим, что спектр пропускания кристаллического кремния был снят при тех же условиях, что и для пористого кремния. Удельное сопротивление кристаллического кремния, зависимость  $\alpha(\lambda)$  которого представлена на рис. 1, совпадет с удельным сопротивлением подложки c-Si, на которой была выращена пленка мезо-ПК.

2. Считая, времена рассеяния дырок в нанокристаллах кремния с характерными размерами, далекими от условий квантового размерного эффекта, близки к значениям для подложки *c*-Si. А также, что характер поглощения для образцов мезо-ПК соответствует классической модели Друде, определить концентрацию СНЗ в мезо-ПК (3 балла), используя для нормировки спектр кристаллического кремния с известной концентрацией носителей заряда, равной 10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>.

Для расчета концентрации СНЗ следует воспользоваться следующим выражением:

$$\alpha(\nu) = N_{\text{\tiny CHS}} \frac{e^2 n \lambda^2}{4\pi^2 c^3 \varepsilon_0 m^* \tau}, \tag{2}$$

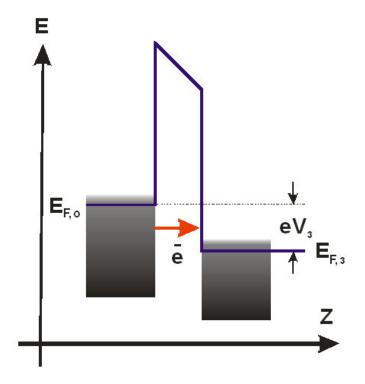
где  $N_{cн3}$  — концентрация СНЗ, n — показатель преломления образца ( $n_{c-Si} = 3.4$ ,  $n_{Me3o-\Pi K} = 1.7$ ),  $\tau$  — время рассеяния квазиимпульса дырок (считать  $\tau_{c-Si} = \tau_{Me3o-\Pi K}$ ), величину принять равной const (здесь  $m^*$  — эффективная масса (для свободных дырок в c-Si  $m^* = m_p^* = 0.37 m_o$ ,  $m_o = 9.1 \cdot 10^{-31} \, \mathrm{kr}$ ;  $\varepsilon_o = 8.85 \cdot 10^{-12} \, \Phi/\mathrm{M}$ ,  $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \, \mathrm{Kn}$ ). Пористость пленки мезо-ПК считать равной 60 %.

- 3. Как будет изменяться концентрация СНЗ при термическом окислении образцов мезопористого кремния и почему? (2 балла)
- 4. Присутствуют ли СНЗ в микропористом кремнии? (2 балла)

# Что измеряет туннельный микроскоп? (2010, физика наносистем и наноустройства)

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) — один из самых интересных методов изучения строения вещества на нанометровых и атомных масштабах. С помощью СТМ получаются замечательные изображения «отдельных атомов».

Изображения атомов действительно очень красивы. Вместе с тем, на атомных масштабах встает вопрос — что именно видит СТМ. То, какое изображение получается в СТМ, зависит от нескольких параметров. Основными из них являются работа выхода электронов из материалов образца и зонда, разность потенциалов между зондом и образцом и энергетические спектры электронов зонда и образца вблизи той области, через которую протекает туннельный ток. Такие энергетические спектры можно изучать, если использовать методику сканирующей зондовой спектроскопии — измерения зависимости туннельного тока от разности потенциалов между зондом и образцом. Эта зависимость часто называется вольт-амперной характеристикой (ВАХ) туннельного контакта. Для интерпретации ВАХ используются энергетические диаграммы, пример которой приведен на рис.1.

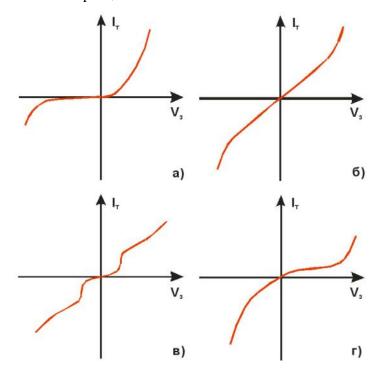


Puc.1. Пример энергетической диаграммы туннельного контакта металлического зонда с поверхностью металлического образцом. E – энергия, Z – пространственная координата,  $E_{F,o}$  и  $E_{F,s}$  – уровни Ферми электронов в образце и зонде,  $V_s$  – разность потенциалов между зондом и образцом

1. Положителен или отрицателен потенциал зонда относительно образца на рис.1? *(1 балл)* 

2. Нарисуйте в координатах (туннельный ток) / (потенциал зонда относительно образца) как будет выглядеть ВАХ туннельного контакта, энергетическая диаграмма которого изображена на рис.1? (1 балл)

На рис.2 приведены примеры BAX туннельных контактов металлического зонда с поверхностями различных образцов.



Puc.2. BAX туннельных контактов металлического зонда с поверхностями различных образцов

- 3. Какие именно ВАХ на рис. 2 соответствуют случаям, когда образец является:
  - металлом,
  - полупроводником с n-типом проводимости и высокой степенью легирования,
  - полупроводником с р-типом проводимости и низкой степенью легирования,
  - сверхпроводником в сверхпроводящем состоянии? (1 балл)
- 4. Нарисуйте схематично энергетические диаграммы туннельных контактов, ВАХ которых изображены на рис.2. Для каждой ВАХ нарисуйте две диаграммы, соответствующие различным знакам относительно образца. (2 балла)

То, что СТМ чувствителен к энергетическому спектру электронов вблизи того участка поверхности образца, через который течет туннельный ток, приводит к тому, что один и тот же атом может выглядеть по-разному в зависимости от разности потенциалов между зондом и образцом. На рис.3 представлены изображения одиночного атома кислорода, адсорбированного на поверхности (110) монокристалла высоколегированного арсенида

галлия (GaAs) с проводимостью n-типа. Оба изображения получены в режиме «топографии», когда система обратной связи СТМ поддерживает туннельный ток постоянным в процессе сканирования.

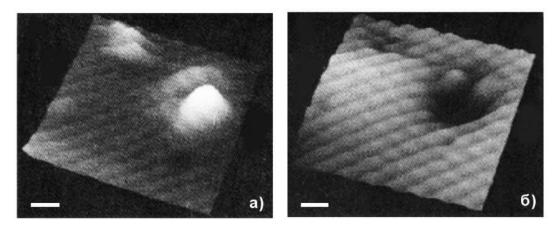


Рис.3. СТМ изображения одного и того же участка поверхности (110) GaAs с адсорбированным атомом кислорода, полученные при  $V_3 = +2.6~B$  (a) и  $V_3 = -1.5~B$  (б). Длина масштабного отрезка 1 нм. Источник, из которого взяты изображения будет приведен в ответе.

- 5. На обоих изображения видны не только атом кислорода, но и другие атомы. Атомы каких именно элементов видны на рис. 3а и на рис. 3б? Ответ обоснуйте. *(2 балл)*
- 6. Почему адсорбированный атом кислорода, в зависимости от потенциала зонда относительно образца виден по-разному то как выступ, то как впадина? Обоснуйте свой ответ. (2 балла)
- 7. Почему размер изображения адсорбированного атома кислорода в плоскости поверхности значительно больше, чем размеры атомов мышьяка и галлия? (3 балла)

#### Нанонастройка (2010, физика наносистем и наноустройства)

Квантоворазмерные объекты – одни из самых интересных в наномире. Кроме собственно размерного квантования, такие объекты могут проявлять коллективные свойства, отличные как от «объемных» свойств самого вещества, из которого они состоят, так и от свойств отдельных нанообъектов. Иногда влиять на эти свойства можно, изменяя, например, расстояния на нанометровых масштабах. Ниже описан такой пример.

На рис.1 представлены спектры поглощения пленок, полученных при высыхании золей квантовых точек двух разных диаметров из бинарного полупроводника  $A^{III}B^{V}$ .

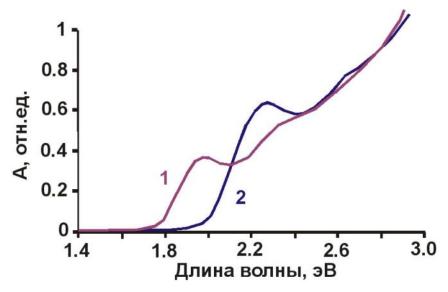


Рис.1. Спектры пропускания тонких пленок, полученных при высыхании золей полупроводниковых квантовых точек двух разных диаметров

- 1. Из какого соединения состоят эти квантовые точки: InN, InP или InAs? Ответ обоснуйте. (2 балла)
- 2. Диаметр каких квантовых точек больше спектр которых изображен кривой 1 или спектр которых изображен кривой 2? Ответ обоснуйте. *(2 балла)*
- 3. В какой области спектра будут люминесцировать такие квантовые точки? (1 балл)
- 4. Как называется характерный пик поглощения на этих спектрах? (1 балл)

На рис.2 приведены спектры люминесценции тонких пленок из полупроводниковых квантовых точек, спектры поглощения которых представлены на рис.1.

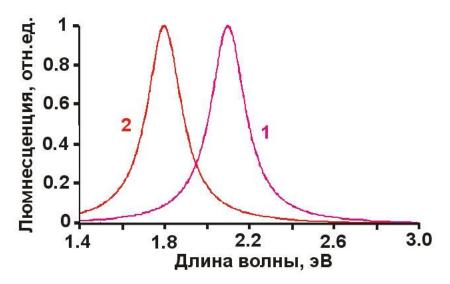


Рис.2. Спектры люминесценции тонких пленок, полученных при высыхании золей полупроводниковых квантовых точек двух разных диаметров

Если же изготовить (например, тем же высыханием) тонкие пленки из смесей квантовых точек, спектры которых изображены на рис.1 и 2, то спектры люминесценции такой пленки будут зависеть от того, каково среднее расстояние между квантовыми точками разных диаметров. Примеры таких спектров изображены на рис.3, а зависимость интенсивности двух пиков от среднего расстояния между квантовыми точками разных диаметров — на рис.4. Изменять расстояние между квантовыми точками можно, например, добавлением оптически и химически нейтрального вещества, не испаряющегося вместе с растворителем. При растворении же получившихся пленок спектры вновь становятся такими, как показано на рис.2, т.е. квантовые точки остаются самими собой.

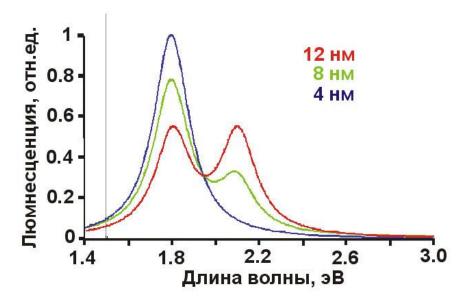


Рис.3. Спектры люминесценции тонких пленок, полученных при высыхании смеси золей полупроводниковых квантовых точек двух разных диаметров в зависимости от среднего расстояния между квантовыми точками

- 5. Каков механизм этого явления? (2 балла)
- 6. Напишите уравнение, описывающее зависимости, изображенные на рис.4, и определите (с точностью  $\pm 10$  %) величину, характеризующую процесс, приводящий к таким изменениям в спектрах. (З балла)

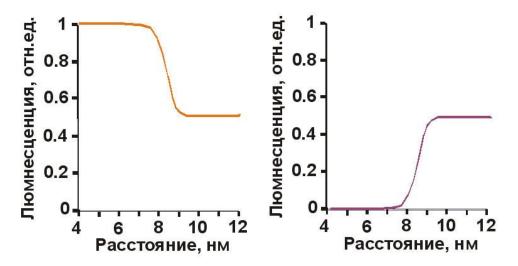


Рис.4. Зависимости интенсивностей пиков люминесценции квантовых точек двух разных диаметров от среднего расстояния между ними

#### Ошибочки и погрешности (2010, физика наносистем и наноустройства)

Один из основных микроскопических методов, используемых при исследовании наномира, это атомно-силовая микроскопия. Конструкция сканирующей головки такого прибора приведена на рис. 1. Сканирующий элемент микроскопа (зонд) — кремниевый кантилевер. Качество изображения и точность измеренных значений напрямую зависит от правильной настройки микроскопа. Типичные кантилеверы имеют форму прямоугольной балки длиной L=200 мкм, толщиной t=0.5 мкм и шириной t=0.

Перед началом работы экспериментатор настраивает лазерную систему детектирования изгиба кантилевера. При этом лазерный луч должен быть настроен на самый край балки – ровно над тем местом, где расположена игла. В свободном состоянии кантилевер расположен горизонтально, а в ходе сканирования на него действует сила со стороны образца и он изгибается. Изгиб фиксируется лазерной системой: лазерный луч отражается от балки и попадает на четырехсекционный фотодиод. Пока кантилевер находится в свободном состоянии, луч попадает в самый центр фотодиода, когда кантилевер изогнут, луч смещается (сигнал Отклонение или Deflection) и это смещение пропорционально изгибу кантилевера. Смещение луча по фотодиоду в свою очередь пересчитывается в высоту, причем методы пересчета могут быть разными (!).

- 1. Оцените величину относительной ошибки измерений (в %), которая возникает в сигнале Deflection, если лазерный луч существенно удален от края кантилевера (находится в середине балки или еще дальше). (5 баллов)
- 2. К чему приводит эта ошибка на топографическом изображении (сигнал Высота, Height)? (2 балла) Существенна ли эта ошибка? При исследовании каких объектов этот эффект должен проявляться сильнее? (1 балл)
- 3. При каких геометрических параметрах кантилевера ошибка будет минимизирована? (1 балл)

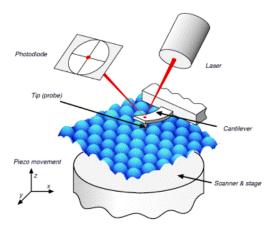
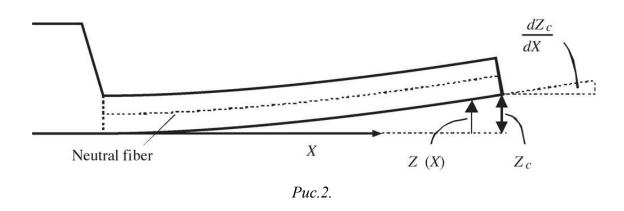


Рис.1. Принципиальная схема сканирующей головки атомно-силового микроскопа



# Левитация наночастиц (2010, физика наносистем и наноустройства, инженернофизическая)

Одним из перспективных методов формирования наночастиц является лазерная абляция. Суть метода заключается в облучении короткими мощными лазерными импульсами твердотельной мишени. В результате этого вещество испаряется с поверхности мишени, а затем формируется в виде наночастиц. Размер частиц можно варьировать в широких пределах: от 2 нм до 1 мкм.

1. От каких факторов зависит средний размер? (1 балл) Из каких материалов можно получать наночастицы методом лазерной абляции? (1 балл)

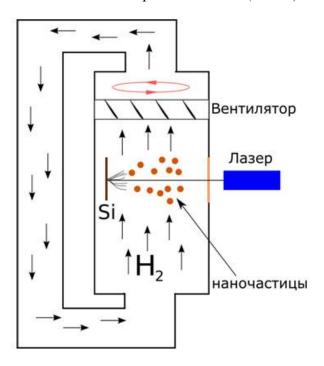


Рис.1. Установка, изображенная на рисунке, может быть использована для формирования наночастиц, остывающих в квазиравновесных условиях

Установка, изображенная на рис. 1, может быть использована для формирования наночастиц, остывающих в квазиравновесных условиях. После абляции образовавшиеся наночастицы диаметром d=50 нм увлекаются восходящим потоком водорода, который создается вентилятором. Вентилятор имеет 5 лопастей и высоту h=5 мм. Скорость вращения — 600 об/мин. Давление водорода подобрано таким образом, чтобы гидродинамическая сила, увлекающая наночастицы, скомпенсировала силу тяжести наночастиц. В этом случае, наночастицы будут "левитировать", то есть покоиться длительное время без опоры.

2. Оценить время кристаллизации наночастиц. (5 баллов) Сравнить полученное время с аналогичной характеристикой для кремния, получаемого традиционным методом Чохральского, если известно, что для кристаллизации кристалла длиной 1 м

необходимо 40 суток. *(3 балла)* Динамическая вязкость водорода при атмосферном давлении равна  $8.8 \cdot 10^6 \, \text{H} \cdot \text{c/m}^2$ .

# Фотонные кристаллы (2010, физика наносистем и наноустройства, физикоматериаловедческая)

Коллоидные кристаллы привлекают огромное внимание исследователей в связи с возможностью их использования в качестве фотонных кристаллов (ФК), материалов с пространственно-периодическим изменением диэлектрической проницаемости масштабах длин волн того или иного вида излучения. Основным свойством ФК является наличие в спектрах их собственных электромагнитных состояний фотонных запрещенных спектральных областей, В пределах 30H  $(\Phi 33)$ которых распространение электромагнитного излучения подавлено во всех или в некоторых кристаллографических направлениях фотонного кристалла. Часто ФК рассматривают как оптические аналоги полупроводниковых материалов. В настоящее время интерес к фотонным кристаллам, в особенности для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов, связан с множеством перспективных практических применений (создание лазеров с низким порогом генерации, светоизлучающих элементов с высоким КПД, а также оптических логических элементов). На рис. 1 приведены дифракционные картины для пленки коллоидного кристалла, состоящего из плотноупакованных сферических частиц из полиметилметакрилата диаметром 400 нм (длина волны рентгеновского излучения 0.8 Å). Угол падения отсчитывается от нормали к поверхности пленки. Дифракционный эксперимент проведен в геометрии «на пропускание».

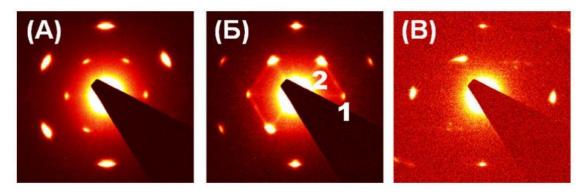


Рис. 1. Дифракционные картины для коллоидного кристалла. Угол падения рентгеновского излучения на образец: (A) 0, (Б) 35, (В) 55 градусов

- 1. Чему равен дифракционный угол 2<sup>©</sup> для первого дифракционного максимума? (1 балл)
- 2. Проиндицируйте все рефлексы на приведенных дифракционных картинах. *(2 балла)*
- 3. Какова структура изученного коллоидного кристалла (исходя из дифракционных данных)? (3 балла)

- 4. Есть ли на данных дифрактограммах особенности, не свойственные монокристаллам? Если да, то каковы они и с чем они связаны? (2 балла)
- 5. Почему интенсивность дифракционного максимума, обозначенного цифрой 1 на рис. 1Б во много раз меньше, чем интенсивность отражения под номером 2 на том же рисунке? Ответ подтвердите расчетом. (2 балла)
- 6. Попробуйте нарисовать спектр пропускания такой пленки, расположенной на подложке из ІТО (стекло с тонким проводящим слоем из индий-оловянного оксида), в диапазоне от 200 до 3000 нм при нормальном падении света на образец. Рассчитайте положения наиболее значимых особенностей на данном спектре. (4 балла)
- 7. Как будет изменяться положение наиболее интенсивного минимума в спектре пропускания при изменении угла падения света на образец от 0 до 60 градусов? Ответ подтвердите расчетами. (2 балла)

# Джедай (2010, конструкционные материалы)

В цикле романов Лукьяненко "Лорд с планеты Земля" описано всесокрушающее оружие – плоскостной меч. Он имеет заточку лезвия «остротой» до 1 атома и способен рассекать любой материал.

1. Оцените давление, которое оказывает этот меч (длина – 70 см) на поверхность, если его масса 300 г и начальная скорость равна нулю. (1 балл)

В самом романе описано, что при взмахе мечом его кромка стирается о воздух и постепенно затупляется. Для заточки применяется импульс некоего поля, который испаряет верхний слой материала меча и снова затачивает его. Меч выдерживает порядка тысячи операций затачивания, после чего лезвие сгорает.

- 2. Считая, что поперечное сечение меча имеет вид ромба и что при заточке испаряется 100 атомных слоёв с каждой стороны клинка, оцените толщину меча. (1 балл)
- 3. Предположите, из какого материала можно сделать такой меч при нынешнем развитии нанотехнологии. Как его сделать? (1 балл за каждый материал и 1 за каждую предложенную технологию, с пояснениями)
- 4. Как транспортировать плоскостной меч? Из чего можно сделать ножны? (1 балл)
- 5. Предположим, что Сергей с планеты Земля был не только воином, но и учёным. Хорошенько подумав, он создал защиту от плоскостного меча и стал неуязвим. Предложите принцип, на котором может работать эта защита. (2 балла)

# Под крышей дома твоего... (2010, конструкционные материалы)

В строительстве издавна используется гидроизоляция крыши. Она эволюционировала от мха или пальмовых листьев до битума и древесной смолы, а затем - до специальных нанотехнологии. материалов, использующих Сейчас широко применяется паропроницаемая гидроизоляция. Она представляет собой тонкую плёнку поливинилхлоридного полимера (ПВХ), сплошь покрытую порами размером порядка сотни нанометров. ПВХ гидроизоляция удобно склеивается и если не подвергать её действию солнечного света – очень устойчива и долговечна.

- 1. Опишите принцип работы такой гидроизоляции. (1 балл)
- 2. Опишите основные способы получения подобных наноматериалов. (2 балла)
- 3. На стройке такую плёнку иногда используют не по назначению. Некоторые применения просто варварские, например, подстелить её на пол для защиты от пыли. Некоторые очень оригинальные. Например, водонепроницаемость плёнки позволяет использовать её для переноски воды в дырявых вёдрах, выстилая ведро изнутри. Определите, какой объём воды можно удерживать в ведре, выстланном этой плёнкой, если диаметр нанодырочек в ней равен 100 нм. Площадь дна ведра равна 400 см². Считать, что краевой угол равен 180°. (2 балла)
- 4. 100 нм это значительно меньше, чем размеры бактерий и спор. Материалы, обладающие такой структурой, широко применяются для изготовления стерилизующих фильтров. При этом сопротивление, которое создают краевые эффекты, может существенно ухудшить работу всей системы. Предложите способ уменьшения или устранения этого эффекта, если известно, что материал полиэтилен. (3 балла)
- 5. При стерилизующей фильтрации важно знать, какие компоненты задерживаются таким фильтром, а какие проходят. Оцените эффективность стерилизующих фильтров против следующих объектов:
  - Вирусы
  - Бактерии
  - Споры
  - Нативный декстран
  - Биологические токсины
  - Амёбы
  - Мицелий грибов
  - Пыльца растений

- Волокна целлюлозы
- Нативный лигнин
- Малярийный плазмодий

Объясните Ваше решение. (3 балла)

#### Нити и шарики (2010, задачи для начинающих)

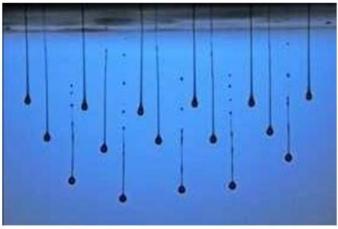
Металлические и полупроводниковые нанонити привлекают интерес ученых благодаря перспективе применения в наноэлектронике, оптоэлектронике и других областях. Однако, для успешного использования нанонитей должны быть изучены процессы, происходящие при их термическиой обработке. Например, при определенной температуре нанонити могут распадаться в цепочку наношариков.

- 1. Какой эффект лежит в основе описанного явления и кто является его первооткрывателем? (1 балл) Объясните причину данного эффекта. (2 балла) Может ли наблюдаться данный эффект для микро- и макронитей, поясните? (1 балл)
- 2. Оцените расстояние между наношариками и их радиус, полученными при самопроизвольной фрагментации золотых нанонитей диаметром 30 нм (недостающие для расчета данные найдите сами). (З балла)
- 3. Где может найти применение данный эффект? (1 балл)

#### Как напечатать материнскую плату (2010, школьники, региональный тур)

С технологией микропечати часто связывают будущее микроэлектроники. Струйная печать электронных схем позволит отказаться от «грязных» производств, на которых основана современная полупроводниковая промышленность. Технология микропечати может уменьшить промышленные выбросы и упростить технологические процессы. Однако на практике использование микропечати сталкивается с рядом трудностей: в частности — достаточно трудно сделать объем капли меньше 1 пиколитра («пико-» означает, что величина еще в тысячу раз меньше, чем одна миллиардная, то есть «нано»), что бывает недостаточно для того, чтобы повысить до приемлемого уровня разрешение печати, а также сложностью изготовления чернил для микропечати и проблемами, возникающими из — за процессов, протекающих с «выплюнутой» из дюзы печатающей головки на поверхность рисунка каплей.





Печатающая головка и стробоскопическая фотография капель суспензии квантовых точек.

Предположим, вы умеете получать квантовые точки теллурида кадмия CdTe с одним и тем же радиусом 10 нм (плотность 5.85 г/см³) и у Вас есть соответствующий «продвинутый» струйный принтер, плюющийся каплями строго по 1 пиколитру. Вы приготовили золь (коллоидный раствор, в котором сферические квантовые точки висят без изменений в воде сколь угодно долго) люминесцентных квантовых точек в водном растворе с их массовой долей 1 %. Вы также знаете, что при столкновении выплюнутых капель с подложкой они размазывается в круглую и плоскую каплю – блин («кляксу») толщиной 100 нм, которая высыхает и при этом сохраняет свои исходные контуры, а квантовые точки случайным образом распределяются по всей площади, занимавшейся ранее «кляксой».

Какова вероятность того, что после высыхания Вы попадете тончайшей наноиголкой именно в одну из оставшихся на подложке квантовых точек, а не в саму «голую»

подложку в пределах высохшего пятна (в скольких случаях из тысячи это произойдет)? (5 баллов)

# Фотозагадка (2010, школьники, региональный тур)

Студенты в университете получили очень интересное вещество темного цвета, которое может быть переведено в водный раствор, который от этого становится коричневым. При этом вращение магнита при физическом контакте с баночкой, содержащей золь, приводит к заметному изменению прозрачности раствора, зависящему от расположения магнита. При просвечивании коричневого раствора лучем лазерной указки он становится видимым, при этом в растворе есть только неорганические вещества.





- 1. Какие неорганические элементы и вещества могут (кроме воды) содержаться в «баночке»? (2 балла)
- 2. Почему раствор изменяет свою прозрачность при вращении магнита? (З балла)
- 3. Почему луч лазера становится видимым? (1 балл)

#### Очный тур (2010, школьники, физика)

## Вариант 1. Вариативная часть по контролю общих знаний по физике

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы физики)

- 1. Какой из способов наиболее эффективен для возбуждения люминесценции квантовых точек кремния? Ответ поясните. (2 балла)
- 2. В каком диапазоне спектра поглощать квантовые точки германия с шириной запрещенной зоны менее 0.8 эВ. В какой области спектра они будут люминесцировать («светиться») и почему? (2 балла)
- 3. В XVII веке был изобретен первый оптический микроскоп. Вскоре после этого Левенгук применил это изобретение, что позволило ему сделать ряд важных открытий в области биологии клетки. Какие факторы осложняют использование оптического микроскопа для измерения размеров нанообъектов? (2 балла)
- 4. Известно, что наночастицы обладают большой удельной поверхностью, что используется в катализе и сенсорике. Оцените удельную площадь поверхности для порошка сферических наночастиц кремния с диаметром 4 нм (плотность 2.3 г/см<sup>3</sup>). (1 балл)
- 5. Произойдет ли столкновение двух одноименно заряженных наночастиц радиусом 1 нм, движущихся навстречу друг другу с одинаковой скоростью 250 м/с. Заряд частиц 3.2 10<sup>-19</sup> Кл. (1 балл)
- 6. Двухмерный наноматериал «графан» представляет собой полностью гидрированную графитовую плоскость. Определите брутто-формулу графана. Графан предлагается использовать для хранения водорода. Важнейшая характеристика метода хранения это отношение массы «сохраняемого водорода» к массе «контейнера». Чем больше это отношение, тем лучше. Где выгоднее хранить водород в графане или в стальном баллоне весом 12 кг, объёмом 30 л под давлением 100 бар при комнатной температуре? (2 балла)
- 7. Оцените количество одинаковых капель, на которые разобьется капля воды размером 0.1 мм при падении на стекло с высоты 1 см. Вода: плотность  $\rho = 10^3 \, \text{кг/м}^3$ , коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma = 0.07 \, \text{H/m}$ . (3 балла)
- 8. Графит имеет слоистую структуру и при трении разваливается на отдельные чешуйки. Это свойство широко используется в карандашах. Оцените количество слоев графита, которые остаются на бумаге при проведении графитовым грифелем по ней. Графит: расстояние между слоями 0.35 нм. Дополнительные необходимые Вам данные введите сами. (4 балла)

9. Одним из направлений развития энергетики является создание двигателей. состоит из Рассмотим ядерный фотонный двигатель. Такой двигатель излучателя, расположенного на космическом корабле, зеркала И переизлучающего фотоны в пространство вне корабля. ЭТИ Оцените минимальную мощность излучения, необходимую для того, чтобы космический аппарат массой 1000 тонн с фотонным двигателем стал искусственным спутником небесного тела массой 0.1 масс Земли. Масса Земли  $M = 5.9 \cdot 10^{24} \, \mathrm{kr}$ , радиус Земли R = 6378 км. Гравитационная постоянная  $G = 6.6 \cdot 10^{-11}$  м кг с (2 балла)

#### Вариант 2. Вариативная часть по контролю общих знаний по физике

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы физики)

- 1. Какой из способов наиболее эффективен для возбуждения люминесценции квантовых точек германия? Ответ поясните. (2 балла)
- 2. В каком диапазоне спектра поглощать квантовые точки кремния с шириной запрещенной зоны менее 1 эВ. В какой области спектра они будут люминесцировать («светиться») и почему? (2 балла)
- 3. В XVII веке был изобретен первый оптический микроскоп. Вскоре после этого Левенгук применил это изобретение, что позволило ему сделать ряд важных открытий в области биологии клетки. Каковы минимальные размеры объектов, различимых в оптическом микроскопе, работающем при подсветке красным светом? (2 балла)
- 4. Известно, что наночастицы обладают большой удельной поверхностью, что используется в катализе и сенсорике. Оцените удельную площадь поверхности для порошка сферических наночастиц кремния с диаметром 2 нм (плотность 2.3 г/см<sup>3</sup>). (1 балл)
- 5. Произойдет ли столкновение двух одноименно заряженных наночастиц радиусом 1 нм, движущихся навстречу друг другу с одинаковой скоростью 300 м/с. Заряд частиц 3.2 10<sup>-19</sup> Кл. (1 балл)
- 6. Двухмерный наноматериал «графан» представляет собой полностью гидрированную графитовую плоскость. Определите брутто-формулу графана. Графан предлагается использовать для хранения водорода. Важнейшая характеристика метода хранения это отношение массы «сохраняемого

- водорода» к массе «контейнера». Чем больше это отношение, тем лучше. Где выгоднее хранить водород в графане или в стальном баллоне весом 15 кг, объёмом 30 л под давлением 200 бар при комнатной температуре? (2 балла)
- 7. Капля ртути радиусом 1 мм при падении на твердую поверхность с высоты 1 м разбивается на некоторое число одинаковых капель. Оцените их размер. Ртуть: плотность  $\rho = 1.3 \cdot 10^4$  кг/м $^3$ , коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma = 0.5$  H/м. (3 балла)
- 8. Графит имеет слоистую структуру и при трении разваливается на отдельные чешуйки. Это свойство широко используется в карандашах. Оцените количество слоев графита, которые остаются на бумаге при проведении графитовым грифелем по ней. Графит: расстояние между слоями 0.35 нм. Дополнительные необходимые Вам данные введите сами. (4 балла)
- 9. Одним из направлений развития энергетики является создание двигателей. Рассмотим ядерный фотонный двигатель. Такой двигатель состоит из излучателя, расположенного на космическом корабле, и зеркала переизлучающего эти фотоны в пространство вне корабля. Оцените минимальную мощность излучения, необходимую для того, чтобы космический аппарат массой 2000 тонн с фотонным двигателем покинул пределы Солнечной системы. Масса Солнца в  $3.3 \cdot 10^5$  раз больше массы Земли. Масса Земли  $M = 5.9 \cdot 10^{24}$  кг, радиус Земли R = 6378 км. Гравитационная постоянная  $G = 6.6 \cdot 10^{-11}$  м кг с . (2 балла)

#### Вариант 3. Вариативная часть по контролю общих знаний по физике

(если Вы решили не все задания – ничего страшного, главное – покажите, что Вы знаете основы физики)

- 1. Какой из способов наиболее эффективен для возбуждения люминесценции квантовых точек сульфида свинца? Ответ поясните. (2 балла)
- 2. В каком диапазоне спектра будут поглощать квантовые точки карбида кремния с шириной запрещенной зоны около 3 эВ? В какой области спектра они будут люминесцировать («светиться») и почему? (2 балла)
- 3. В XVII веке был изобретен первый оптический микроскоп. Вскоре после этого Левенгук применил это изобретение, что позволило ему сделать ряд важных открытий в области биологии клетки. Каким образом можно использовать оптический микроскоп для получения информации о нанообъектах? (2 балла)

- 4. Известно, что наночастицы обладают большой удельной поверхностью, что используется в катализе и сенсорике. Оцените удельную площадь поверхности для порошка сферических наночастиц кремния с диаметром 6 нм (плотность 2.3 г/см<sup>3</sup>). (1 балл)
- 5. Произойдет ли столкновение двух одноименно заряженных наночастиц радиусом 1 нм, движущихся навстречу друг другу с одинаковой скоростью 200 м/с. Заряд частиц 3.2 10<sup>-19</sup> Кл. (1 балл)
- 6. Двухмерный наноматериал «графан» представляет собой полностью гидрированную графитовую плоскость. Определите брутто-формулу графана. Графан предлагается использовать для хранения водорода. Важнейшая характеристика метода хранения это отношение массы «сохраняемого водорода» к массе «контейнера». Чем больше это отношение, тем лучше. Где выгоднее хранить водород в графане или в стальном баллоне весом 10 кг, объёмом 20 л под давлением 100 бар при комнатной температуре? (2 балла)
- 7. При падении капли ртути размера порядка 1 мм с высоты 5 см на твердую металлическую поверхность, она разбивается на некоторое число одинаковых капель. Разобьется ли капля ртути размером 100 нм при падении с той же высоты? Ртуть: плотность  $\rho = 1.3 \cdot 10^4 \, \text{кг/м}^3$ , коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma = 0.5 \, \text{H/m}$ . (3 балла)
- 8. Графит имеет слоистую структуру и при трении разваливается на отдельные чешуйки. Это свойство широко используется в карандашах. Оцените количество слоев графита, которые остаются на бумаге при проведении графитовым грифелем по ней. Графит: расстояние между слоями 0.35 нм. Дополнительные необходимые Вам данные введите сами. (4 балла)
- 9. Одним из направлений развития энергетики является создание двигателей. Рассмотим ядерный фотонный двигатель. Такой двигатель состоит из излучателя, расположенного на космическом корабле, и зеркала переизлучающего эти фотоны в пространство вне корабля. Оцените минимальную мощность излучения, необходимую для того, чтобы космический аппарат массой 2000 тонн с фотонным двигателем покинул пределы Солнечной системы. Масса Солнца в  $3.3 \cdot 10^5$  раз больше массы Земли. Масса Земли  $M = 5.9 \cdot 10^{24}$  кг, радиус Земли R = 6378 км. Гравитационная постоянная  $G = 6.6 \cdot 10^{-11}$  м кг с . (2 балла)

### Вариант 4. Вариативная часть по контролю общих знаний по физике

(если Вы решили не все задания — ничего страшного, главное — покажите, что Вы знаете основы физики)

- 1. Какой из способов наиболее эффективен для возбуждения люминесценции квантовых точек теллурида кадмия по сравнению с объемным материалом? Ответ поясните. (2 балла)
- 2. В каком диапазоне спектра будут поглощать квантовые точки кремния с шириной запрещенной зоны менее 1 эВ? В какой области спектра они будут люминесцировать («светиться») и почему? (2 балла)
- 3. В XVII веке был изобретен первый оптический микроскоп. Вскоре после этого Левенгук применил это изобретение, что позволило ему сделать ряд важных открытий в области биологии клетки. Каковы минимальные размеры объектов, различимых в оптическом микроскопе при подсветке зеленым светом? (2 балла)
- 4. Известно, что наночастицы обладают большой удельной поверхностью, что используется в катализе и сенсорике. Оцените удельную площадь поверхности для порошка сферических наночастиц кремния с диаметром 8 нм (плотность 2.3 г/см<sup>3</sup>). (1 балл)
- 5. Произойдет ли столкновение двух одноименно заряженных наночастиц радиусом 1 нм, движущихся навстречу друг другу с одинаковой скоростью 250 м/с? Заряд частиц 3.2 10<sup>-19</sup> Кл. (1 балл)
- 6. Двухмерный наноматериал «графан» представляет собой полностью гидрированную графитовую плоскость. Определите брутто-формулу графана. Графан предлагается использовать для хранения водорода. Важнейшая характеристика метода хранения это отношение массы «сохраняемого водорода» к массе «контейнера». Чем больше это отношение, тем лучше. Где выгоднее хранить водород в графане или в стальном баллоне весом 20 кг, объёмом 50 л под давлением 150 бар при комнатной температуре? (2 балла)
- 7. Капля ртути радиусом 1мм при падении на твердую поверхность с высоты 1м разбивается на некоторое число одинаковых капель. Оцените их размер. Ртуть: плотность  $\rho = 1.3 \cdot 10^4$  кг/м  $^3$ , коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma = 0.5$  Н/м. (3 балла)
- 8. Графит имеет слоистую структуру и при трении «разваливается» на отдельные чешуйки. Это свойство широко используется в карандашах. Оцените количество слоев графита, которые остаются на бумаге при проведении графитовым

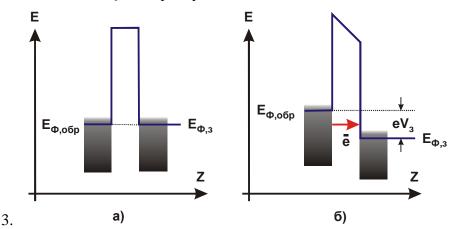
- грифелем по ней. Графит: расстояние между слоями 0.35 нм. Дополнительные необходимые Вам данные введите сами. *(4 балла)*
- 9. Одним из направлений развития энергетики является создание двигателей. Рассмотим ядерный фотонный двигатель. Такой двигатель излучателя, расположенного на космическом корабле, зеркала переизлучающего эти фотоны в пространство вне корабля. Оцените минимальную мощность излучения, необходимую для того, чтобы космический аппарат массой 1000 тонн с фотонным двигателем преодолел гравитационное притяжение небесного тела массой 20 масс Земли. Масса Земли  $M = 5.9 \cdot 10^{24} \, \mathrm{kr}$ , радиус Земли R=6378 км. Гравитационная постоянная  $G=6.6\cdot10^{-11}$  м кг с (3 балла)

#### Сложные задания

(если Вы решили не все задания — ничего страшного, главное — решать их на хорошем уровне, показывающем Ваши знания и эрудицию в физике. Задания можно решать в **любом** порядке, а также частями, за все верные ответы по теме начисляются баллы)

1. Предполагается, что двухмерный углеродный материал графен является уникальным газовым сенсором. Электрическое сопротивление графена изменяется при ударе о его поверхность даже одной молекулы газа! Таким образом, присутствие всего одной газовой молекулы определенного типа может быть зарегистрировано. Пусть сенсор представляет собой прямоугольный параллелепипед. На дне лежит графеновая пластинка-сенсор (детектор). Высота устройства 10 см. Сенсор регистрирует молекулы А. Средняя скорость их движения составляет 500 м/сек. В минуту датчик фиксирует 5\*10<sup>5</sup>столкновений. Сколько молекул А находится в датчике (столкновения с боковыми стенками невозможны)? Как нужно изменить молекулярную массу А (это будет газ Б), чтобы давление, оказываемое на графен, осталось прежним при уменьшении скорости движения молекул в 5 раз? Сколько столкновений будет фиксировать во втором случае датчик, если в сосуде останется только одна молекула? Что произойдет с количеством фиксируемых столкновений, если смешать газ А и газ Б? Имеет ли полученный результат практический смысл? Как бы Вы изобразили зависимость от времени сенсорного сигнала на таком датчике при различных периодах считывания измеряемого сигнала? Может ли в качестве элемента подобного газового сенсора использоваться одностенная углеродная нанотрубка, ответ поясните. (8 баллов)

2. Возможности сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) не ограничиваются получением замечательных изображений отдельных атомов. Среди множества возможностей СТМ выделяется его способность давать информацию о локальных электронных свойствах образца. Обычно для этого измеряют вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта зонд-поверхность в заданных точках поверхности. Для характерных значений напряжения на туннельном контакте порядка  $0,1 \div 1$ В и туннельных токах на уровне  $0,1 \div 1$ нА сопротивление туннельного контакта  $R_{\tau}$  по порядку величины составляет  $10^8 \div 10^{10}$ Ом.



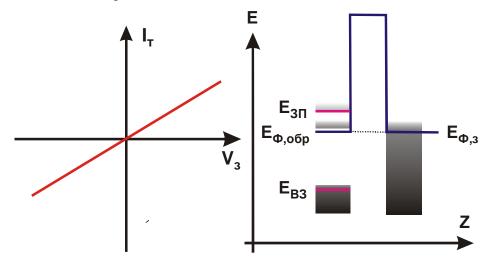
Puc.1. Энергетическая диаграмм туннельного контакта зонд-поверхность:  $\mathbf{E}-$  энергия,  $\mathbf{Z}-$  пространственная координата (ось направлена перпендикулярно поверхности образца),  $E_{\Phi,\text{обр}}$  и  $E_{\Phi,3}-$  уровни (энергии) Ферми образца и зонда соответственно,  $V_3-$  потенциал зонда относительно образца,  $\mathbf{e}$  - заряд электрона. Случай (а) соответствует отсутствию напряжения, а случай (б) — наличию напряжения (разности потенциалов) между зондом и поверхностью Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов  $\mathbf{R}_{\text{обр}}$  существенно меньше  $\mathbf{R}_{\mathrm{T}}$ , и характер ВАХ определяется, в основном, свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта. Для интерпретации ВАХ очень часто используют понятия зонной теории строения твердых тел, изображаемые графически в виде так называемых энергетических диаграмм. Энергетическая диаграмма один из самых типичных случаев туннельного контакта зонд-поверхность выглядит так, как это показано на рис.1.

Вопрос 1. Каков основной критерий применимости зонной теории строения твердых тел?

Вопрос 2. Сформулируйте, что такое уровень (энергия) Ферми?

Вопрос 3. Положителен или отрицателен потенциал зонда относительно образца  $V_3$  на рис.16?

ВАХ туннельного контакта зонд-поверхность, энергетическая диаграмма которого изображена на рис.1, при малых (порядка 1B) напряжениях между зондом и образцом, показана на рис.2.

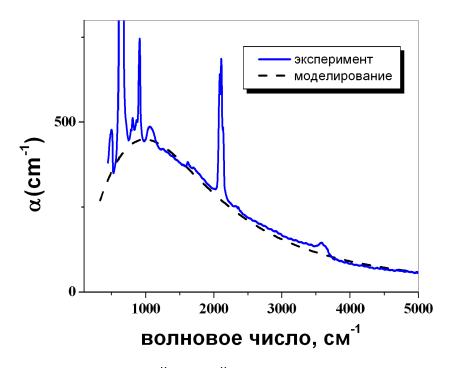


Puc.2 (слева). BAX туннельного контакта зонд-поверхность, энергетическая диаграмма которого показана на puc.1:  $V_3$  — напряжение (разность потенциалов) между зондом и поверхностью образца,  $I_{\rm T}$  — туннельный ток.

Puc.3 (справа). Энергетическая диаграмма туннельного контакта зондповерхность. Уровни энергии  $E_{3\Pi}$  и  $E_{B3}$  соответствуют дну зоны проводимости и
потолку валентной зоны образца

На рис.3 изображена энергетическая диаграмм для случая, когда электронная структура образца не столь проста.

- Вопрос 4. Нарисуйте схематично ВАХ туннельного контакта зонд-поверхность, энергетическая диаграмма которого изображена на рис.3.
- Вопрос 5. К какому типу (по их электрическим свойствам) веществ относится образец, энергетическая диаграмма которого изображена на рис.3? Суммарно *8 баллов*.
- 3. На рисунке приведена экспериментальном зависимость коэффициента поглощения инфракрасного излучения от волнового числа в кремниевых квантовых нитях и модельная кривая. На экспериментальной кривой на фоне поглощения «на химических связях» видна немонотонная зависимость. Измерения проводились при комнатной температуре. Квантовые нити были получены методом электрохимического травления высоколегированных кремниевых пластин с исходной концентрацией носителей заряда 10<sup>20</sup> 1/см<sup>3</sup>.



(При моделировании гладкой кривой на рисунке использовалась гипотеза о поглощении электромагнитного излучения газом свободных носителей заряда.) Предложите свое объяснение обнаруженной особенности в спектре коэффициента поглощения. Качественно объясните, какой должна быть концентрация носителей, чтобы максимальное поглощение в нанонитях наступило в СВЧ диапазоне. (6 баллов)

- 4. Капли золота были сформированы на поверхности графита при температуре 1350 К в вакууме. Было показано, что зависимость высоты капель от диаметра (в диапазоне диаметров 10-100 нм) линейная и описывается уравнением H=0.8788D-1.11 (в нанометрах). Объясните наблюдаемое явление. Как Вы думаете, какие параметры системы могут быть получены из представленных данных? (6 баллов)
- 5. Какие физические способы высокоплотной записи информации и ее считывания Вы можете предложить, поясните Ваш ответ (выбор)? (5 баллов)

### Очный тур (2011, школьники, физика)

### Вариативный блок простых задач

# <u>Набор 1</u>

- 1. Одна из технологий струйной печати подразумевает выдавливание чернил из сопел помощью пьезоэлемента. Для повышения разрешения печати нужно уменьшать размер капли. Оценить модуль Юнга пьезоэлемента в печатающей головке струйного принтера, если размер сопел составляет 50 нм. Относительное удлинение пьезоэлектрика  $\varepsilon = 0.01\%$ , коэффициент поверхностного натяжения чернил 50  $10^{-3}$  Н/м. Чернила считать смачивающими поверхность дюз.
- 2. Оценить минимальную массу наночастицы, которую можно измерить с помощью кварцевого резонатора, работающего на некоторой частоте  $\omega_0$ . Предполагается, что наночастица прилипает к поверхности кварцевого резонатора в виде пластины, масса которой m=1 г. Полагать, что можно измерить частоту, отличающуюся от резонансной, более чем на  $\varepsilon = 0,0001\%$ .
- 3. Две одинаковые наночастицы, летящие навстречу друг другу, испытывают абсолютно неупругое соударение. Частицы имеют кинетические энергии по  $E=10^{-15}$  Дж каждая. В результате соударения температура образовавшейся частицы увеличивается на  $\Delta T=1$  К. Найти массу наночастицы, если удельная теплоемкость ее вещества c=0.5 кДж/ (кг·К).
- 4. Найти число наночастиц кремния N, если известна их масса M=1.6 мг, радиус r=100 нм и плотность кремния  $\rho=2.3$  г/см<sup>3</sup>.
- 5. Масс-спектроскопия наночастиц. Для разделения наночастиц по размерам используется масс-спектрометр. Заряженные наночастицы разных размеров поразному отклоняются во внешнем магнитном поле, перпендикулярном вектору скорости. Найти радиус траектории R золотой наночастицы во внешнем поле  $B = 10^{-3}$  Тл. Скорость наночастицы v = 2 м/с, радиус наночастицы r = 10 нм, а ее заряд равен заряду электрона. Плотность золота 19 г/см<sup>3</sup>.

#### Набор 2

1. Одна из технологий струйной печати подразумевает выдавливание чернил из сопел помощью пьезоэлемента. Для повышения разрешения печати нужно уменьшать размер капли. Оценить модуль Юнга пьезоэлемента в печатающей головке струйного принтера, если размер сопел составляет 30 нм. Относительное

- удлинение пьезоэлектрика  $\varepsilon = 0.02\%$ , коэффициент поверхностного натяжения чернил  $40\ 10^{-3}\ \text{H/m}$ . Чернила считать смачивающими поверхность дюз.
- 2. Оценить минимальную массу наночастицы, которую можно измерить с помощью кварцевого резонатора, работающего на некоторой частоте  $\omega_0$ . Предполагается, что наночастица прилипает к поверхности кварцевого резонатора в виде пластины, масса которой m=2 г. Полагать, что можно измерить частоту, отличающуюся от резонансной, более чем на  $\varepsilon=0.0003\%$ .
- 3. Две одинаковые наночастицы, летящие навстречу друг другу, испытывают абсолютно неупругое соударение. Частицы имеют кинетические энергии по  $E=10^{-15}$  Дж каждая. В результате соударения температура образовавшейся частицы увеличивается на  $\Delta T=2$  К. Найти массу наночастицы, если удельная теплоемкость ее вещества c=0.7 кДж/ (кг·К).
- 4. Найти число наночастиц кремния N, если известна их масса M=1.9 мг, радиус r=80 нм и плотность кремния  $\rho=2.3$  г/см $^3$ .
- 5. Масс-спектроскопия наночастиц. Для разделения наночастиц по размерам используется масс-спектрометр. Заряженные наночастицы разных размеров поразному отклоняются во внешнем магнитном поле, перпендикулярном скорости. Найти радиус траектории R серебряной наночастицы во внешнем поле  $B=10^{-3}$  Тл. Скорость наночастицы v=2 м/с, радиус наночастицы r=10 нм, а ее заряд равен заряду электрона. Плотность серебря 10.5 г/см $^3$ .

### Набор 3

- 1. Одна из технологий струйной печати подразумевает выдавливание чернил из сопел помощью пьезоэлемента. Для повышения разрешения печати нужно уменьшать размер капли. Оценить модуль Юнга пьезоэлемента в печатающей головке струйного принтера, если размер сопел составляет 70 нм. Относительное удлинение пьезоэлектрика  $\varepsilon = 0.03\%$ , коэффициент поверхностного натяжения чернил 30  $10^{-3}$  Н/м. Чернила считать смачивающими поверхность дюз.
- 2. Оценить минимальную массу наночастицы, которую можно измерить с помощью кварцевого резонатора, работающего на некоторой частоте  $\omega_0$ . Предполагается, что наночастица прилипает к поверхности кварцевого резонатора в виде пластины, масса которой m=3 г. Полагать, что можно измерить частоту, отличающуюся от резонансной, более чем на  $\varepsilon=0,0004\%$ .
- 3. Две одинаковые наночастицы, летящие навстречу друг другу, испытывают абсолютно неупругое соударение. Частицы имеют кинетические энергии по  $E=10^{\circ}$

- $^{15}$  Дж каждая. В результате соударения температура образовавшейся частицы увеличивается на  $\Delta T = 3$  К. Найти массу наночастицы, если удельная теплоемкость ее вещества c = 1 кДж/ (кг·К).
- 4. Найти число наночастиц кремния N, если известна их масса M=2 мг, радиус r=50 нм и плотность кремния  $\rho=2.3$  г/см<sup>3</sup>.
- 5. Масс-спектроскопия наночастиц. Для разделения наночастиц по размерам используется масс-спектрометр. Заряженные наночастицы разных размеров поразному отклоняются во внешнем магнитном поле, перпендикулярном скорости. Найти радиус траектории R кремниевой наночастицы во внешнем поле  $B=10^{-3}$  Тл. Скорость наночастицы v=2 м/с, радиус наночастицы r=10 нм, а ее заряд равен заряду электрона. Плотность кремния 2.33 г/см $^3$ .

# <u>Набор 4</u>

- 1. Одна из технологий струйной печати подразумевает выдавливание чернил из сопел помощью пьезоэлемента. Для повышения разрешения печати нужно уменьшать размер капли. Оценить модуль Юнга пьезоэлемента в печатающей головке струйного принтера, если размер сопел составляет 95 нм. Относительное удлинение пьезоэлектрика  $\varepsilon = 0.015\%$ , коэффициент поверхностного натяжения чернил 45  $10^{-3}$  Н/м. Чернила считать смачивающими поверхность дюз.
- 2. Оценить минимальную массу наночастицы, которую можно измерить с помощью кварцевого резонатора, работающего на некоторой частоте  $\omega_0$ . Предполагается, что наночастица прилипает к поверхности кварцевого резонатора в виде пластины, масса которой m=5 г. Полагать, что можно измерить частоту, отличающуюся от резонансной, более чем на  $\varepsilon=0,00025\%$ .
- 3. Две одинаковые наночастицы, летящие навстречу друг другу, испытывают абсолютно неупругое соударение. Частицы имеют кинетические энергии по  $E=10^{-15}$  Дж каждая. В результате соударения температура образовавшейся частицы увеличивается на  $\Delta T=5$  К. Найти массу наночастицы, если удельная теплоемкость ее вещества c=02 кДж/ (кг·К).
- 4. Найти число наночастиц кремния N, если известна их масса M=4 мг, радиус r=75 нм и плотность кремния  $\rho=2.3$  г/см<sup>3</sup>.
- 5. Масс-спектроскопия наночастиц. Для разделения наночастиц по размерам используется масс-спектрометр. Заряженные наночастицы разных размеров поразному отклоняются во внешнем магнитном поле, перпендикулярном скорости. Найти радиус траектории R германиевой наночастицы во внешнем поле  $B = 10^{-3}$  Тл.

Скорость наночастицы v = 2 м/с, радиус наночастицы r = 10 нм, а ее заряд равен заряду электрона. Плотность германия 5.3 г/см<sup>3</sup>.

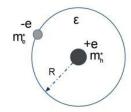
# <u>Набор 5</u>

- 1. Одна из технологий струйной печати подразумевает выдавливание чернил из сопел помощью пьезоэлемента. Для повышения разрешения печати нужно уменьшать размер капли. Оценить модуль Юнга пьезоэлемента в печатающей головке струйного принтера, если размер сопел составляет 99 нм. Относительное удлинение пьезоэлектрика  $\varepsilon = 0.011\%$ , коэффициент поверхностного натяжения чернил 55  $10^{-3}$  Н/м. Чернила считать смачивающими поверхность дюз.
- 2. Оценить минимальную массу наночастицы, которую можно измерить с помощью кварцевого резонатора, работающего на некоторой частоте  $\omega_0$ . Предполагается, что наночастица прилипает к поверхности кварцевого резонатора в виде пластины, масса которой m=0.1 г. Полагать, что можно измерить частоту, отличающуюся от резонансной, более чем на  $\varepsilon=0,00001\%$ .
- 3. Две одинаковые наночастицы, летящие навстречу друг другу, испытывают абсолютно неупругое соударение. Частицы имеют кинетические энергии по  $E=10^{-15}$  Дж каждая. В результате соударения температура образовавшейся частицы увеличивается на  $\Delta T=1.5$  К. Найти массу наночастицы, если удельная теплоемкость ее вещества c=0.25 кДж/ (кг·К).
- 4. Найти число наночастиц кремния N, если известна их масса M=16 мг, радиус r=10 нм и плотность кремния  $\rho=2.3$  г/см $^3$ .
- 5. Масс-спектроскопия наночастиц. Для разделения наночастиц по размерам используется масс-спектрометр. Заряженные наночастицы разных размеров поразному отклоняются во внешнем магнитном поле, перпендикулярном скорости. Найти радиус траектории R платиновой наночастицы во внешнем поле  $B=10^{-3}$  Тл. Скорость наночастицы v=2 м/с, радиус наночастицы r=10 нм, а ее заряд равен заряду электрона. Плотность платины 21.5 г/см $^3$ .

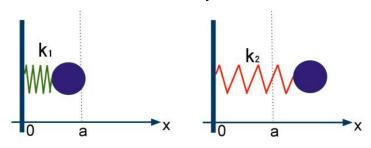
#### Сложные задачи

1. Экситон — это связанное состояние электрона e и дырки h (дырка — это отсутствие электрона, можно считать частицей с зарядом +e) в полупроводнике. Он возникает за счет кулоновского взаимодействия. Оценить радиус экситона и сравнить его с характерным межатомным расстоянием a=3 Å. Эффективная масса электрона  $m=0.067m_e$ , эффективная масса дырки  $m=0.12m_e$ , диэлектрическая проницаемость

 $\varepsilon = 10$  (GaAs).

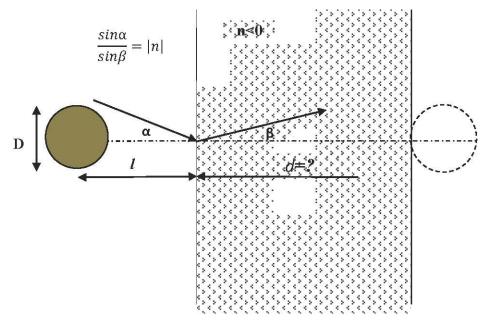


2. При описании колебания молекул вблизи металлических поверхностей используется модель осциллятора. При этом считается, что молекула представляет собой материальную точку с заданной массой m, прикрепленную на пружинке к плоскости. Если молекула находится на расстоянии x < a от поверхности, то коэффициент жесткости пружинки равен  $k = k_0$ , а если молекула находится на расстояниях  $x \ge a$ , то коэффициент жесткости  $k = 3k_0$ . Найти период колебаний молекулы, если в начальный момент молекула находилась в точке  $b = \sqrt{2}a$ .



- 3. Какого размера должна быть солнечная батарея с КПД  $\eta = 33\%$ , расположенная на экваторе поверхности Земли, чтобы обеспечить электроэнергией страну с потреблением энергии  $10^9$  кВт·ч/год? Светимость Солнца (количество энергии, излучаемой в единицу времени)  $PS = 3.8 \cdot 10^{26}$  Вт, расстояние от Земли до Солнца  $R = 1.5 \cdot 10^{11}$  м.
- 4. Максимальное количество информации, которое можно записать на пластинку современного жесткого диска ( $S=25\,$  см $^2$ ), составляет  $\Gamma=1\,$  Тb. Один бит информации в таком жестком диске записывается как магнитный момент одного ферромагнитного домена. Представим себе жесткий диск будущего, в котором 1 бит информации записывается на единичные атомные спины, которые расположены на расстоянии  $a=5\,$  Å. Какова максимальная вместимость пластины жесткого диска будущего того же размера S, если считать, что один байт информации можно записать в один атом? (1 байт =  $8\,$  бит,  $1\,$  Tb  $\approx 10^{12}\,$  байт)
- 5. Суперлинза (10 баллов). Одним из ожидаемых продуктов нанотехнологий является так называемая суперлинза или линза Веселаго (названная так по имени

предложившего ее советского ученого В.Г.Веселаго), которая не имеет дифракционных ограничений разрешающей способности и поэтому может быть использована для построения изображений в сверхточной фотолитографии. Такая линза представляет собой плоскопараллельную пластинку из вещества с заданной структурой нананоуровне (метаматериал) с отрицательным показателем преломления (n < 0). Распространение лучей света в метаматериале формально подчиняется законам геометрической оптики, в частности, выполняется закон преломления (закон Снеллиуса), однако преломленный и падающий луч лежат в одной полуплоскости по отношению к нормали к границе раздела, как показано на рисунке.



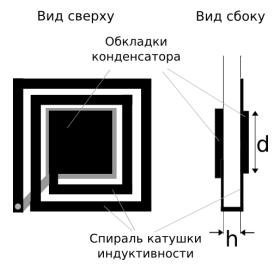
Ответить, пользуясь законами геометрической оптики на следующие вопросы:

- 1) Будет ли суперлинза фокусировать параллельный пучок света, падающий на нее под некоторым углом? (1 балл)
- 2) Может ли изображение быть действительным? (1 балл)
- 3) Можно ли получить в суперлинзе уменьшенное изображение предмета? (*3 балла*)
- 4) При какой толщине суперлинзы d, имеющей относительный показатель преломления n=2, изображение квантовой точки диаметром D=5 нм, находящейся на расстоянии l=10 нм, будет касаться ее обратной поверхности, как показано на рисунке? Углы падения и преломления для простоты можно полагать малыми, такими, что выполняется условие tg  $\alpha \sim \sin \alpha \sim \alpha$ . (5 баллов)

- 6. С<sub>60</sub> и гелий. Рассчитайте гипотетически давление гелия (в атмосферах) при 25°C во внутренней полости фуллерена в эндоэдральном комплексе Не@С<sub>60</sub>. Диаметр фуллерена принять равным 0,7 нм, размерами атомов пренебречь. (2 балла) Имеет ли смысл подобный расчет с точки зрения молекулярно кинетической теории? Свой ответ аргументируйте? (3 балла) Условия синтеза фуллерена подразумевают высокую температуру (1000°С) и пониженное давление инертного газа (100 мм.рт.ст. Не). Рассчитайте, на сколько молекул С<sub>60</sub> в продукте синтеза приходится одна молекула Не@С<sub>60</sub>. (2 балла) Считать 1 атм = 101325 Па.
- 7. **Пузырь**. Мыльный пузырь диаметром 5 см с невесомой оболочкой наполнен смесью углекислого газа и гелия, плотность которой составляет 0.99 от плотности воздуха. Пузырь поместили в аэрозоль золотых наночастиц диаметром 50 нм.
  - 1) Сколько наночастиц должно прилипнуть к поверхности пузыря, чтобы его «суммарная» плотность сравнялась с плотностью воздуха? (5 баллов)
  - 2) Будет ли он при этом продолжать висеть в воздухе? (1 балл) Плотность золота примите равной  $19,32 \text{ г/см}^3$ .
- 8. **Флотация**. В горной промышленности для разделения минералов применяется метод флотации (так можно пытаться добыть даже крупинки золота!). Метод основан на отличиях в смачиваемости минералов, измельченных до размеров порядка 100 мкм. Через суспензию измельченной породы в некоторой жидкости пропускают поток маленьких «пузырьков» другой жидкости, которые увлекают за собой твердые частицы породы и образуют пену на поверхности сосуда.

Эту методику можно применять для разделения наночастиц по размерам. Рассмотрим водную суспензию (частицы взвешены в воде) сферических наночастиц золота.

- 1) Какими свойствами должна обладать «пузырьковая жидкость» для разделения наночастиц? (2 балла)
- 2) Найдите диаметр пузырьков из керосина, необходимых для разделения наночастиц на две фракции: больше и меньше d = 10 нм. (3 балла)
- 3) Плотность керосина  $r_{\text{liquid}} = 0.8 \text{ г/см}^3$ , плотность золота  $r_{\text{solid}} = 2.33$ .
- 9. **Контур**. На прозрачную пластину из кварца нанесены структуры типа колебательного контура (см. рис.). Каждая структура состоит из плоской катушки индуктивности и плоского квадратного конденсатора со стороной d=10 нм, обкладки которого находятся с разных сторон пластины.



- 1) Найти толщину пластины h, при которой резонансная частота данного контура будет совпадать с частотой красного света (длина волны l=632 нм). (З балла)
- 2) Какие физические явления будут происходить при прохождении света через пластину? (2 балла)

Индуктивность катушки  $L=9,54\ 10^{-14}\ \Gamma$ н, диэлектрическая проницаемость кварца 4.

#### РЕШЕНИЯ

# Сердце атомно-силового микроскопа (2007, студенческий уровень)

<u>Основано на решении победителя Интернет-олимпиады по данной номинации асп. МГУ</u>
<u>Е.Г.Евтушенко</u>

1.  $\alpha$ -кварц ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) образует каркасную кристаллическую структуру с гексагональной элементарной ячейкой, обладающую параметрами: a=4.91 Å, c=5.40 Å, Z=3 (SiO<sub>2</sub>), V=113 Å<sup>3</sup>. (пространственная группа  $P3_121$ ). Основным мотивом заполнения являются тетраэдры [SiO<sub>4</sub>], каждый атом О одновременно является вершиной двух тетраэдров (рис.1, вид структуры правовращающего  $\alpha$ -кварца вдоль оси z). В структуре  $\alpha$ -кварца можно выделить несколько уровней структурной организации. Тройки тетраэдров образуют однократные спирали, параллельные оси z (рис.2). На более высоком уровне организации каждый тетраэдр участвует в образовании двух трехкратных и двух шестикратных спиралей, обладающих противоположной закрученностью (рис.3). Спирали образуют каналы в структуре кварца, сама структура (рис.4) обуславливает наличие двух энантиомерных модификаций – право- и левовращающей.  $\alpha$ -кварц – пьезоэлектрик.

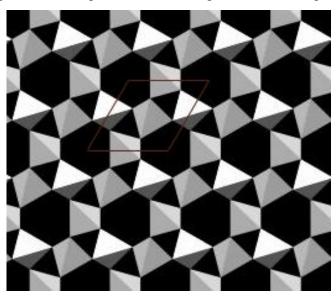


Рис.1. Вид структуры правовращающего а-кварца вдоль оси z.

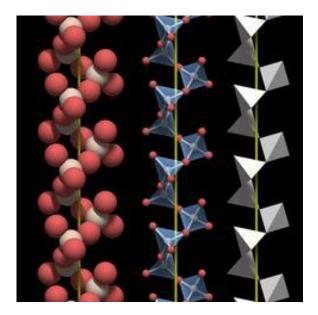


Рис.2. Строение единичной спирали в структуре α-кварца

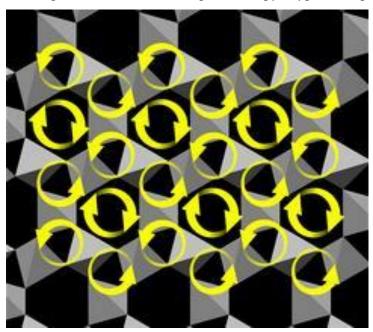


Рис.3. Вид структуры правовращающего α-кварца вдоль оси z, стрелками показано направление закручивания тройных и шестикратных спиралей

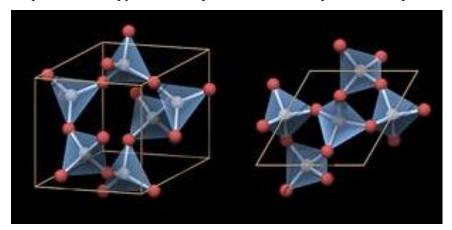


Рис.4. Элементарная ячейка правовращающего α-кварца

Титанат бария (ВаТіО<sub>3</sub>) имеет пять полиморфных модификаций: ромбоэдрическую, ромбическую, тетрагональную, кубическую и гексагональную. При обычных условиях стабильной является тетрагональная структура ( $a=3.99~{\rm \AA},~c=4.04~{\rm \AA},~V=1.00~{\rm \AA}$  $64.4 \text{ Å}^3$ , пространственная группа P4mm), имеющая искаженную структуру перовскита (рис.5). Атом Ті может смещаться внутри кислородных октаэдров на огромные величины  $\sim 0.013~{\rm \AA}$ . Титанат бария – (многоосный) сегнетоэлектрик, то есть может «разбиваться» при определенных условиях (ниже температуры Кюри) на сегнетоэлектрические домены, в результате чего возникающая спонтанная поляризация не приводит к возникновению макроскопически разделенных зарядов. В зависимости от того, какая из кристаллических модификаций охлаждена ниже температуры Кюри, возникшие домены симметрично располагаются по принципу «глова к хвосту» так, чтобы «замкнуть», сомпенсировать электрическое поле. Неискаженная кубическая модификация титаната бария, имеющая центр инверсии, Сегнетоэлектрики является сегнетоэлектриком. являются пьезоэлектриков, то есть далеко не все пьезоэлектрики могут одновременно быть и сегнетоэлектриками, однако все сегнетоэлектрики – это пьезоэлектрики.

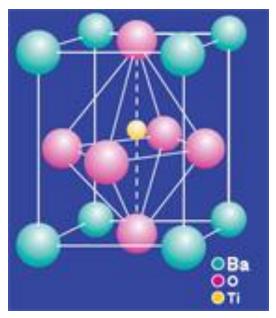


Рис. 5. Элементарная ячейка тетрагонального титаната бария

Пьезоэлектрический эффект – явление возникновения электростатических зарядов под действием механических напряжений, причем величина этих зарядов обычно пропорциональна механическому напряжению и меняют знак вместе с ним, исчезая при его снятии. Наряду с прямым существует обратный пьезоэлектрический эффект, заключающийся в возникновении механических деформаций материала под действием приложенного к нему электрического поля, причем величина

механической деформации пропорциональна напряженности электрического поля. Пьезоэлектрический эффект появляется только в том случае, когда упругая деформация кристалла сопровождается изменением взаимного положения структурных элементов элементарной ячейки кристалла, вызывая в силу такого перемещения возникновение дипольных моментов и затем макроскопической электрической поляризации. В структурах, имеющих центр деформация не может нарушить внутреннее равновесие кристаллической решетки, и, следовательно, пьезоэлектрическими свойствами обладают только материалы, в кристаллической ячейке которых отсутствует центр симметрии. Отсутствие центра симметрии является необходимым, но недостаточным условием существования пьезоэлектрического эффекта. Пьезоэлектрические эффекты не могут наблюдаться в твердых порошкообразных материалах, так как частицы порошка имеют случайную ориентацию. Именно по этой причине поликристаллический кварц не обладает свойствами пьезоэлектрика.

По тем же самым причинам поликристаллический титанат бария без специальной обработки также не может работать в качестве пьезоэлектрика. Однако различие между титанатом бария и α-кварцем заключается в том, что первый является сегнетоэлектриком (и поэтому и пьезоэлектриком тоже), а последний — не сегнетоэлектрик, а «только» пьезоэлектрик. Рассмотрим подробнее процесс спонтанной поляризации титаната бария. Маленький Ti<sup>4+</sup> в кислородных октаэдрах имеет некоторую «свободу» перемещения в кислородном октаэдре путем проскока через метастабильное симметричное положение в центре октаэдра в равновесное положение «вверху» или «внизу» искаженного октаэдра (бистабильная система). При достаточно высоких температурах тепловая энергия иона титана достаточна для того, чтобы он непрерывно мигрировал внутри кислородного октаэдра, поочередно приближаясь то к одному, то к другому концу октаэдра. Усредненное положение иона титана находится в центре октаэдра, поэтому элементарная ячейка является симметричной — кубической.

Понижение температуры ведет к снижению тепловой энергии колебаний титана, и ниже температуры Кюри он локализуется ближе к одному из концов кислородного октаэдра. В результате элементарная ячейка приобретает дипольный момент. Тем не менее, макроскопически материал не становится однородно поляризованным, а состоит из доменов — областей с различными направлениями спонтанной поляризации. Таким образом, при отсутствии внешних воздействий суммарный электрический дипольный момент образца в целом практически равен нулю.

- 2. Для того, чтобы поликристаллический образец титаната бария приобрел свойства пьезоэлектрика, его необходимо поместить в сильное внешнее электрическое поле. Во внешнем электрическом поле домены, направление поляризации которых совпадает с направлением поля, имеют более низкую энергию. Происходит процесс смещения доменных границ, домены, поляризованные по полю, растут за счет доменов, поляризованных против поля: микрокристалл ВаТіО<sub>3</sub> целиком поляризуется по полю и становится однодоменным. Если говорить точнее, они получают так называемую сегнетоэлектрическую текстуру, сохраняющуюся частично после снятия поля, поскольку для титаната бария достаточно велика остаточная поляризация, а для того, чтобы образец вновь приобрел равное количество противоположно направленных доменов, необходимо приложить «разъэлектризующее» поле, равное величине так называемой коэрцитивной силы (сегнетоэлектрики характеризуются гистерезисом поляризации, поскольку для «переэлектризации» доменов необходимо совершить работу за счет внешних сил). Для ускорения процесса создание пьезоэлектрической текстуры его проводят следующим образом: нагревают керамическую пьезотрубку выше температуры Кюри, помещают в сильное внешнее электрическое поле (около 3 кВ/см), а затем медленно охлаждают.
- 3. Крип-эффект (от англ. creep ползти, медленно продвигаться) заключается в запаздывании реакции (изменении размеров) изменение величины управляющего электрического поля. На рис. 6 схематически показаны приложенное напряжение и размер пьезоэлектрика в зависимости от времени. Из что изменение напряженности электрического рисунка видно, поля характеризуется быстрым первичным изменением размеров образца, однако затем наступает фаза медленного изменения его размера. Крип всегда наблюдается в направлении, совпадающем с направлением основного изменения размера. Типичные величины крипа варьируются от 1 до 20% с характерными временами релаксации 10-100 секунд. Возможное объяснение крип-эффекта заключается в том, что реальный пьезоэлектрик всегда частично деполяризован - имеется небольшая часть доменов с поляризацией против поля. Переход  $-180^{\circ} \rightarrow +180^{\circ}$ происходит через энергетически невыгодную 90° поляризацию, приводя к запаздыванию отклика пьезокерамики.

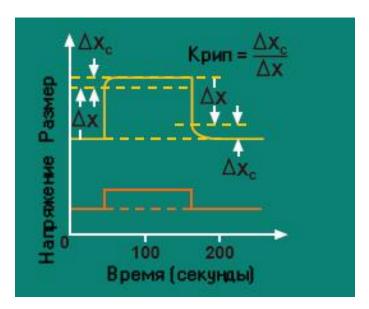


Рис. 6. Крип-эффект – явление запаздывания реакции (изменении размеров) на изменение величины управляющего электрического поля

# Примечания.

Указанные ниже иллюстрации не требовались в качестве обязательной части решения, тем не менее, они приводятся здесь для того, чтобы более детально ознакомить с существом обсуждаемого вопроса.

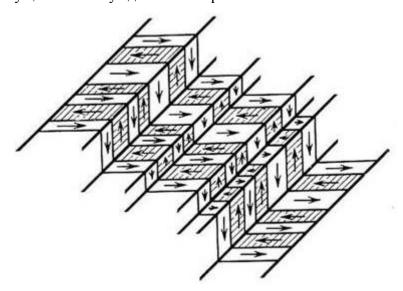
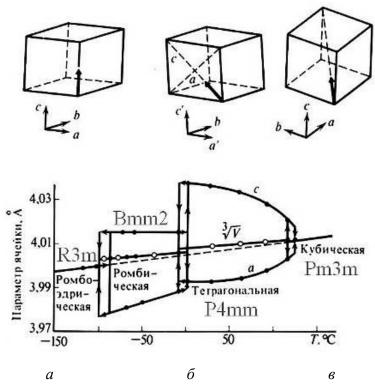
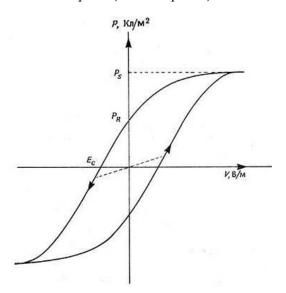


Схема строения одной из возможных доменных структур в титанате бария (видна в оптическом микроскопе в поляризованном свете в виде «двойников»).



Кристаллические модификации, сегнетоэлектрические переходы и направления спонтанной поляризации в титанате бария как многоосном сегнетоэлектрике (а. тетрагональная модификация, поляризация вдоль одной из осей, ребер элементарной ячейке, б. ромбическая модификация, поляризация вдоль диагонали грани, в. ромбоэдрическая модификация, поляризация вдоль объемной диагонали).



 $P_s$  – поляризация насыщения,  $P_R$  – остаточная поляризация (после снятия поля),  $E_c$  – коэрцитивная сила («стирание» остаточной поляризации)

Поляризация сегнетоэлектриков — особый тип поляризации (формирование доменов). Приложение поля вызывает рост доменов, ориентированных по полю, макрополяризацию, то есть поляризацию всего образца. Разбиение на домены

происходит за счет понижения энергии всей системы в целом при «внутреннем» замыкания поля за счет возникновения противоположно ориентированных доменов, в стенках доменов запасается в основном упругая энергия.

#### Искусственный атом (2008, школьники, разминка)

### Кузнецов Сергей Сергеевич

1. «Искусственный атом» – это и есть квантовая точка. Квантовая точка – это объект, ограниченный со всех сторон, то есть по всем трём координатам, так что он представляет собой трёхмерную потенциальную яму для находящихся в нём электрона (электронов). То есть этот объект (некоторое количество металла или полупроводника) имеет наноразмеры, при которых наблюдаются квантовые эффекты, такие же как в обычном атоме.

Об обычном атоме: В обычном атоме электроны не могут иметь любое значение энергии: для атома каждого химического элемента существует свой набор «разрешённых» значений энергий. Этот набор разрешённых энергий – дискретный, то есть между энергетическими уровнями есть зазор, диапазон энергий, которые электрон ни за что не может иметь. Чтобы перейти с нижнего уровня на уровень выше электрону требуется дополнительная энергия  $\Delta E$  (равная разности энергий этих уровней), которую он может получить несколькими способами, например, эту энергию ему может передать фотон или эту энергию он может получить при нагревании вещества. Перейдя на верхний уровень, электрон переводит атом в возбуждённое состояние. При обратном переходе с верхнего уровня на нижний электрон теряет эту энергию  $\Delta E$ , например, испуская фотон. При этом, если электрон переходит на другой нижний уровень, который лежит первоначального, то энергия фотона будет меньше, а именно будет равна зазору между этими уровнями. То есть атом может поглотить фотон одной частоты, а излучить другой. Таким образом, обычный атом имеет дискретный набор энергий для электронов. У всех атомов одного химического элемента этот набор будет один и тот же. Да, наличие дискретного набора – это проявление квантового эффекта: электроны в атомах находятся, как в узких трёхмерных тесных колодцах. Как в тюрьме, где каждый преступник сидит в своей одиночной камере.

Квантовая точка. В проводниках и полупроводниках, находящихся в твёрдом состоянии, всегда присутствуют свободные электроны, которые свободно передвигаются по всему объёму. Они наслаждаются свободой и могут позволить себе иметь почти любое значение энергии, то есть их энергия может изменяться плавно. Однако, если начинать измельчать вещество, то электроны начинают чувствовать, что свобода их ограничивается и область непрерывных значений энергий начинает сужаться. И когда размеры куска вещества становятся меньше 100 нм (приблизительно), то действует квантовый эффект и свободные электроны

превращаются в несвободных, набор разрешённых энергий становится дискретным. То есть как в обычном атоме. Поэтому-то и решили называть такой объект «искусственным атомом».

Кто первый предложил название «искусственный атом»? Это мог быть и Ричард Фейнман, и Эрик Дрекслер (автор «Машины созидания», я читал отрывки), который придумал слово «нанотехнология».

- 2. Область применения искусственных атомов связана с их свойством дискретным набором энергий. На их основе можно делать (и уже сделаны) источники лазерного излучения. Большие возможности связаны также с возможностью изменять частоты излучения квантовых точек, меняя их размеры. Чем больше квантовая точка, тем больше длина волны излучения. На основе Излучение искусственных атомов можно создать излучение в диапазоне  $10^{10} 10^{12}$  Гц, которое другим способом, по-моему, пока не создано. У ИК-излучения частота  $10^{13}$  Гц.
- 3. Способы получения (схемы синтеза) квантовых точек:
  - 1) Один из самых распространённых способов: выращивание пирамидок наращивание методом молекулярно-лучевой эпитаксии материала В на поверхности материала А, когда постоянные кристаллической решетки материалов различаются незначительно на несколько процентов. Это приводит к тому, что на поверхности одного полупроводника вырастают пирамидки другого. Эти пирамидки и есть искусственные атомы.
  - 2) Другой способ связан с литографией: вытравливаются участки материала «А» и помещаются в эти ямки включения атомов другого материала «В». Нужно, чтобы ширина запрещённой зоны материала А была больше, чем у материала «В». Тогда электроны материала «В» окажутся заперты они не смогут перейти в «А», оказавшись в потенциальной яме, что приводит к возникновению дискретного набора энергий и превращению вкраплений материала «В» в искусственные атомы. Уф! Подустал стучать по клавишам. А конца не видно.

«Молекулы» и кристаллы из искусственных атомов. Описанный выше способ А) позволяет получать многослойные структуры из квантовых точек. В каком-то смысле, это можно назвать кристаллом, в котором будет существовать строго упорядоченное расположение квантовых точек. С другой стороны, в молекулах и кристаллах атомы связаны друг с другом химическими связями. Если между двумя квантовыми точками возникнут химические связи, то есть произойдёт какой-то вариант обобществления электронов, то произойдёт просто удвоение квантовой

точки. Получим квантовую точку с другим дискретным набором энергий. Я так думаю.

# Козлякова Екатерина Сергеевна

- 1. «Искусственный атом» это квантовая точка. Атом «искусственный» по сравнению с настоящим, содержит не один, а большее кол-во атомов, но в целом «ведут» они себя как один атом. У квантовой точки есть свои электронные уровни проводимости, и электроны могут «перебегать» с одного уровня на другой (как в обычном атоме!). Но электрон, покинувший «своё место», посредством зарядовых взаимодействий все равно остается с ним связан, и эта пара «электрон дырка» называется экситоном. Известно, что излучают свет АТОМЫ. Но, оказывается, квантовые точки (из-за изменения энергии экситонов) тоже могут излучать свет. «Искусственный атом», в отличие от обыкновенного, не имеет ядра, однако в целом его свойства схожи с обычным атомом. Из-за этих и еще некоторых других свойств квантовых точек их и прозвали «искусственными атомами».
  - Впервые квантовые точки назвал так лауреат Нобелевской премии по физике 2000 года Жорес Алферов: «Квантовые точки это «искусственные атомы», свойствами которых можно управлять».
- 2. Квантовые точки ещё сравнительно новый объект для исследования, поэтому о широком промышленном применении речи пока не идёт. Но оптические свойства микрокристаллов-квантовых точек уже используются в самых неожиданных исследованиях, в которых требуется удобная, перестраиваемая люминесценция, например в биологических исследованиях.

Квантовые точки — один из главных кандидатов для представления кубитов в квантовых компьютерах.

Существует программа создания дисплеев на квантовых точках – QD-LED.

До настоящего момента квантовые точки были преимущественно известны за их способность производить множество различных цветов в зависимости от их размеров (что оказалось особенно удобным для флуоресцентных меток в биомедицинских применениях). Однако химики из Университета Вандербилта (Vanderbilt University) нашли способ, позволяющий заставить квантовые точки излучать в широком диапазоне частот, то есть производить белый свет.

На их основе сейчас создаются как новые виды полупроводниковых лазеров, так и принципиально новые устройства (например, источники одиночных фотонов для квантовой криптографии)

Создавая множество квантовых точек, расположенных через равные интервалы, можно получить искусственный кристалл. Можно конструировать также одномерные и двумерные полупроводниковые структуры (квантовые проволоки и квантовые стенки). Комбинации различных типов полупроводниковых структур служат основой информационных технологий, которые всё более окружают нас даже в повседневной жизни.

Две связанные в квантово-механическом смысле квантовые точки можно назвать "искусственной молекулой". Для того, чтобы получить искусственные молекулы из квантовых точек, необходимо вырастить два близко расположенных слоя квантовых точек.

3. Одна из наиболее распространенных технологий роста квантовых точек — молекулярно-пучковая эпитаксия. В это методике выращивание пленок или более сложных структур производится в высоковакуумной установке путем осаждения атомов (или молекул) испаряемого вещества, содержащегося в специальном источнике, на поддерживаемую при заданной температуре подложку. Потоки вещества из источников столь малы, что при определенных условиях на поверхности нарастает один мономолекулярный слой вещества за другим: осаждающиеся на поверхность атомы (молекулы) не остаются там, куда попали, а мигрируют по поверхности, встраиваясь в "подходящие места", что и обеспечивает высокое кристаллическое совершенство получаемых пленок и структур. Однако на свойства получающихся структур влияет множество факторов (температура подложки, потоки вещества из источников, свойства осаждаемых материалов, кристаллическое совершенство подложки и т.д.) Поэтому очень большое значение имеет поиск оптимальных для той или иной задачи режимов роста.

#### Алешин Глеб Юрьевич

- 1. Искусственный атом не что иное, как квантовая точка. Его назвали так из-за особенности как бы «хранить» небольшие количества электронов.
- 2. Квантовые точки находят применение в миниатюрных электронных запоминающих устройствах. Квантовые точки образуют только двухмерную структуру на поверхности полупроводника, можно сказать, что это есть их «кристаллы». «Молекулы» они не образуют.
- **3.** Квантовые точки могут образовываться, если на кристаллическую поверхность кремния или арсенида галлия нанести небольшое число атомов, например, германия.

#### Радуга (2008, школьники, разминка)

### Кузнецов Сергей Сергеевич

- 1. Дневной свет «белый», потому что хотя и представляет собой спектр волн с разными длинами волн (то есть разными цветами), но взаимное действие длин волн приводит к эффекту «белого» света. Все волны видимого света движутся вместе в одном «пакете» с одной скоростью в среде с показателем преломления, равным и близким единице. Видимый свет состоит из волн разной длины: приблизительно от 0.4 мкм (фиолетовый) до 0.7 мкм (красный).
- 2. Свет слабо рассеивается в атмосфере, когда солнце в зените. Хотя рассеяние и в это время суток происходит, именно поэтому цвет неба голубой. Рассеяние света происходит на молекулах воздуха и описывается формулой Релея, согласно которой степень рассеяния обратно пропорциональна четвёртой степени длины волны. То есть чем меньше длина волны, тем больше рассеяние (дисперсия). Поэтому-то коротковолновая часть спектра света рассеивается (голубые, синие и фиолетовые) больше, чем длинноволновая (красный цвет). На закате солнечные лучи проходят гораздо большую часть атмосферы Земли, чем днём, прежде чем достигнуть наших глаз. Это связано с тем, что в зените солнечный свет падает почти перпендикулярно к поверхности Земли и проходит путь равный толщине атмосферы (с достаточной точностью можно учитывать только тропосферу это от 8 км в полярных широтах до 16 км в тропиках). Проходя на закате через большую толщу воздуха, свет испытывает гораздо больше актов рассеяния на молекулах воздуха. Прежде всего это относится к коротковолновой части спектра, которая сильно рассеивается и до нас доходит в основном длинноволновая часть спектра, то есть длины волн, соответствующие красному цвету. Поэтому закат красный. Я оценил из любопытства путь который проходит свет на закате через тропосферу, получилось порядка 420 км, что в 30 – 50 раз больше, чем в зените.
- 3. Количество отражённого света зависит от разности показателей преломления сред, на границе которых происходит отражение. Чем больше разность, тем больше света отражается. Свет попадает в слой воды, а затем отражается от асфальта. Разность показателя преломления асфальта и воды меньше, чем для асфальта и воздуха, потому что показатель преломления воды (n = 1.33) выше, чем у воздуха (n = 1). Поэтому отражение в первом случае меньше.
- 4. В каплях происходит дисперсия света, то есть разложение света в спектр, выделение всех длин волн из-за их разной способности преломляться в средах: чем длиньше волна, тем слабее рассеиваются эти волны капле. Если бы размер капель

уменьшился до нескольких нанометров, то по классической теории дифракции, свет не сможет «почувствовать» эти капли, то есть такие капли не приведут к преломлению и мы не сможем наблюдать явление радуги.

# Козлякова Екатерина Сергеевна

- 1. Белый свет это смесь всех цветов спектра, т.е. смесь света с различными длинами волн. Свет днем нам, конечно, «обеспечивает» солнце. Солнце состоит из огромного количества различных элементов (хотя есть и основные, которых больше всего). Каждый элемент излучает свет только определенных длин волн (например, линейчатый спектр водорода состоит из четырех линий, т.е. водород способен испускать видимый свет только четырех различных длин волн). Но все вместе это огромное «скопище» различных атомов испускает свет с таким огромным разнообразием длин волн, что в нем содержится одновременно свет из всех частей спектра а это и есть белый свет.
- 2. Во время заката свет проходит по касательной, почти параллельно земной поверхности, так что путь, который проходит солнечный свет, настолько долог, что много синего и даже жёлтого света рассеивается и не доходит до глаза наблюдателя. Благодаря этому, облака и небо вблизи горизонта окрашиваются в красные тона. Рассеяние и поглощение главные причины затухания света в атмосфере. Рассеяние меняется как функция от отношения диаметра частицы к длине волны света. Когда это отношение меньше 1/10, возникает Рэлеевское рассеяние, при котором коэффициент рассеяния обратно пропорционален четвертой степени длины волны.
- 3. Эффект Рамана (комбинационное или рамановское рассеяние) рассеяние света в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением его частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния света, в случае рамановского рассеяния света в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. По-видимому, свет, проходя через водный слой рассеивается и приобретает такую частоту, которая не излучается асфальтом, поэтому мокрый асфальт черный.

А в случае с толченым стеклом – наоборот: огромное кол-во кристалликов стекла представляют собой огромное количество призм с огромным количеством преломляющих поверхностей, которые множество раз преломляют падающий свет. Но, в конце концов, он, как был белым, так им и остается.

4. Если же размер капель уменьшить до границ нанометров (или если даже представить, что капли состоят из единичных атомов воды) то, по-моему, они будут испускать только такой свет, который входит в спектр испускания паров воды (полосатый). Объясняется это тем, что «капли», состоящие из единичных атомов, свет не преломляют, а поглощают, а затем испускают только такой свет, который могут испустить (т.е. который входит в спектр испускания воды).

### Алешин Глеб Юрьевич

- 1. Дневной свет белый, потому что Солнце излучает почти весь спектр видимого излучения.
- 2. Световое излучение, идущее с Солнца, представляет смесь волн различных частот, которая человеческому глазу и кажется белой. Когда Солнце заходит, то из-за малого угла входа излучения в атмосферу разложение спектра заметно, а т.к. у красного цвета самая большая длина волны, то красная полоса спектра находится снизу, и мы видим именно эту полосу.
- 3. Поверхность стекла, как и все другие тела, отражает солнечный свет. Когда стекло толченое, то поверхность стекла очень сильно увеличивается, поэтому отражается почти весь свет, падающий на него. Остальной свет преломляется внутри стекла, происходит внутреннее отражение, а также преломленный свет отражается от других частиц стекла. Из-за этого оно кажется белым. Когда асфальт сухой, то он покрыт тонким слоем частиц песка и пыли, поэтому он имеет их цвет. Когда асфальт же мокрый, пыль и песок частично смываются, частично оседают, и асфальт приобретает свой истинный цвет черный.
- 4. Если бы размер капель уменьшился бы до единиц нанометров, то свет не разлагался бы по следующей причине: для того, чтобы волны различной длины преломлялись, необходимо чтобы размеры преломляющего объекта были не менее длины волны. Но длина волн видимого излучения порядка 10<sup>2</sup>. Из этого следует, что свет не будет разлагаться.

#### История с вином (2008, школьники, физика)

### Кузнецов Сергей Сергеевич

- 1. Во-первых, дадим определение что же такое сегнетоэлектричество? Будем называть совокупность явлений, связанных с наличием в кристалле спонтанной поляризации сегнетоэлектрическим эффектом, а материалы, в которых этот эффект имеет место, сегнетоэлектриками.
  - Впервые эффект спонтанной поляризации в веществе был обнаружен в 1920 году американским ученым Джозефом Валашеком на кристаллах сегнетовой (рошелевой) соли
- 2. Сегнетова соль  $KNaC_4H_4O_6*4H_2O$  тартрат калия-натрия (примечание соли винной кислоты называются тартратами) $^*$ . В англоязычной литературе сегнетова соль носит название "rochellesalt", а вещества, которые мы называем сегнетоэлектриками ферроэлектриками (ferroelectrics) в связи с формальной аналогией с ферромагнетиками, которые также обладают спонтанным магнитным моментом.

Сама сегнетова соль, была получена около 1655г. французским аптекарем Сеньета (Pierre Seignette) из французского городка Ла-Роше́ль (La Rochelle). На рисунке приведен вид кристаллита сегнетовой соли, который имеет голубой цвет и форму ромбической кристаллической структуры, на вкус — сильно-соленый (можно их даже есть, но часто придется искать туалет, для этой цели их и применяют в медицине, раньше продавали в аптеках).



Сегнетову соль получают и из вина, а вернее из винной кислоты, которая в большом количестве содержится в виноградном соке и выделяется из него при выдержке вина в виде кристаллов виннокалиевой соли (винный камень). При нейтрализации кислой виннокалиевой соли содой получается виннокислая калийнатриевая соль (сегнетова соль).

176

<sup>\*</sup> J. Valasek, Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle Salt Phys. Rev.15, 537 (1920), "Phys. Rev."17, 475 (1921)

- 3. Теперь о хиральности сегнетовой соли. Вопрос непростой, так как, с одной стороны, есть теоретическую возможность существования левых и правых кристаллов сегнетовой соли или, другими словами, сегнетова соль может образовывать хиральные формы. С другой стороны, кристаллы сегнетовой соли, полученные из вина, встречаются только правыми и соответственно не обладают хиральностью.
  - Двойниковые домены закономерные сростки двух однородных кристаллов, в котором один кристалл отличается от другого зеркальным отражением в плоскости симметрии (плоскость двойникования), или поворотом вокруг оси симметрии (ось двойникования) или отражением в центре инверсии) сегнетова соль может образовывать.
- 4. Рассмотрим вопрос возможном влиянии размера кристаллита сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли. Известно, что ниже температуры Кюри, в отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрики (достаточно большого размера, более микрона), как правило, имеют доменную структуру. Домены представляют собой микроскопические области, обладающие спонтаннойполяризацией, которая возникает под влиянием внутренних процессов в диэлектрике. Направление поляризации у разных доменов различно. Поэтому суммарная поляризация образца в целом равна нулю. Следовательно, если кристаллит мы уменьшим до наноразмера, то он будет состоять всего лишь из одного домена, и суммарная поляризция будет отлична от нуля, то есть получится такой электрический диполь, который будет обладать электрическим полем!
- 5. При уменьшении размеров роль поверхности возрастает, а объёмные свойства могут быть потеряны. Наверное, примером могут быть полупроводники типа кристаллического кремния. Его полупроводниковые свойства зависимость проводимости от температуры, изменение проводимости при добавлении примеси и др. позволяют создавать разные устройства, например *p-n*-переходы. При наноразмерах, *p-n*-переходы очевидно потеряют свои свойства, так как в них важно наличие объёма и переходной области между полупроводниками разного типа проводимости.

# Козлякова Екатерина Сергеевна

1. Сравнительно недавно, в 20-30-х годах прошлого столетия, Дж. Валашек в США, И.В.Курчатов с сотрудниками в СССР, Г.Буш с сотрудниками в Швейцарии показали, что в некоторых ионных кристаллах электрическая поляризация может

возникать и существовать спонтанно, т.е. в отсутствие внешнего электрического поля. Это физическое явление было обнаружено впервые в кристаллах сегнетовой соли (которая впервые была получена в 1672 году французским аптекарем Сегнетом. Это двойная соль винной кислоты, ее химическая формула KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> • 4H<sub>2</sub>O) в интервале температур между -18 и +24  $^{0}$ C и затем - в кристаллах дигидрофосфата калия KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) - при температурах ниже -150  $^{\circ}$ C

В русской литературе описанное явление называют сегнетоэлектричеством, в зарубежной – ферроэлектричеством.

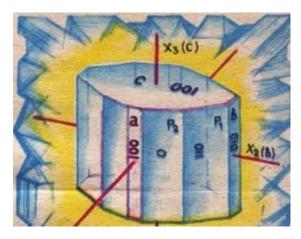
Сегнетоэлектричество – совокупность электрических свойств, характерных для группы диэлектриков, называющихся сегнетоэлектриками и являющихся разновидностью пироэлектриков.

Сегнетоэлектрики — кристаллические диэлектрики, обладающие в определённом интервале температур спонтанной (самопроизвольной) поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий.

Применения. Большая диэлектрическая проницаемость вблизи температуры Кюри (например, в ВаТіО<sub>3</sub>) представляет интерес с точки зрения применения в многослойных конденсаторах. Ниобат лития (LiNbO<sub>3</sub>), обладающий большими электрооптическими коэффициентами, – наилучший материал для интегральных оптических модуляторов и дефлекторов. Тонкие пленки из цирконата-титаната свинца и лантана (PLZT) активно изучаются с целью создания энергозависимых микроэлектронных ЗУ с применением кремниевой технологии. (Бистабильная поляризация – идеальная основа для двоичных ячеек памяти.) Кристалл КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub> широко применяется для удвоения оптической частоты лазера. Из триглицинсульфата (TGS) изготавливаются фотоприемники для инфракрасной области спектра. Сегнетоэлектрическая керамика и полимеры используются в качестве пьезоэлектрических преобразователей, гидрофонов и измерительных преобразователей давления. Успехи в этих и других технических приложениях будут определяться достижениями в области обработки материалов и выращивания кристаллов сегнетоэлектриков высокого качества.

#### 2. Химическая формула сегнетовой соли - KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> • 4H<sub>2</sub>O.

Кристалл сегнетовой соли похож на призму с разными боковыми гранями. При этом какой бы вид ни имел кристалл, углы между гранями а остаются неизменными. Так что угол между гранями  $P_1$  и  $P_2$  всегда равен  $163^\circ$ , между  $P_2$  и а  $-40^\circ$  и т.д.



Винная кислота очень распространена в растительном царстве. В большом количестве находится в виноградном соке, из которого она выделяется при выдержке вина в виде кристаллов кислой виннокалиевой соли (винный камень). При нейтрализации кислой виннокалиевой соли содой получается виннокислая калий-натриевая соль (сегнетова соль).

Итак, в вине присутствует винная кислота. Со временем она превращается в кристаллы виннокалиевой соли. Со временем, в результате разложения органических веществ, выделяется аммиак. Соль (NaCl), конечно же, тоже содержится в растительных клетках, также, как и вода и углекислый газ. Со временем, происходит такая реакция:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Гидрокарбонат тоже разлагается на карбонат (т.е. нужная нам сода) и т.д.

Ну а далее происходит реакция нейтрализации кислой виннокалиевой соли содой, в результате чего образуется сегнетова соль.

- 3. Двойникование образование в монокристалле областей с закономерно измененной ориентацией кристаллической структуры. Структуры двойниковых образований являются либо зеркальным отражением атомной структуры материнского кристалла (матрицы) в определенной плоскости, либо образуются поворотом структуры матрицы вокруг кристаллографической оси на некоторый угол, постоянный для данного вещества, либо другими преобразованиями симметрии. В кристаллах сегнетоэлектриков, в том числе и сегнетовой соли, двойниковые образования являются одновременно сегнетоэлектрическими доменами, причём они характеризуются различными оптическими свойствами.
- 4. Сегнетоэлектрические свойства находятся в обратной зависимости от суммарной площади поверхности доменов. Т.е. чем меньше домены, тем больше у них суммарная поверхность и тем менее заметны сегнетоэлектрические свойства. Так же произойдет и с нанокристаллами сегнетовой соли. Т.к. размеры кристаллов

- уменьшаются, то уменьшаются и размеры доменов, а значит сегнетоэлектрические свойства такого кристалла ухудшаются.
- 5. «Твердые» сегнетоэлектрики как раз пример того, когда материал не следует переводить в нанодисперное состояние, поскольку теряются его сегнетоэлектрические свойства.

### Алешин Глеб Юрьевич

- 1. Сегнетоэлектричество было открыто в 1945 Б.М.Вулом и И.М.Гольдманом. Это аналог ферромагнетизма, только электрический, т.е. при помещении в электрическое поле возникает электрическая поляризация.
- 2.  $KNaC_4H_4O_6$ ,  $KNaC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$ , образуется она из винной кислоты. Сначала образуется гидротартрат натрия, потом он взаимодействует с ионами калия и осаждается в виде сегнетовой соли.
- 3. Т.к. винная кислота образует хиральные формы, то ее калий-натриевая соль также будет образовывать оптические изомеры. Двойниковые домены также образует.
- 4. Она перестанет поляризоваться в электрическом поле, ее сегнетоэлектрические свойства исчезнут.
- 5. Собственно, это и есть пример, когда не надо переводить вещество в нанодисперсное состояние из-за потери важных функциональных свойств.

### После дождичка, в четверг (2008, химия / материаловедение)

#### Макеева Екатерина Анатольевна

Плазменное травление в атмосфере тетрафторида углерода преследует несколько целей:

- 1) покрытие поверхности гидрофобной пленкой (для уменьшения угла смачивания);
- 2) травление поверхности для придания ей микроструктуры, приводящей к уменьшению смачивания. (Шероховатые поверхности при одинаковом угле смачивания материала хуже смачиваются, чем гладкие.)

Из моделей смачивания Вензеля и Касси-Бекстера вытекает математически обоснованное правило дизайна морфологии поверхностей с максимальной гидрофобностью — микроструктура поверхности должна состоять из высоких и тонких столбиков, имеющих как можно большее соотношение длины и диаметра. Природа часто реализует это правило для создания гидрофобных поверхностей, например, при «конструировании» листьев растений (наиболее известен пример лотоса), ворсинки на телах насекомых, на крыльях бабочек, для которых защита от избыточной воды жизненно необходима: намокнув, они потеряли бы способность летать.

Таким образом, травление плазмой должно приводить к созданию описанной выше поверхности. Обычно для этой цели используют полимеры, состоящие их двух или более сильно различающихся частей (сополимеры, кремний-органика), одна из которых сильнее подвержена действию ионов плазмы и быстрее вытравливается, образуя в результате описанную выше поверхность. Для разделения и контроля стадий травления и покрытия гидрофобной пленкой используются разные составляющие среды плазмы.

В данном случае, процесс травления и покрытия пленкой совмещены: фторид углерода дает радикалы фтора, которые реагируют с присутствующими в молекуле полимера двойными связями, метильными группами, и просто разрывают C-C связи, (образование на поверхности связей C-F придает ей гидрофобность), и  $CF_2$ -радикалы, которые могут полимеризаваться на поверхности в хорошо известный своей «несмачиваемостью» тефлон.

По приведенным фотографиям видно, что поверхность с наилучшей морфологией (наибольшее количество мелких шероховатостей, которые сильно понижают энергию скатывания капель) видна на третьем изображении (вариант «в»). Также логично предположить, что с увеличением мощности происходит лучшее покрытие водоотталкивающей пленкой, что приведет к еще большему увеличению гидрофобных свойств.

# Харламова Марианна Вячеславовна

Наибольшую гидрофобность позволит получить обработка плазменным травлением при мощности разряда 80 ватт в течение 5 минут в тетрафторуглероде. При данном типе обработки мы получаем поверхность с наибольшими шероховатостями.

Рассмотрим, как шероховатость влияет на смачивание поверхности твердого тела:

Поверхность реального твердого тела никогда не бывает идеально гладкой на рис. 1. приведена микропрофилограмма участка поверхности реального твердого тела.

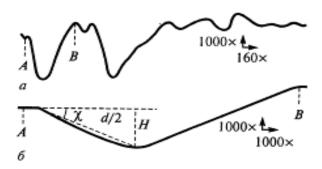


Рис. 1. Микропрофилограмма поверхности реального твердого тела.

На рисунке  $\delta$  представлена схематизированная расшифровка участка AB этой профилограммы. Приближенно рельеф поверхности можно рассматривать как совокупность микроканавок глубиной H и шириной d;  $H = d/2*tg(\chi)$ , где  $\chi$  — угол между идеализированной плоской поверхностью и боковой стороной канавки. При наличии шероховатостей реальная поверхность твердого тела больше идеализированной. Отношение реальной площади поверхности к её проекции на идеализированную поверхность — коэффицент шероховатости.

$$k_{\text{III}} = \frac{S_{\text{IJCT.}}}{S_{\text{VJL}}} = \frac{d/\cos\chi}{d} = \frac{1}{\cos\chi}$$

Увеличение истинной площади поверхности приводит к соответствующему возрастанию вклада в энергетику смачивания границ твердое тело-жидкость, твердое тело-газ.

Согласно А. Венцелю и А. В. Дерягину, в случае контакта жидкости с поверхностью реального твердого тела выражение для работы адгезии примет следующий вид:

 $W_a = k_{_{\rm II}} (\sigma_{_{\rm TT}} - \sigma_{_{\!M\!N\!C}})$  , тогда усредненное («эффективное») значение косинуса краевого угла равно:

$$\cos\theta_{9\phi} = \frac{k_{\text{III}}(\sigma_{\text{TT}} - \sigma_{\text{move}})}{\sigma_{\text{MCP}}} = \frac{\sigma_{\text{TT}} - \sigma_{\text{move}}}{\sigma_{\text{MCP}} \cdot \cos\chi} = \frac{\cos\theta}{\cos\chi}.$$

Из приведенного выражение видно, что при смачивании шероховатой гидрофобной поверхности смачивание за счет шероховатостей ухудшается ( $\theta_{9\phi}$  растет). Таким образом, чем более шероховатой будет поверхность, тем она будет более гидрофобной.

# Смирнов Евгений Алексеевич

Поверхность цветка лотоса представляет собой волнообразную поверхность, на которой расположены микрочастички, таким образом, достигается высокая гидрофобность поверхности.

При обработке полибутадиеновой плёнки тефлоном происходит внедрение молекул тефлона в структуру плёнки на небольшую глубину порядка сотен нанометров, при этом гидрофобность до некоторого содержания тефлона растёт, а затем выходит на насыщение, что может соответствовать полному заполнению поверхности слоем из связанных молекул тефлона.

Следовательно, необходимо так изменить мискростуруктуру, чтобы был достигнуто это насыщение и сформировались неровности на поверхности. Этим критериям более всего соответствует рисунок  $\delta$ , на котором, по сравнению с рисунком a, более чётко видна модификация поверхности, т.е. образование шероховатой структуры, а на рисунке  $\epsilon$  представлен образец с избыточным травлением, так как неровности слишком велики, что может привести к разрушению полученного материала.

## Наногубка (2008, физика)

# Авторское решение

1. Толщина монослоя воды

$$h_{\text{monogroup}} \approx \sqrt[3]{\frac{V_{H,0}}{N_{H,0}}} = \sqrt[3]{\frac{\mu_{H,0}}{\rho_{H,0} \cdot N_A}} \approx 3 \cdot 10^{-10} \, \text{m}$$

Поверхность неразделенного на отдельные части кварца имеет порядок  $6a^2$ , где

$$a = \sqrt[3]{\frac{m_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}}} = \sqrt[3]{\frac{1\kappa z}{2.6 \cdot 10^3 \frac{\kappa z}{M^3}}} \approx 7 cM$$

$$a^2 = 49 \text{ cm}^2 = 4.9 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

2. Наноструктурирование:

r — минимальный размер наноструктур должен быть больше размера молекулы в кварце  $\sim 0.5$  нм.

Нано-слои:

$$S = s \cdot N = 2a^{2} \cdot \frac{m}{a^{2}r\rho} = \frac{2m}{r\rho} = \frac{2 \cdot 10^{3} \, e}{0.5 \cdot 10^{-7} \, cM \cdot 2.6 \, \frac{e}{cM^{3}}} = 2.5 \cdot 10^{4} \, M^{2}$$

Нано-цилиндры:

$$S = s \cdot N = 2\pi ra \cdot \frac{m}{\pi r^2 a \rho} = \frac{2m}{r\rho} = 2.5 \cdot 10^6 \, \text{m}^2$$

Нано-сферы:

$$S = s \cdot N = 4\pi r^2 \cdot \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho} = \frac{3m}{r\rho} = 3.75 \cdot 10^6 \, \text{m}^2$$

Масса воды для адсорбции на нано-слоях и нано-цилиндрах:

$$m_{H_2O} = \rho_{H_2O} h_{MONOCROS} \approx 10^3 \frac{\kappa z}{\omega^3} \cdot 2.5 \cdot 10^{-10} \, \text{m} \cdot 3 \cdot 10^6 \, \text{m}^2 = 0.7 \kappa z$$

Для наносфер:  $m_{H2O} = 1.05$  кг (Больше 1 л воды!)

#### Макеева Екатерина Анатольевна

- 1. Для вывода формулы, позволяющей оценить максимальное количество воды, адсорбированной в виде монослоя на поверхности наноструктурированного кварца, введем ряд обозначений.
  - 1)  $S_{v\partial}$  площадь поверхности, приходящаяся на 1 грамм вещества.

Максимальной площадью поверхности при фиксированном объеме обладает сферическая частица. Поэтому для оценочных расчетов представим

наноструктурированный кварц как ансамбль n гладких сферических частиц радиуса r, соединенных перешейками (суммарной площадью перешейков пренебрегаем по сравнению с общей площадью поверхности). Тогда

$$S_{yo}\left[M^{2}/_{2}\right] = \frac{\sum_{i}^{n} S_{i}}{\sum_{i}^{n} m_{i}} = \frac{\sum_{i}^{n} S_{i}}{\sum_{i}^{n} V_{i} \rho} = \frac{n \cdot 4 \cdot \pi r^{2}}{n \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^{3} \cdot \rho} = \frac{3}{r[M] \cdot \rho} \left[\frac{2}{M^{3}}\right] = \frac{3 \cdot 10^{3}}{r[HM] \cdot \rho} \left[\frac{2}{CM^{3}}\right]$$

где  $S_i$ ,  $V_i$  – площадь поверхности и объем одной частицы, соответственно.

Таким образом, получаем, что удельная площадь поверхности обратно пропорциональна радиусу отдельных частиц.

2) Монослой — молекулы воды покрывают поверхность кварца плотным одинарным слоем. Зная площадь, занимаемую отдельной молекулой ( $S_{H2O}$ ), можно вычислить поверхностную плотность монослоя X:

$$X \left[ MON e K y N \right] = \frac{1}{S_{H_2O} \left[ M^2 \right]} = \frac{10^{20}}{S_{H_2O} \left[ A \right]},$$

тогда емкость монослоя У равна

$$Y \left[ \underbrace{\text{MOЛЕКУЛ}}_{\mathcal{Z}} \right] = X \cdot S_{y\partial} = \frac{10^{20} \cdot S_{y\partial}}{S_{H_2O} \left[ \stackrel{\circ}{A}^2 \right]} = \frac{3 \cdot 10^{23}}{S_{H_2O} \left[ \stackrel{\circ}{A}^2 \right] \cdot r \left[ \underbrace{\text{HM}} \right] \cdot \rho \left[ \stackrel{\mathcal{Z}}{\text{CM}}^3 \right]}$$

3) Отсюда находим массу воды, приходящуюся на 1 грамм кварца  $(m_1)$ 

$$m_{1}(z) = \frac{Y \cdot M_{H_{2}O}}{N_{a}} = \frac{3 \cdot 10^{23} \cdot M_{H_{2}O}}{N_{a} \cdot S_{H_{2}O} \begin{bmatrix} ^{\circ} A^{2} \end{bmatrix} \cdot r[\text{HM}] \cdot \rho \begin{bmatrix} ^{2} / \\ c_{M^{3}} \end{bmatrix}} = \frac{3 \cdot 10^{23} \cdot 18}{6,02 \cdot 10^{23} \cdot S_{H_{2}O} \begin{bmatrix} ^{\circ} A^{2} \end{bmatrix} \cdot r[\text{HM}] \cdot \rho \begin{bmatrix} ^{2} / \\ c_{M^{3}} \end{bmatrix}} \cong \frac{9}{S_{H_{2}O} \begin{bmatrix} ^{\circ} A^{2} \end{bmatrix} \cdot r[\text{HM}] \cdot \rho \begin{bmatrix} ^{2} / \\ c_{M^{3}} \end{bmatrix}}$$

На килограмм кварца тогда приходится  $m_2$  воды:

$$m_{2}(z) = 1000 m_{1} = \frac{10009}{S_{H_{2}O} \begin{bmatrix} ^{\circ} A \end{bmatrix} \cdot r[\mu_{M}] \cdot \rho \begin{bmatrix} ^{2} / \\ ^{CM^{3}} \end{bmatrix}} = \frac{9 \cdot 10^{3}}{S_{H_{2}O} \begin{bmatrix} ^{\circ} A \end{bmatrix} \cdot r[\mu_{M}] \cdot \rho \begin{bmatrix} ^{2} / \\ ^{CM^{3}} \end{bmatrix}}$$

4) Плотность кварца возьмем из справочных данных:  $\rho = 2.6 \text{ г/см}^3$ .

Площадь, занимаемую одной молекулой воды  $S_{H_2O} \left[\stackrel{\circ}{A}^2\right]$ , оценим двумя способами.

1й способ.

Из литературных данных находим, что эффективный радиус молекулы воды  $r_{H2O} = 1,4$  Å. Тогда, в простейшем приближении считаем, что площадка, занимаемая

молекулой воды, представляет собой квадрат (наиболее полное покрытие плоскости с наименьшим числом зазоров) со стороной 2r:  $S_{H_2O}=4r^2=7.84 \left[\stackrel{\circ}{A}^2\right]$ .

2й способ.

Возьмем 1 моль жидкой воды, объем одной молекулы воды в приближении куба равен

$$V_{H_2O}' = \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot N_a} = d_{H_2O}^3,$$

тогда линейный размер молекулы воды равен

$$d_{H_2O} = \sqrt[3]{\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O} \cdot N_a}} = \sqrt[3]{\frac{18 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 3.1 \begin{bmatrix} ° & 2 \\ A & 2 \end{bmatrix},$$

что хорошо согласуется с величиной, описанной в литературе. Находим

$$S_{H_2O} = d^2 = 9.6 \begin{bmatrix} 0.2 \\ A \end{bmatrix}$$
.

Далее в расчетах будем использовать усредненное значение 8,5  $\mbox{Å}^2$ .

5) Радиус частиц примерно оценим из приведенного в условии снимка ПЭМ как  $r \sim 180$  нм (средний радиус всех частиц на снимке, диапазон радиусов 130–400 нм).

$$m_{2}(z) = \frac{9 \cdot 10^{3}}{S_{H_{2}O} \left[ \mathring{A}^{2} \right] \cdot r \left[ HM \right] \cdot \rho \left[ \frac{z}{cM^{3}} \right]} = \frac{9 \cdot 10^{3}}{8,5 \cdot 180 \cdot 2,6} = 2,3z$$

6) Стоит отметить, что по определению IUPAC, наноструктурными называются материалы, у которых хотя бы одно из измерений не превышает 100 нм. Поэтому частицы с радиусом 180 нм не являются наноструктурными в полном смысле этого слова.

Оценивая приведенную в условии микрофотографию ПЭМ, можно предположить следующий способ наноструктурирования: на поверхности частиц радиуса  $r_1 = 180$  нм расположены более мелкие частицы с радиусом (приближение гладкой сферой)  $r_2 << r_1 \ (r_2 \approx 10 \text{ нм})$ . При этом локально площадь увеличивается с  $\pi r^2$  (площадка под шариком) до  $\pi r^2 + 4\pi r^2$  (площадка, которая, в приближении сферических частиц остается доступной для адсорбции плюс площадь поверхности частицы).

$$\frac{\pi r^2 + 4\pi r^2}{\pi r^2} = 5$$

Происходит общее увеличение площади поверхности:  $S = S_o + 5*\omega_1*S_o$ ,

где  $S_o$  — площадь в приближении существования только гладких сферических частиц радиуса  $r_l$ ,  $\omega_l$  — степень «заполнения» сферическими частицами поверхности  $S_o$ (по определению, меньше единицы, поскольку сферические частицы не могут 100%-но заполнить поверхность; оценочно его можно получить из приведенной микрофотографии).

Далее, предполагая фрактальность структуры (на частицах с  $r_2$  помещаются частицы с  $r_3 << r_2$ , которых уже не видно на снимке), получим:  $S = S_o + 5*\omega_1*S_o + 25*\omega_1*\omega_2*S_o$ .

Однако, данный уровень фрактальности, по-видимому, будет последним, поскольку уже  $r_4$  будет меньше, чем размер молекулы воды.

Из примерных оценок приведенного снимка,  $\omega_1 \approx 0.25$  (четверть площади занято наночастицами). Приняв для примера  $\omega_1 = \omega_2 = 0.25$ , получим,

$$S = S_0*(1 + 5*0.25 + 25*0.0625) = S_0*(1 + 1.25 + 1.56) = 3.8 S_0$$

то есть при учете 2-х уровней наноструктурирования S увеличивается практически в 4 раза. Важный вывод заключается в том, что при фрактальной структуре каждый более низкий уровень организации дает вклад сопоставимый с  $S_0$  (в данном приближении даже больше  $S_0$ ).

Необходимо отметить, что приведенная формула является приближенной, поскольку не учитывается поправка на массу частиц с  $r_2$ ,  $r_3$ ... (учет этой массы немного уменьшит  $S_0$  и соответственно S). Данная поправка, тем не менее, будет несущественной по сравнению с вкладом, вносимым этими частицами в суммарную площадь поверхности.

2. Поскольку, как было показано ранее, масса адсорбированной воды прямо пропорциональна величине удельной площади поверхности адсорбента, то вопрос влияния на количество адсорбированной воды сводится к вопросу влияния формына  $S_{\nu \partial}$ .

Большой удельной площадью поверхности обладают ультрадисперсные материалы  $(r < 50\,$  нм), высокопористые вещества, обладающие развитой системой тонких каналов, а также материалы с фрактальной поверхностью, как было рассмотрено выше. Соответственно, вещества с крупными кристаллитами и с широкими порами будут иметь меньшую  $S_{y\partial}$ , и, значит, сорбировать меньше воды. В качестве примера: масса воды, сорбированной на килограмме кварца с радиусом кристаллитов 15 нм составляет 27 г. Такой случай может быть реализован, например, если частицы радиуса 200 нм сформированы из частиц с меньшим радиусом.

Однако стоит отметить, что в реальной ситуации кроме адсорбции воды на поверхности кварца всегда имеет место ряд капиллярных явлений, таких, как конденсация на вогнутых поверхностях с малым радиусом кривизны (тонкие капилляры, шероховатости), что ведет к росту количества содержащейся в сорбенте воды.

### Евтушенко Евгений Геннадиевич

 $700 \text{ m}^2/\Gamma$ ).

1. Прежде всего, оценим площадь одной молекулы воды. Примем, что вода на поверхности кварца структурирована также как и во льду (весьма разумное предположение, ей есть с чем образовывать водородные связи). Плотность льда 917 кг/ $M^3$ . Молекулярный 0 °C составляет объем при составляет  $V_{_{1}}=\frac{M}{\rho N_{_{A}}}=3.3\cdot 10^{-29}\,{\it m}^{3}$  . Будем считать, что молекула воды занимает куб, следовательно, оценочная площадь молекулы составляет  $S_{H_{2O}} = V_{H_{2O}}^{2/3} = 1.0 \cdot 10^{-19} \, \text{м}^2$  . В расчете на моль монослоя воды это  $S_{H_2O}^m = S_{H_2O} \cdot N_A = 6.0 \cdot 10^4 \, \text{м}^2 / \text{моль}$  .Также в расчетах нам понадобится плотность кварца. Она равна 2660 кг/м<sup>3</sup>. Начнем, пожалуй, со структур «нано» по всем трем измерениям: кварцевых наночастиц. Площадь поверхности наночастиц вычислим как площадь сферы диаметра d:  $S = \pi d^2$ . Объем такой сферы равен  $\frac{1}{6}\pi d^3$ . Количество таких сфер в 1 кг кварца  $\frac{6}{\pi \rho_{\text{sto}} d^3}$ , следовательно, общая площадь частиц составит  $\frac{6}{\rho_{\text{sto}} d}$ , поверхности количество воды, которое уместится этой  $v_{H_2O} = \frac{6}{S_{H_2O}^m \rho_{SO} \, d} = \frac{3.8 \cdot 10^{-8}}{d}$ . Так, для 1-нм наночастиц диоксида кремния получаем  $v_{H,O} = 38$  моль. Для другой границы «нано», 100 нм, получаем  $v_{H,O} = 0.19$  моль. Стоит отметить, что точечно касающиеся друг друга наночастицы, образующие ажурный трехмерный каркас, представляют собой простейшую модель аэрогелей. Средний размер частиц аэрогелей составляет 4-6 нм, таким образом, максимальная площадь поверхности их составляет  $\frac{6}{1000 \rho_{\text{sig}} d} = 450 \,\text{м}^2/\text{г}$  (видимо, наночастицы, составляющие аэрогели, имеют еще меньший размер или большую анизотропию, потому что их реальная удельная поверхность составляет 400 –

Следующими рассмотрим одномерные структуры, нановолокна и нанотрубки и пористые кварцевые материалы. Примем, что наши нанообъекты имеют большую протяженность, поэтому краевыми эффектами можно пренебречь. Итак, цилиндрические нановолокна диаметром d. Их площадь в расчете на один погонный метр  $\odot$  составляет  $\pi d$ , объем  $\frac{\pi d^2}{4}$ , следовательно, в 1 кг кварца  $\frac{4}{\pi \rho_{sio_2} d^2}$  метра волокон, их площадь  $\frac{4}{\rho_{sio_2} d}$ , количество адсорбированной воды

$$v_{_{H_2O}}=rac{4}{S_{_{H_2O}}^m
ho_{_{SO}}d}=rac{2.5\cdot 10^{-8}}{d}$$
 . Для 1-нм волокон получаем  $v_{_{H_2O}}=25$  моль , для 100-

нанометровых  $v_{H_2O} = 0.25$  *моль* . Далее в программе нанотрубки внутренним диаметром d и толщиной стенок  $\Delta$  . Их площадь в расчете на метр длины составляет

$$\pi d + \pi \left(d + 2\Delta\right) = 2\pi \left(d + \Delta\right),$$
 объем  $\frac{\pi \left(d + 2\Delta\right)^2}{4} - \frac{\pi d^2}{4} = \pi \Delta \left(d + \Delta\right).$  Опуская

промежуточные выкладки, количество адсорбированной воды на 1 кг нанотрубок

составляет 
$$v_{H_2O} = \frac{2}{S_{H_2O}^m \rho_{SiO_2} \Delta} = \frac{1.3 \cdot 10^{-8}}{\Delta}$$
, то есть не зависит от диаметра трубок, а

только от толщины стенок и имеет вид, сходный с выражением для наностержней диаметром  $2\Delta$ .

Рассмотрим еще один тип одномерных наноструктур, своего рода «обращенных», когда в массивном образце кварца параллельно друг другу расположены длинные цилиндрические поры. Пусть они уложены в гексагональную структуру с периодом T и отношением диаметра пор к периоду  $\alpha$ . Площадь внутренней поверхности таких пор на единицу их длины составляет  $\pi \alpha T$ , объем каждой гексагональной ячейки за вычетом объема поры на единицу длины равен  $\frac{\sqrt{3}\alpha^2T^2}{2} - \frac{\pi\alpha^2T^2}{4} = \frac{T^2}{4} \Big(2\sqrt{3} - \pi\alpha^2\Big).$  Количество адсорбированной воды на 1 кг

кварца: 
$$\frac{4\pi\alpha}{S_{H,O}^m \rho_{SiO}, T\left(2\sqrt{3}-\pi\alpha^2\right)} = \frac{2.5\cdot 10^{-8}\,\alpha}{T\left(1.10-\alpha^2\right)}$$
. Например, для  $T=5\,$ нм и  $\alpha=0.8$  (в

этом случае толщина стенок между порами будет составлять 1 нм) получим  $v_{H_2O}=8.7\ \text{моль}\ , \quad \text{а}\quad \text{для}\quad T=200\ \text{нм}\quad \text{и}\quad \alpha=0.5\quad \text{(толщина стенок 100 нм)}\quad v_{H_2O}=0.074\ \text{моль}\ .$ 

Дошла очередь и до двумерных структур. Рассмотрим тонкую пленку кварца толщиной d. На ее поверхности можно адсорбировать  $\frac{2}{S_{H_2O}^m \rho_{SiO_2} d} = \frac{1.3 \cdot 10^{-8}}{d}$  моль воды. Для d=1 нм  $\nu_{H_2O}=13$  моль .

2. Используя комбинацию перечисленных выше материалов (добавив к ним еще сферические полости в объемном материале), можно сконструировать практически любой наноматериал. Изменение формы наноструктур существенным образом не отразится на порядках площадей. Вообще, любое отклонение от «круглости» вызовет снижение удельной поверхности материала, так как круг имеет наибольшее соотношение периметр:объем. Так, можно, например, рассмотреть кварцевые нити, имеющие в сечении правильный шестиугольник. Их площадь будет несколько ниже площади круглых нитей при одинаковой массе образцов, но порядок числа останется тем же. Общая тенденция такова: количество обратно пропорционально характерному адсорбированной воды размеру наноструктур и уменьшается с повышением их размерности.

## Харламова Марианна Вячеславовна

1. Предположим, что кварц состоит из тетраэдров [SiO<sub>4</sub>], длина связи кремнийкислород – 0.163 нм. Тогда длина ребра тетраэдра вычисляется по теореме косинусов:



$$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc\cos 109^{\circ}28^{\circ}$$

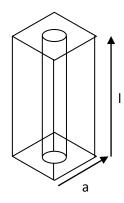
b = c = 0.163 нм, тогда a = 0.266 нм

Все тетраэдры в кварце ориентированы так, что только одна треугольная грань находиться на поверхности.

На одну треугольную грань может сорбироваться одна молекула воды, за счет взаимодействия  $\delta^+$  на кремнии в кварце с  $\delta$  кислорода в молекуле воды. Рассчитаем, на какую площадь сорбируется одна молекула воды, для этого рассчитаем площадь треугольной грани:

$$S = \frac{1}{2}a^2 \sin 60^\circ = \frac{1}{2} \cdot (0.266 \text{Hm})^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 3.06 \cdot 10^{-20} \,\text{m}^2$$

Теперь рассчитаем удельную площадь в приближении того, что кварц является мезопористым с диаметром пор 2 нм и расстоянием между центрами соседних пор 3 нм, поры упорядочены в гексагональный массив, длина пор 200 нм. Плотность кварца –  $2.6 \, \Gamma/\text{см}^3$ .



$$S = \pi dl + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 4 - 2\pi r^2$$

$$m = \rho(2\frac{1}{2}\frac{\sqrt{3}}{2}a^2l - \pi dr^2)$$

$$S_{yx} = \frac{\pi dl + \frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 4 - 2\pi r^2}{\rho(2\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 l - \pi l r^2)} = \frac{3.14 \cdot 2 \cdot 10^{-9} \, \text{m} \cdot 200 \cdot 10^{-9} \, \text{m} + 4\frac{1}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot (3 \cdot 10^{-9} \, \text{m})^2 - 2 \cdot 3.14 \cdot (10^{-9} \, \text{m})^2}{2600 \cos / m^3 (\frac{\sqrt{3}}{2} ((3 \cdot 10^{-9} \, \text{m})^2 \cdot 200 \cdot 10^{-9} \, \text{m}) - 3.14 \cdot 200 \cdot 10^{-9} \, \text{m} \cdot (10^{-9} \, \text{m})^2)} = \frac{12653}{26000000 \cdot 56 \cdot 10^{-6} - 6.28 \cdot 10^{-7}} m^2 / z = \frac{12653}{2.432} m^2 / z = 520 m^2 / \Gamma$$

Рассчитаем, сколько моль воды сорбируется на 1 м<sup>2</sup> поверхности:

$$v = \frac{1\text{m}^2}{3.06 \cdot 10^{-20} \,\text{m}^2 / \text{молек}} \cdot \frac{1}{6.02 \cdot 10^{23} \,\text{молек/моль}} = 5.43 \cdot 10^{-5} \,\text{моль}$$

Пусть у нас имеется килограмм кварца, общая площадь его поверхности равна  $520000 \text{ m}^2$ , тогда на его поверхность может сорбироваться

$$\nu$$
(сумм)=5.43·10<sup>-5</sup> моль/  $M^2 \cdot 52000 \Omega^2 = 2823$ моль

Рассчитаем теперь массу сорбированной воды:

$$m(H_2O) = 28.23$$
моль  $\cdot 18$ г/моль  $= 508, 11$  г

2. Форма наноструктур будет сильно влиять на количество адсорбированной воды, так например, если мы возьмем частицы диаметром в несколько нанометров, монослой воды будет адсорбироваться на всей площади поверхности, однако же, если мы возьмем пористую структуру, то доступ воды внутрь пор может быть затруднен и вода не покроет монослоем всю поверхность. Кроме того,

существенное влияние будут оказывать неровности на поверхности частиц (или пор) чем более шероховатая будет поверхность, тем больше будет сорбироваться воды.

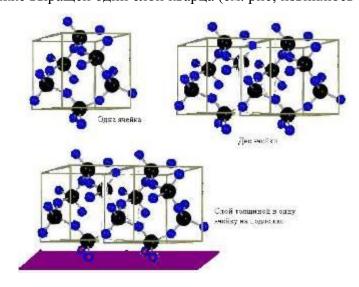
## Смирнов Евгений Алексеевич

- 1. Молекулы воды расположены так, что образуют соты (приближение, для того, чтобы оценить площадь, приходящуюся на одну молекулы воды). Таким образом, можно получить оценочное значение «ёмкости» такого сорбента. Пусть  $S_{y\partial e\pi} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ , тогда N = 1.26\*1022, следовательно,  $v = 2,1*10^{-2}$  моль/г (21 моль/кг).
- 2. Введение в структуру узких каналов, в которые под действием капиллярных сил может проникать вещество, значительно повышает сорбионные свойства материала. Так же к увеличению количества сорбируемого вещества приводит развитая поверхность. Это верно и для случая воды. К тому же вода склонна образовывать сильные водородные связи, а, следовательно, поверхность сорбента покрывается несколькими слоями воды и для «размещения» её необходимо место, т.е. большее количество воды будет сорбироваться на более рыхлых структурах.

# Ромашка Михаил Юрьевич

1. Очевидно, количество адсорбированной воды зависит от множества условий: например, от начального состояния воды (жидкость или пар; температура, давление) и от формы кристаллов кварца и подложки, на которой он может находиться. Рассмотрим сначала некоторый идеализированный случай, а затем будем его корректировать.

Пусть на подложке выращен один слой кварца (см. рис; извиняюсь за качество).



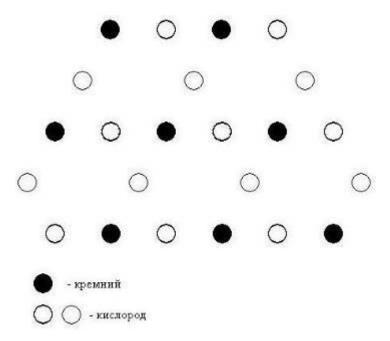
Атомы кислорода, помеченные красными точками, могут «пришиваться» к подложке, например, водородными связями. Это могут быть вообще атомы другого элемента, из которого состоит подложка, но мы в расчётах будем считать, что это атомы кислорода.

Пусть выращено N ячеек кварца. Если мы имеем дело с одним слоем ячеек, то на каждую ячейку приходится 4 атома кремния (по одному на верхнем и нижнем основаниях, по одному на боковых гранях, но каждый атом боковой грани принадлежит двум ячейкам). Если же мы имеем дело с толстым слоем кварца, то на каждую ячейку приходятся 3 атома кремния (6 атомов на гранях, но каждый принадлежит одновременно двум ячейкам). В общем случае N ячеек кварца содержат Nq атомов кремния и 2Nq атомов кислорода, где параметр q принимает значения от 3 до 4. Полная масса кристалла равна

$$M = Nq(m_1 + 2m_2) = Nq m_0 (1)$$

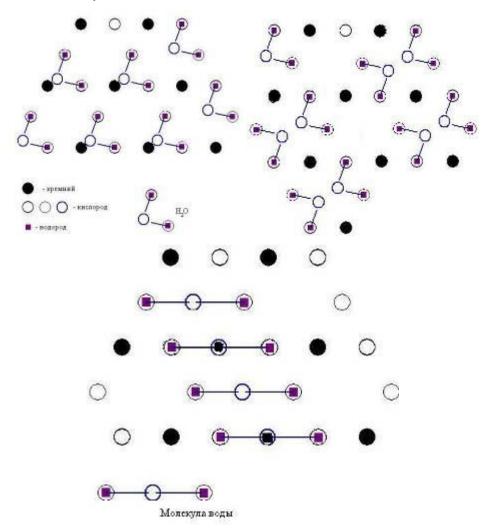
где  $m_1$  и  $m_2$  – массы атомов кремния и кислорода,  $m_0$  – масса соединения SiO<sub>2</sub>.

Рассмотрим «рабочую поверхность» кристалла, на которой будет идти адсорбция (т.е. верхний слой атомов). Видим, что на каждую ячейку верхнего слоя приходится по 2 «рабочих» атома кислорода (которые будут образовывать водородные связи с атомами в молекулах воды). На следующем рисунке изображена проекция верхнего слоя атомов на горизонтальную плоскость.



Пусть в более общем случае на подложке выращено r одинаковых слоёв без дефектов. Тогда число атомов кислорода на рабочей поверхности равно 2N/r. Далее рассмотрим возможные пути адсорбции воды на рабочей поверхности. В

зависимости от соотношений размеров молекул может реализоваться один из показанных ниже случаев.



В каждом из этих (и нескольких других возможных) случаев к двум атомам кислорода присоединяется водородными связями одна молекула воды. Значит, число адсорбированных молекул воды равно N/r. Выражая N из формулы (1), получим, что число адсорбированных молекул воды равно

$$Q = \frac{M}{rqm_0}$$

Тогда масса адсорбированной воды равна

$$M_{60\partial bl} = \frac{m_{60\partial bl}}{rqm_0} M \tag{2}$$

где  $m_{60\partial b}$  — масса молекулы воды,  $M_{60\partial b}$  — полная масса адсорбированной воды. Добавим в формулу (2) ещё один параметр. Кристалл кварца может находиться на подложке, но если он достаточно толстый, он может существовать без подложки, и тогда площадь рабочей поверхности увеличивается вдвое. Поэтому имеем:

$$M_{60\partial bi} = \gamma \frac{m_{60\partial bi}}{rqm_0} M \tag{3}$$

где  $\gamma$  принимает значение 1, если у кристалла одна сторона рабочая, и 2, если 2 стороны рабочие. Отметим также, что отношение масс молекул здесь — постоянная величина, и она равна  $m_{60\partial bl}/m_0 = 0,3$ . Поэтому запишем (3) в виде

$$M_{60\partial bi} = \frac{0.3\gamma}{rq}M\tag{3'}$$

Сделаем оценки (M = 1 кг):

При r = 5; q = 3.5;  $\gamma = 1$  имеем  $M_{воды} = 0.017$  кг = 17 г.

При r = 100; q = 3;  $\gamma = 2$  имеем  $M_{eodbl} = 2$  г.

При r = 20; q = 3;  $\gamma = 2$  имеем  $M_{eo\partial bi} = 10$  г.

В этих расчётах предполагалось, что поверхность плоская и молекулы воды образуют монослой простой структуры, показанной на предыдущей серии рисунков. На самом деле структура даже «плоского» монослоя может быть более сложной. Например, к паре атомов кислорода двух молекул воды может цепляться ещё одна молекула. Или, например, молекула воды может сцепляться не с двумя, а с одним атомом кислорода на поверхности кварца. Если это так, то правую часть формулы (3) нужно умножить на коэффициент α, значения которого прядка нескольких единиц:

$$M_{60\partial bl} = \frac{0.3\gamma\alpha}{rq}M \tag{3"}$$

Сделаем оценки (M=1 кг,  $\alpha=2$ ):

При r = 5; q = 3.5;  $\gamma = 1$  имеем  $M_{600bi} = 0.034$  кг = 34 г.

При r = 100; q = 3;  $\gamma = 2$  имеем  $M_{60\partial bl} = 4$  г.

При r = 20; q = 3;  $\gamma = 2$  имеем  $M_{600bl} = 20$  г.

До сих пор мы рассматривали адсорбцию на плоской поверхности. Очевидно, что для максимальной эффективности адсорбции нужно добиваться увеличения площади поверхности при заданной массе образца. В случае тонкого плоского образца площадь стремится к максимуму, однако она ограничена тем, что кристалл нельзя сделать слишком тонким (r = 1 при  $\gamma = 2$ ).

2. В случае кристалла сложной формы, масса адсорбированной воды пропорциональна не массе образца, а площади его поверхности. Выведем формулу для этого случая.

Введём расстояние между атомами водорода в молекуле воды  $L = 1,5 \cdot 10^{-10}$  м = 15 нм;

Если число атомов кислорода на рабочей поверхности равно k, то площадь рабочей поверхности, как видно из рисунков, равна

$$S = 6 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} L^2 \frac{k}{2} \tag{4}$$

(поверхность состоит из «сот» — правильных шестиугольников; каждая сота состоит из 6 правильных треугольников; площадь правильного треугольника  $\frac{\sqrt{3}}{4}L^2$ , и сот в 2 раза меньше, чем атомов кислорода на рабочей поверхности). С другой стороны, k/2 — число адсорбированных молекул воды. Выразим k/2:

$$\frac{k}{2} = \frac{4S}{6\sqrt{3}L^2}$$

Умножив эту величину на массу молекулы воды и коэффициент  $\alpha$ , получим полную массу адсорбированной воды:

$$M_{\text{воды}} = \frac{4\alpha m_{\text{воды}}}{6\sqrt{3}L^2} S \tag{5}$$

где, напомним,  $m_{eo\partial bl}$  – масса молекулы воды.

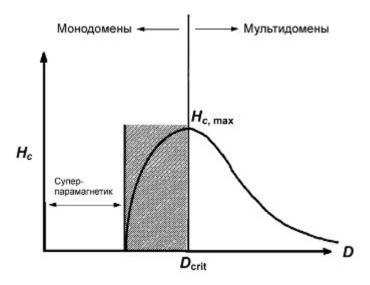
Если поверхность неровная (сильно отличается от плоскости), то в формулу (5) следует ещё добавить «коэффициент кривизны» поверхности v, который можно оценить как расстояние L между атомами водорода в пространстве, делённое на кратчайшее расстояние L' между теми же атомами, проходимое по поверхности.

Тогда формула в самом общем виде записывается как интеграл по поверхности:

$$M_{\text{воды}} = \frac{4\alpha m_{\text{воды}}}{6\sqrt{3}L^2} \int_{S} v \cdot dS$$
 (6)

## Магнитные наносистемы (2008, физика)

## Макеева Екатерина Анатольевна



Наноструктурное состояние влияет на свойства ферромагнетиков. В макрообъепме ферромагнитные материалы имеют доменную структуру, которая возникает в результате минимизации суммарной энергии ферромагнетиков в магнитном поле. Замыкание магнитных потоков доменов, расположенных вдоль осей легкого намагничивания, снижает магнитостатическую энергию, тогда как любые нарушения однородности ферромагнетика (границы раздела) увеличивают его внутреннюю энергию. При уменьшении размера ферромагнетика замыкание магнитных потоков внутри него оказывается все менее выгодным энергетически. Пока ферромагнитная частица имеет многодоменную структуру, ее взаимодействие с внешним магнитным полем сводится к смещению граничного слоя (стенки) между доменами. По мере приближения ферромагнитных частиц К однодоменному состоянию основным перемагничивания становится согласованное вращение большинства магнитных моментов отдельных атомов. При достижении некоторого критического размера  $D_{crit}$  частицы становятся однодоменными, что сопровождается увеличением коэрцитивной силы до максимального значения  $H_{c,max}$  (для перемагничивания однодоменной сферической частицы путем когерентного вращения нужно приложить обратное магнитное поле  $H_{c,max}$ ). Дальнейшее уменьшение размера частиц приводит к резкому падению коэрцитивной силы до нуля вследствие перехода в суперпарамагнитное состояние.

Условием для перехода в суперпарамагнитное состояние является преобладание энергии теплового движения частиц kT над энергией магнитной анизотропии частицы (KV, где K – константа анизотропии конкретного материала, V – объём частицы).

Таким образом, варьируя размер частиц материала, можно либо получать частицы с размерами, близкими к  $D_{crit}$  и максимальным значением коэрцитивной силы, либо брать меньшие частицы и получать магнитомягкие материалы.

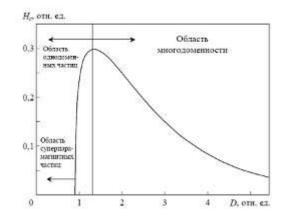
## Евтушенко Евгений Геннадиевич

Небольшое предисловие. Некоторые фрагменты этого решения были взяты мной из моего решения прошлогодней задачи о магнитных наночастицах. Однако, с учетом того, что именно мой текст попал в опубликованный сборник решений, предвижу, что тот же текст и иллюстрации могут появиться еще у ряда участников.

Коэрцитивная сила есть такое размагничивающее магнитное поле напряженностью H, которое необходимо приложить к ферромагнитному образцу, предварительно намагниченному до насыщения, чтобы довести до нуля его намагниченность I.

Рассмотрим качественно процессы изменения доменной структуры ферромагнетика при уменьшении размера частиц (количественные характеристики приведены в приложении). Доменная структура массивного ферромагнетика возникает в результате минимизации суммарной энергии, в которую входят: обменная энергия, минимальная при параллельном расположении спинов электронов; кристаллографической энергия обусловленной существованием кристалле осей «легкого» «трудного» В намагничивания; магнитостатическая энергия, связанная с наличием магнитных полюсов внутри и на поверхности образца; магнитострикционная энергия, вызванная стремлением доменов изменить свою длину. Замыкание магнитных потоков доменов уменьшает число полюсов в образце и связанную с этим магнитостатическую энергию.

Домены, которые представляют собой области ферромагнетика, спонтанно намагниченные до насыщения, располагаются преимущественно вдоль направлений «лег кого» намагничивания.



При уменьшении диаметра частицы магнитостатическая энергия, пропорциональная объему, убывает быстрее, чем энергия границы между доменами, пропорциональная

поверхности, Поэтому достаточно малые частицы ферромагнетика должны становиться однодоменными.

Однодоменная частица при дальнейшем уменьшении размеров продолжает сохранять однородную намагниченность, так как атомные моменты удерживаются обменными силами в параллельном расположении. Однако с уменьшением объема частицы возрастает вероятность спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц. Этот процесс характеризуется некоторым энергетическим барьером, величина которого прямо пропорциональна объему частицы. Для наночастиц малых размеров (порядка десятков нм) процесс спонтанной разориентации происходит за времена порядка миллисекунд, таким образом малые частицы ферромагнетика будут обнаруживать суперпарамагнитные свойства.

Схематическая зависимость коэрцитивной силы от диаметра частиц представлена на рисунке. Размагничивание многодоменного объемного материала происходит за счет движения доменных границ, поэтому для осуществления данного процесса необходимо относительно небольшой напряженности. При приближении области однодоменности преимущественным механизмом размагничивания становится когерентное вращение спинов, которое для однодоменного образца становится единственно возможным механизмом размагничивания. Это процесс затруднен, т.к. ему препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц, поэтому при определенном размере наночастиц коэрцитивная сила проходит через максимум. При дальнейшем уменьшении размера, как уже было сказано, происходит скачкообразный переход к спонтанному размагничиванию образца за счет тепловой разориентации суммарных отдельных частиц, т.е. образец становится магнитных моментов «суперпарамагнитным».

Таким образом, варьируя размер наночастиц ферромагнетика, можно получать материалы как с повышенными по сравнению с массивным образцом значениями коэрцитивной силы (в области, близкой к максимуму кривой, т.е. области однодоменных частиц), так и с пониженным значением  $H_c$  (для однодоменных частиц, близких к состоянию «суперпарамагнитности»).

#### Приложение

Рассмотрим количественные характеристики переходов, описанных в тексте решения.

Значение предельного, или критического радиуса,  $R_c$ , при котором еще сохраняется однородная намагниченность, имеет вид:

$$R_c \approx 0.95/I_s \cdot (10 \cdot A)^{1/2} \cdot [Q - 2 \cdot K/I_s^2 - H/I_s]^{-1/2}$$

где  $I_s$  — намагниченность насыщения; A — параметр обменной энергии; K — константа анизотропии; Q — размагничивающий фактор; H — напряженность поля.

Частица с радиусом, удовлетворяющим данному уравнению, при всех значениях поля  $H > -2 \cdot K/I_s$  остается однодоменной. Условие абсолютной однодоменности:

$$R < R_c \approx 0.95/I_s \cdot [10 \cdot c \cdot z^2 \cdot A/(a_o \cdot Q_R)]^{1/2}$$

где c=1/2, 1 и 2 для простой кубической, ОЦК и ГЦК решеток соответственно; z — число некомпенсированных спинов на атом; А — обменный интеграл;  $a_o$  — параметр кристаллической решетки;  $Q_R$  — размагничивающий фактор однодоменного эллипсоида вдоль короткой оси.

По мере приближения ферромагнитных частиц к однодоменному состоянию преобладающим механизмом перемагничивания становится процесс синхронного (когерентного) вращения большинства индивидуальных атомных магнитных моментов. Этому процессу препятствует кристаллографическая анизотропия и анизотропия формы частиц. Чтобы перемагнитить однодоменную сферическую частицу путем когерентного вращения, необходимо приложить обратное поле

$$H_{c,max} = 2 \cdot K_e / I_s$$

где  $H_{c,max}$  — максимальная коэрцитивная сила;  $K_e$  — эффективная константа анизотропии.

Как уже было сказано, процесс спонтанной тепловой разориентации суммарных магнитных моментов отдельных частиц характеризуется энергетическим барьером E. Вероятность такого процесса пропорциональна  $\exp[-E/(k_B \cdot T)]$ . Вектор суммарного магнитного момента отдельной частицы  $\mathbf{M} = V \cdot \mathbf{I}_s$ . Суммарная намагниченность  $\mathbf{I} = N \cdot \mathbf{M}$  ансамбля из N частиц, возникающая в поле H, после выключения этого поля стремится к нулю из-за броуновского движения ориентаций векторов  $\mathbf{M}$  отдельных частиц, следуя закону:

$$I = I_s \cdot \exp(-t/\tau)$$

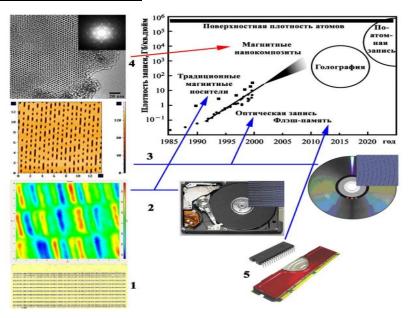
где t — время;  $\tau$  — время релаксации.

Таким образом, система малых частиц ведет себя подобно ансамблю парамагнитных атомов, обладающих большим магнитным моментом M. Теория предполагает, что время релаксации  $\tau$  зависит от энергетического барьера  $E = K \cdot V$ :

$$\tau = \tau_o \cdot \exp[E/k_B T]$$

где  $\tau_o$  — частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы, оценочно равен  $10^{-9}$  с.

# Харламова Марианна Вячеславовна



Зависимость коэрцитивной силы от размера частиц

Наибольшее изменение магнитных свойств наноматериалов связано с изменением доменной структуры магнитоупорядоченных систем при уменьшении размеров частиц. Образование доменной структуры объемных материалов обусловлено наличием размагничивающего фактора, тогда как при переходе на наноуровень энергия доменной стенки значительно превосходит энергию размагничивания, и формирование доменной структуры оказывается энергетически не выгодным. Для объемного вещества характеристические магнитные свойства определяются динамикой доменных стенок, а при уменьшении размера многодоменной частицы подвижность доменных стенок значительно уменьшается, что соответствует росту коэрцитивной силы (рисунок). Дальнейшее уменьшение размера частицы до размера отдельного домена (однодоменные частицы) соответствует максимальной коэрцитивной силе  $H_{c,max}$ .

Ниже этого критического размера изменение намагниченности происходит когерентным поворотом всех спинов в частице или за счет образования доменных стенок в приложенном поле. Критический размер частицы  $D_{\rm crit}$  оценивают по уравнению:

$$D_{crit} = \frac{1.9}{M_s} \sqrt{\frac{10cI}{\mu_0 z N_d}},$$
 (1)

где c — постоянная, зависящая от кристаллической структуры вещества, I — константа обменного взаимодействия, z — постоянная решетки,  $N_d = -H_d/M_R$  — коэффициент размагничивания при напряженности размагничивающего поля  $H_d$ . По мере уменьшения

размера ниже  $D_{\text{сrit}}$  наблюдается спад коэрцитивной силы по причине увеличения тепловых флуктуаций магнитного момента частицы. Обычно поведение не взаимодействующих или слабо взаимодействующих наночастиц описывают как парамагнитное вещество с большим магнитным моментом; то есть вещество переходит в суперпарамагнитное состояние. При этом магнитный фазовый переход ферромагнетик — суперпарамагнетик является магнитным фазовым переходом второго рода. Для идеальных суперпарамагнетиков намагниченность после снятия поля релаксирует по закону:

$$M = M_{\rm s} \mathrm{e}^{-t/\tau} \,, \tag{2}$$

где  $\tau$  – время релаксации. Характерное время релаксации оценивают по формуле:

$$\tau^{-1} = f_0 e^{-\Delta E/kT} \tag{3}$$

где высота активационного барьера  $\Delta E$  рассчитывается по формуле:

$$E = KV\sin^2\theta,\tag{4}$$

K – константа одноосной анизотропии в заданном направлении,  $\theta$  – угол между магнитным моментом и заданным направлением,  $V = (4/3)\pi R^3$  — объем магнитной частицы. Однако во многих случаях время релаксации магнитного момента оказывается сопоставимым с временем измерения ( $\tau_{\text{изм}}$ ), и при  $\tau > \tau_{\text{изм}}$  магнитный момент частицы не успевает релаксировать изменением магнитного поля, за т.е. суперпарамагнитное состояние не удается. Так, при  $\tau \approx 100$  с ( $\tau_{\text{изм}} \sim 100$  с для статических измерений магнитной восприимчивости,  $\tau_{\text{изм}} \sim 10^{-8}$  с для Мессбауэровской спектроскопии) и  $f_0 = 10^9$  высота активационного барьера будет равной  $\Delta E_{\rm crit} = \ln(\tau_0)kT = 25~kT$ . Согласно выражению 4, условие существования суперпарамагнетизма частиц с аксиальной анизотропией:  $KV = 25 \ kT$ . В этом случае, при  $\tau_{\text{изм}} < 100 \ \text{c}$ , магнитные моменты частицы с  $\Delta E > \Delta E_{\rm crit}$  оказываются блокированными (намагниченность не релаксирует за время измерения). Температуру блокировки определяют как:

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\mathcal{J}_0)} \approx \frac{KV}{25k} \,. \tag{5}$$

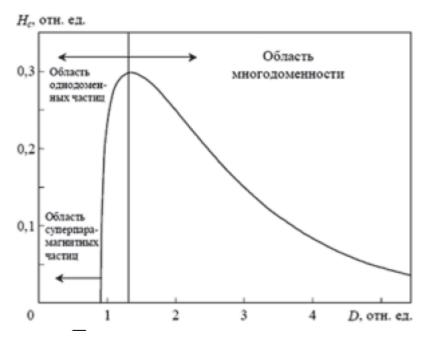
При  $\tau_{\text{изм}} > \tau$ , вектор магнитного момента успевает релаксировать за время измерения, а магнитная восприимчивость падает с ростом температуры, согласно закону Кюри, пропорционально 1/T. В общем случае зависимость намагниченности от температуры и поля описывается функцией Ланжевена:

$$\overline{\mu} = \mu \left( \operatorname{cth} \left( \frac{\mu H}{kT} \right) - \frac{kT}{\mu H} \right), \tag{6}$$

где  $\overline{\mu}$  — намагниченность,  $\mu$  — магнитный момент одной частицы, k — константа Больцмана, T — температура.

# Смирнов Евгений Алексеевич

На рисунке приведен график изменения коэрцитивной силы в зависимости от размера частиц.

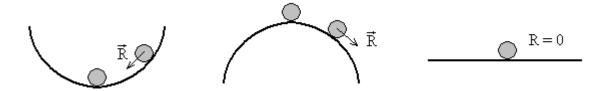


При уменьшении размера частиц коэрцитивная сила увеличивается до определённого предела, обусловленного однодоменным состоянием частиц. Т.е. каждая частица материала является одни единственным доменом. Далее происходит резкое падение коэрцитивной силы, так как в очень маленьких частицах тепловые флуктуации разупорядочивают направленные вдоль выделенного направления спины. Таких результатов можно достичь, изменяя температуру, при которой находятся частицы. Тогда при одной температуре частица будет являться монодеменной и обладать высокой коэрцитивной силой, а при другой температуре частица будет находиться за пределами суперпарамагнетизма и, следовательно, обладать малой коэрцитивной силой. Так же можно изменять коэрцитивную силу путём уменьшения или увеличения размера частиц материала.

## Ромашка Михаил Юрьевич

Сначала объясним наглядно, каким образом можно достичь, казалось бы, взаимоисключающих результатов – повышения или понижения коэрцитивной силы. В отсутствие внешних полей магнит находится в некотором стационарном состоянии, то

есть, говоря в терминах механики, в равновесии. Поле магнита определяется ориентацией магнитных моментов атомов и групп атомов, из которых он состоит. Равновесие, как известно, бывает трёх различных типов: устойчивое, неустойчивое и безразличное (см. рис).



Равновесие тела устойчиво (рис. слева), если при выведении из равновесия равнодействующая всех приложенных к нему сил возвращает тело к положению равновесия; неустойчиво, если она удаляет тело от положения равновесия (в центре), и безразлично, если равнодействующая равна нулю (справа).

По отношению к магниту: равновесное положение магнитных моментов устойчиво, если их при отклонении внешним полем они стремятся вернуться в начальное положение, и безразлично, если при изменении ориентации моментов не возникает внутренних сил, способных изменить ориентацию (ориентация момента находится во власти внешнего поля). Следовательно, для создания магнитотвёрдых материалов нужно обеспечить устойчивое равновесие магнитных моментов атомов или групп атомов, а для создания магнитомягких материалов — безразличное равновесие.

Рассмотрим, каким образом можно достичь устойчивого равновесия. Если мы, например, свяжем много атомов в макромолекулу ковалентными связями, то электронные орбитали атомов окажутся связанными в «жёсткую конструкцию», и магнитный момент (диамагнетизм, обусловленный орбитальным движением электронов) такой «конструкции» будет жёстко (в грубом приближении конечно) связан с молекулой. Если бы можно было создать макроскопическое тело, представляющее собой одну гигантскую макромолекулу, то это был бы возможный путь решения задачи.

Такое тело создать в принципе можно (например, ковалентные кристаллы), но это далеко не самое эффективное решение задачи. Более эффективные решения основаны на создании магнитных квантовых точек — структур размера порядка нескольких нм, обладающих магнитным моментом. Один из видов таких точек представляет собой цилиндры радиусом r = 30 - 60 нм и высотой порядка h = 20 нм. Каждая точка сама по себе может обладать большой или малой коэрцитивной силой. Варьирование величины коэрцитивной силы возможно благодаря тому, что при таких малых размерах можно пренебречь анизотропией, имеющей место в обычных кристаллах (в кристаллических

решётках имеются выделенные направления плюс дефекты). На уровне десятков нм структура магнитных точек определяется в основном обменным и магнитостатическим взаимодействием. Обменные силы ориентируют магнитные моменты атомов параллельно, что как раз и требуется для создания суммарного магнитного момента наноточки. Магнитостатическое взаимодействие препятствует образованию полюсов (при больших размерах может привести к закручиванию моментов атомов, т.е. к вихревой структуре и замыканию силовых линий внутри точки). Но чем меньше размер точки, тем большую роль играют обменные силы.

Регулируя размер точек, можно регулировать соотношение между обменными и магнитостатическими силами, а следовательно — регулировать коэрцитивную силу отдельной точки. Если обменное взаимодействие много больше магнитостатического (при  $r \approx h \approx 20$  нм), то магнитные моменты находятся в устойчивом равновесии, а если эти взаимодействия одного порядка, то равновесие близко к безразличному (при  $r \approx 20$  нм,  $h \approx 60$  нм).

Магнитные наноточки могут иметь форму как цилиндрическую, так и близкую к сферической.

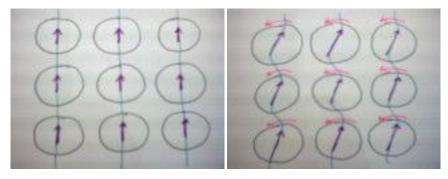
Отметим, что для создания устойчивого равновесия магнитных моментов более выгодна цилиндрическая симметрия (моменты направлены по оси цилиндра), а для безразличного равновесия – сферическая симметрия (нет выделенного направления).

То есть, коэрцитивная сила отдельной точки определяется двумя факторами – формой и размерами.

Далее будем наноточку условно изображать шариком и рассмотрим, какие массивы (структуры) из них можно создать для достижения устойчивого или безразличного равновесия.

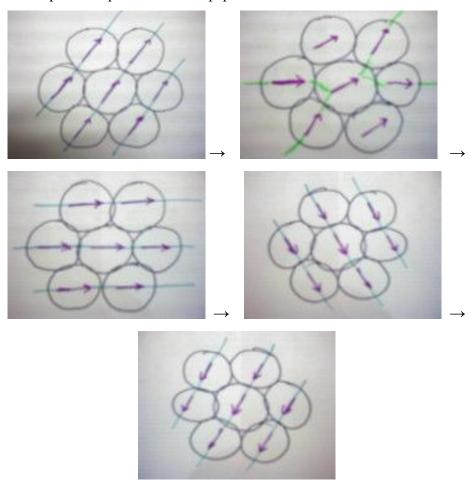
Для создания устойчивого равновесия (магнитотвёрдых структур) нужно брать точки с высокой коэрцитивной силой и строить, например, простую кубическую решётку.

На рис. слева показаны магнитные моменты и линии индукции в положении равновесия (для простоты рисунка в одной плоскости). На рис. справа внешнее поле отклонило моменты от положения равновесия, и магнитные линии искривились. При этом возник момент сил, стремящийся вернуть моменты в положение равновесия (линии индукции стремятся к наименьшей длине).



Для создания безразличного равновесия (магнитомягких структур) нужно брать точки с низкой коэрцитивной силой и строить, например, плотнейшие шаровые упаковки. Симметрия тетраэдрической ПШУ близка к сферической симметрии.

На следующих (плоских) рисунках показано, как происходит перемагничивание в структуре, симметрия которой близка к сферической.



Как видим, в такой структуре возможна переориентация магнитных полюсов на противоположную.

### Релятивистские квантовые точки (2008, физика)

## Авторское решение

1. Да, можно, если точки пролетают напротив наблюдателя или приближаются к нему.

Люминесценция неподвижной кв. точки имеет энергию фотонов

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_{1,0} = E_{g0} + \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_r d^2}$$

где  $E_{g0} = 1.12$  эВ,  $m_r = 0.3 m_0$ 

Тогда длина волны свечения такой точки соответствует

$$\lambda_0 = \frac{1.24}{\mathrm{E}_g(eV)} = 736 \ nm'$$

т.е. еще может быть видима невооруженным глазом.

2. С учетом релятивистского эффекта Доплера:

$$\lambda_{\pm} = \lambda_0 \sqrt{\frac{1 - V / c}{1 + V / c}}$$

Тогда для приближающейся точки (V>0):  $\lambda_+=665$  нм — красный свет, а для удаляющейся точки (V<0):  $\lambda_-=813$  нм — инфракрасный свет.

# Макеева Екатерина Анатольевна

1. Длина волны испускаемого кванта определяется шириной запрещенной зоны в материале:  $E_g = \frac{hc}{\lambda}$ ;  $\lambda(\mu_M) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g(9B)}$ .

Зависимость  $E_g$  от размера сферических частиц описывается в рамках метода эффективных масс:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2},$$

где  $E_{g0}$  — ширина запрещенной зоны объемного полупроводника, r — радиус сферической частицы (если не оговорено точно, считаем, что размер — это радиус частицы),  $\hbar = 1,0545*10^{-34}$  — постоянная Планка с чертой,  $\mu$  — приведенная масса экситона:  $\mu = m_e*m_p/(m_e + m_p)$  (=  $0,3m_e$  для кремния),  $m_e = 9,1*10^{-31}$  кг,  $E_{g0}$  (Si) = 1,12 эВ.

Поскольку движение происходит с околосветовой скоростью, в значение массы необходимо ввести релятивистскую поправку:

$$m_v = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{m}{\sqrt{1 - \frac{c^2}{100 \cdot c^2}}} = 1,005 \cdot m$$

Подставляя все величины, получаем  $E_g = 1{,}12 + \frac{1{,}26}{1{,}005 \cdot 3^2} = 1{,}25879B$  или  $\lambda = 985$  нм.

(Если считать, что приведенный в условии размер — это диаметр, получим  $\lambda = 740 \; \text{нм}$ ).

Heт, невооруженным глазом в данных условиях свечение наблюдать нельзя, поскольку данные максимум излучения приходится на ИК-диапазон.

2. При движении источника излучения относительно наблюдателя необходимо учитывать тот факт, что при этом возникает изменение частоты и длины волн, регистрируемых наблюдателем (эффект Доплера). Традиционной иллюстрацией классического эффекта Доплера является эффект изменения частоты звука в результате движения источника или приемника. Для адекватного описания аналогичного явления в оптике необходимо пользоваться соотношениями специальной теории относительности, учитывающие эффекты замедления времени и сокращения расстояний, поскольку свет является заведомо релятивистским объектом.

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{1 + \frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c}}},$$

где c — скорость света. Когда v>0, источник удаляется от наблюдателя и  $\lambda>\lambda_o$ , в случае v<0 источник приближается к наблюдателю, и  $\lambda<\lambda_o$ .

Для полученных длин волн тогда

$\lambda_o$ , HM	$\lambda$ , HM $(v > 0)$	$\lambda$ , hm ( $v$ < 0)
985	1088	890
740	818	669

Таким образом, если квантовые точки будут удаляться от наблюдателя, то в рассматриваемом случае длина волны, отвечающая максимуму излучения, сместится еще глубже в ИК-диапазон. Если же источник будет двигаться навстречу наблюдателю, длина волны уменьшится, и в случае частицы с r = 1,5 нм его свечение можно будет увидеть невооруженным глазом.

## Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. Для оценки ширины запрещенной зоны квантовых точек используем метод эффективной массы для сферической потенциальной ямы, электростатическими членами уравнения пренебрежем:

$$E_{\rm g}=1.1+rac{h^2}{8\,e\,m_0\,r_{\rm Si}^2}rac{2}{0.3}=1.4\,$$
э $B$  , что соответствует  $\lambda=893\,{\rm HM}$ 

2. Используя формулы для релятивистского эффекта Доплера, вычислим длины волн приближающейся и удаляющейся от нас наночастицы. Заметим, что при приближении частицы ее спектр флуоресценции будет смещаться в коротковолновую область, а при удалении – наоборот.

Приближение: 
$$\lambda = \lambda_{em} \sqrt{\frac{1 - v/c}{1 + v/c}} = 807 \text{ нм}$$

Удаление: 
$$\lambda = \lambda_{em} \sqrt{\frac{1 + v/c}{1 - v/c}} = 987 \; нм$$

Человеческий глаз может регистрировать свет в диапазоне длин волн 380 − 750 нм (оптимистичный вариант, не все так могут ©). Значит, люминесцентное свечение квантовых точек невооруженным глазом не увидеть.

P.S. Учет в методе эффективных масс кулоновского притяжению электронов и дырок дополнительно снизит ширину запрещенной зоны, т.е. еще сместит наши оценочные длин волн в длинноволновую область.

## Харламова Марианна Вячеславовна

1. Рассчитаем, какой длины волны будет соответствовать рекомбинационное свечение наночастиц, для этого рассчитаем запрещенную зону наночастиц кремния диаметром 3 нм.

Формула для расчета ширины запрещенной зоны:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - 1.8 \frac{e^2}{ka},$$

где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны объемного материала,  $\mu$  — приведенная масса электрона и дырки, k — диэлектрическая проницаемость Si, a — радиус наночастиц.

$$E_g = 1.12 \text{ 9B}$$

$$k = 11.7$$

$$\mu = 1/((1/0.3m_e) + (1/0.3m_e)) = 0.3m_e/2$$

Ширина запрещенной зоны будет равна:

2402

$$E := 1.12 - (1.8) \cdot \frac{\left(1.602 \cdot 10^{-19}\right)^{2}}{11.7 \cdot 1.5 \cdot 10^{-9} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}} + \frac{\left[\left(\frac{6.62607 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \pi}\right)^{2}\right] \cdot \pi^{2}}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.3 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}} + \frac{1}{0.3 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31}}\right)} \left(1.5 \cdot 10^{-9}\right)^{2} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}}$$

$$E_g$$
 нано = 2.234 эВ = 3.57  $*10^{-19}$  Дж

Для расчета было использовано следующее приближение:

Размер нанокристалла много меньше эффективного Боровского радиуса ( $a \ll a_B$ ). В этом случае движение электрона и дырки квантовано, а их поведение может быть описано как поведение невзаимодействующих частиц в потенциальной яме.

Рассчитаем длину волны и частоту излучения покоящейся частицы

При излучательной рекомбинации выделяется энергия равная  $E_g$ 

$$E = h \frac{c}{\lambda} \lambda = h \frac{c}{E} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot c3 \cdot 10^8 \, \text{м/c}}{3.57 \cdot 10^{-19} \, \text{Джc}} = 5.56 \cdot 10^{-7} \, \text{м} = 556 \, \text{и}$$
 (Видимая область

спектра – можно наблюдать глазом)

$$v = \frac{E}{h} = \frac{3.57*10^{-19} \, \text{Джc}}{6.62 \cdot 10^{-19} \, \text{Джc}} = 5,4 \cdot 10^{14} \, \Gamma$$
ц

2. Воспользуемся формулой для релятивистского эффекта Доплера:

$$v=v_0\sqrt{\frac{1-\frac{\upsilon}{c}}{1+\frac{\upsilon}{c}}}$$
 , где  $\upsilon-$  относительная скорость движения источника и приемника.

Если частицы будут удаляться от наблюдателя, длина волны люминесценции будет увеличиваться, рассчитаем ( $\upsilon/c = 0.1$ ):

$$v = 5.4 \cdot 10^{14} \Gamma \text{u} \sqrt{\frac{0.9}{1.1}} = 5.4 \cdot 10^{14} \Gamma \text{u} * 0.9 = 4.88 \cdot 10^{14} \Gamma \text{u}$$

Длина волны равна:

$$\lambda = \frac{c}{\upsilon} = \frac{3 \cdot 10^8 \, \text{м/c}}{4.88 \cdot 10^{14} \, \Gamma \mu} = 6.14 \cdot 10^{-7} \, \text{м} = 614 \text{нм}$$
 — эта длина волны лежит в видимой

области спектра, следовательно её можно наблюдать глазом.

Если частицы будут приближаться к наблюдателю, длина волны люминесценции будет увеличиваться, рассчитаем ( $\upsilon/c = 0.1$ ):

$$v = 5.4 \cdot 10^{14} \Gamma \text{u} \sqrt{\frac{1.1}{0.9}} = 5. \cdot 10^{14} \Gamma u * 1.1 = 5.97 \cdot 10^{14} \Gamma u$$

Длина волны равна:

 $\lambda = \frac{c}{\upsilon} = \frac{3 \cdot 10^8 \, \text{м/c}}{5.97 \cdot 10^{14} \, \Gamma u} = 5.02 \cdot 10^{-7} \, \text{м} = 502 \text{нм}$  — эта длина волны лежит в видимой

области спектра, следовательно, её можно наблюдать глазом.

При приближении частиц к наблюдателю будет происходить так называемый синий сдвиг (сдвиг спектра в более коротковолновую область). При отдалении частиц от наблюдателя будет происходить так называемый красный сдвиг (сдвиг спектра в более длинноволновую область).

# Ромашка Михаил Юрьевич

1. Расстояние между соседними уровнями энергии электрона в квантовой точке можно оценить из принципа неопределённостей Гейзенберга. Имеем:

 $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ , вставим в эту формулу размер точки и разность импульсов на двух соседних уровнях:

$$d \cdot p \approx \hbar, \ d^2 \cdot p^2 \approx \hbar^2, \ d^2 \cdot \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m},$$

откуда разность энергии соседних уровней равна

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2md^2}$$

где d — характерный размер точки, m — эффективная масса электрона. Отсюда, учитывая, что E = hv, имеем выражение для собственной частоты излучения точки:

$$v_0 = \frac{h}{2md^2} .$$

Вычисление даёт  $0,13\cdot 10^{15}$   $\Gamma$ ц, тогда как видимый свет лежит в диапазоне от  $0,4\cdot 10^{15}$  до  $0,8\cdot 10^{15}$   $\Gamma$ ц.

Релятивистский эффект Доплера, как мы увидим при ответе на второй вопрос, не сдвигает собственную частоту настолько, чтобы она попала в видимый диапазон. Следовательно, свечение таких точек глаз, скорее всего, не увидит (а увидит лишь в том случае, если осуществляются переходы не только между соседними уровнями энергии, но и на несколько уровней сразу (например, если имеют место экситонные эффекты)).

Оценим роль экситонных эффектов. Экситон состоит из электрона и дырки. Пару «электрон-дырка» можно считать связанной в экситон в случае, когда энергия взаимодействия электрона и дырки имеет тот же порядок, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия двух экситонов мала по сравнению с энергией

каждого из них. Оценим радиус экситона R (расстояние между электроном и дыркой), при котором это имеет место.

$$E_{
m int} = k rac{e^2}{R} pprox rac{\hbar^2}{2md^2} = E_{
m kin} \ \ (k - {
m электрическая} \ \ {
m постоянная}, \ e - {
m заряд} \ {
m электрона}),$$
 откуда

$$R = rac{2md^2ke^2}{\hbar^2} pprox 100$$
 нм,

т.е. экситоны в отдельных точках не существуют; эффекта нет.

2. Релятивистский эффект Доплера описывается формулой

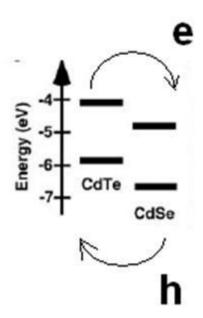
$$v = v_0 k = v_0 \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v}{c} \cos \theta}.$$

В данной задаче k принимает значения от 1,1 до 0,9. То есть, при приближении точек к наблюдателю (наблюдатель на линии движения точек) наблюдаемая частота равна  $0.143 \cdot 10^{15} \, \Gamma$ ц, а при удалении от наблюдателя частота равна  $0.117 \cdot 10^{15} \, \Gamma$ ц. При различных положениях наблюдателя относительно точек он будет наблюдать частоты из этого интервала.

# Солнечная батарея на квантовых точках (2008, физика)

### Авторское решение

1. Предложенная в задаче солнечная батарея является действующей и предложена в статье Gur I., Fromer N.A., Geier M.L., Alivisatos A.P. Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution // Science 310, 462-465 (2005). Механизм работы солнечной батареи на квантовых точках относится к так называемому донорно-акцепторному типу, когда на энергетической диаграмме нижний незаполненный уровень донорной молекулы (или квантоворазмерный уровень в зоне проводимости квантовой точки CdTe) лежит выше по энергии (относительно вакуума) по отношению к соответсвующему уровню акцепторной молекулы (квантовой точки CdSe). Для верхнего заполненного уровня (или квантоворазменого уровня в валентной зоне) ситуация обратная.

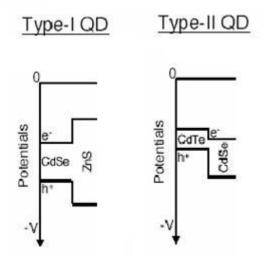


ФотоЭДС будет возникать за счет разного энергетического положения соответствующих квантоворазмерных уровней для зоны проводимости или для валентной зоны квантовых точек CdTe и CdSe. Для объемных CdTe и CdSe сродство к электрону, определяющее положение края зоны проводимости, равно 4.2 и 4.8 эВ соответственно. Разное энергетическое положение уровней приведет к пространственному разделению фотовозбужденных носителей заряда. Необходимо отметить отличие от стандартных солнечных батарей на полупроводниковых p-n переходах, в которых есть встроенное электрическое поле в области p-n перехода. В рассмотренной батарее на квантовых точках такого поля изначально нет.

Фотовозбужденные электроны будут переходить в слой квантовых точек CdSe, где они имеют меньшую энергию, фотовозбужденные дырки — в слой CdTe.

Соответственно за транспорт электронов будет отвечать слой квантовых точек CdSe, за транспорт дырок – слой CdTe.

Другими материалами могут быть полупроводники с различным сродством к электрону, которое определяет разность энергий квантоворазмерных уровней в зоне проводимости. Разрыв краев зон в зоне проводимости должен иметь такой же знак. Вообще говоря, это полупроводниковые пары, относящиеся к так называемому типу II гетеропереходов.



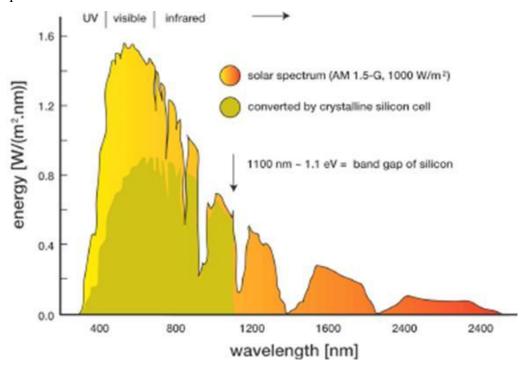
Например, CdS-CdTe (сродство к электрону 4.7 и 4.2 эВ), CdS-ZnSe (4.7 и 4.0 эВ).

2. Для создания солнечных батарей привлекательны следующие свойства коллоидных квантовых точек: возможность контроля эффективной ширины запрещенной зоны, т.е. возможность подстройки спектральных характеристик квантовых точек при варьировании размера под требуемые длины волн; высокая фотостабильность, свойственная неорганическим материалам; растворимость с образованием золей, что позволяет легко манипулировать квантовыми точками. В работах Климова из Лос-Аламоса указывается также возможность мультипликации фотовозбужденных электрон-дырочных пар в квантовых точках, т.е. когда 1 фотон с высокой энергией рождает более 1 электрон-дырочной пары.

Стабилизатор пассивирует поверхностные дефекты в квантовых точках, препятствует их агрегации и делает квантовые точки растворимыми. Как правило, стабилизаторы — это длинноцепочечные органические молекулы, одним концом привязанные к поверхности квантовой точки, например, олеиновая кислота, триоктилфосфиноксид.

Для солнечной батареи стабилизатор должен быть корткоцепочечным, чтобы обеспечить минимальное расстояние между квантовыми точками в слое, и

- обеспечить возможность транспорта электронов и дырок по прыжковому межанизму. Например, пиридин, бутиламин.
- 3. Длину волны максимума излучения солнца можно расчитать по формуле Вина для излучения абсолютно черного тела  $\lambda$  (мкм) = 2898/T(K) 0.483 мкм = 483 нм, что несколько отличается от реального максимума 560 нм (можно принять решения и тех, кто даст расчеты для 560 нм!). Энергия фотона с длиной волны 483 нм при этом равна 2.56 эВ.



В идеальном случае случае эффективная ширина запрещенной зоны для квантовой определяется формулой для потенциальной ямы для электрона и дырки по соотношению

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right]$$

или

$$E(9B) = E_g(9B) + \frac{0.38}{R(\text{HM})^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right]$$

где  $m_e$ ,  $m_h$  — эффективные массы электрона и дырки,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны объемного материала, R — радиус квантовой точки.

Для приведенных значений ширин запрещенной зоны и эффективных масс получаем

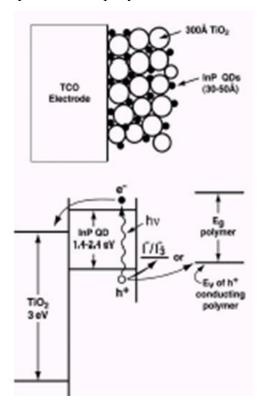
для CdSe 
$$2.56 = 1.8 + \frac{3.8}{R^2} \quad ,$$

таким образом R(CdSe) = 2.2 нм для CdTe

$$2.56 = 1.5 + \frac{3.8}{R^2}$$
,

таким образом R(CdTe) = 1.9 нм

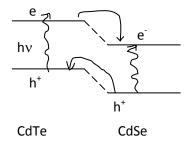
4. Другой принципиальной схемой батареи на квантовых точках может быть, например, так называемая солнечная батарея Гратцеля. Майкл Гратцель в 1991 г. предложил наносить органический сенсибилизатор на пористый слой оксидного полупроводника диоксида титана. Поглощенный фотон рождает электрон и дырку в молекуле сенсибилизатора, электрон переходит в слой диоксида титана, дырка может сниматься либо за счет электрохимической реакции с использованием электролита, либо переходить, например в дырочно-проводящий слой на основе органических полимеров. В качестве фотосенсибилизатора можно использовать квантовые точки. Схема приведена на рисунке.



## Макеева Екатерина Анатольевна

1. В описанной в условии задачи солнечной батарее – батарее Гратцеля – «главную роль» играет контакт на границе двух полупроводниковых материалов –

гетеропереход между веществами, ширины запрещенных зон которых сопоставимы, но края зон сдвинуты друг относительно друга.



Под действием кванта света, энергия которого больше, чем ширина запрещенной зоны СdTe, происходит «выбивание» электрона в зону проводимости (в валентной зоне остается дырка), такие высокоэнергетические электроны называются «горячими». Дальше у электрона есть три пути – либо «остывать», взаимодействуя с фононами решетки, либо излучательная рекомбинация, либо переход на более низкий по энергии уровень зоны проводимости CdSe. При этом дырки остаются в CdTe — их переходу препятствует энергетический барьер на границе двух полупроводниковых материалов. Одновременно возможно фотовозбуждение и в CdSe, при этом три варианта поведения теперь уже у дырки: рассеивание, излучательная рекомбинация или переход на более высоко лежащий валентный уровень CdTe.

При включении такой системы в цепь электроны из зоны проводимости селенида кадмия, пройдя по цепи и совершив работу, рекомбинируют с дырками из валентной зоны теллурида кадмия, - на контактах возникает разность потенциалов – фото ЭДС, величина которого определяется разностью энергий  $E^{(CdSe)}_{\ \ c} - E^{(CdTe)}_{\ \ v}$ .

За транспорт электронов отвечает CdSe, за транспорт дырок – CdTe.

Принципиальная особенность такого солнечных батарей такого типа – очень низкая концентрация носителей заряда в отсутствие освещения.

Таким образом, основное требование к материалам, которые могут использоваться в создании солнечных батарей данного типа, это близкие ширины запрещенных зон, при этом края зон должны быть сдвинуты друг относительно друга.

Например, CdS/CdTe.

2. Главное преимущество наноразмерных полупроводниковых кристаллов по сравнению с объемным материалом состоит в том, что в данном случае есть возможность «моделировать» строение энергетических зон путем варьирования размеров частиц, подбирая тем самым оптимальное соотношение энергетических уровней компонентов. Кроме того, варьируя  $E_g$ , можно «настроить» материал на

длину волны, несущую с собой максимальное количество энергии. Другое преимущество – возможность нанесения на токосъемный электрод практически с любой геометрией (плоский, цилиндрический, сферический, гибкий).

Органический стабилизатор необходим для предотвращения агрегации наночастиц: компенсируя ненасыщенные связи на поверхности, он, тем самым, снижает поверхностную энергию (которая служит основной движущей силой, ведущей к агрегации: укрупнение ведет к снижению площади поверхности, и, следовательно, поверхностной энергии). Поскольку «главный» параметр системы — ширина запрещенной зоны — определяется размером частиц, агрегация здесь не уместна.

К стабилизатору квантовых точек для создания солнечной батареи предъявляется ряд требований:

- 1) эффективно снижает поверхностную энергию частиц;
- 2) гасит люминесценцию (повышение эффективности фотоЭДС);
- 3) способствует передаче носителей заряда на токосъемный электрод имеет систему сопряженных  $\pi$ -электронных связей;
- 4) имеет функциональные группы потенциальную возможность «связать» квантовые точки между собой и с поверхностью токосъемного электрода.

Всем выше перечисленным требованиям удовлетворяет, например, парамеркаптоанилин.

3. Зависимость  $E_g$  от размера сферических частиц описывается в рамках метода эффективных масс:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2},$$

где  $E_{g0}$  — ширина запрещенной зоны объемного полупроводника,  $\hbar=1,0545*10^{-34}$  — постоянная Планка с чертой,  $\mu$  - приведенная масса экситона:  $\mu=m_e*m_p/(m_e+m_p)$ 

$$\mu_{\text{(CdTe)}} = 0.13*0.45/(0.13+0.45)*m_o = 0.101*m_o$$

$$\mu_{\text{(CdSe)}} = 0.14*0.35/(0.14+0.35)*m_o = 0.1*m_o$$

$$m_o = 9.1*10^{-31} \text{ K}\Gamma$$

Учитывая полученные значения и подставляя справочные величины, получаем упрощенное уравнение для расчета  $E_g$ . Оно совпадает для обоих полупроводников, так как они имеют очень близкие эффективные массы экситона:

$$E_g = E_{g0} + 3.76/r_{\text{(HM)}}^2$$

Фотопроводимость будет наблюдаться при условии  $hv > E_g$ .

Рассмотрим Солнце как абсолютно черное тело, разогретое до температуры  $T=6000~\mathrm{K}.$ 

$$E(\nu;T) = \frac{2\pi k T \nu^2}{c^2}$$

Его энергетический спектр описывается уравнением

Длина волны, при которой энергия излучения абсолютно чёрного тела

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{0,002898}{T}$$

максимальна, определяется законом смещения Вина:

где T — температура в кельвинах, а  $\lambda_{max}$  — длина волны с максимальной интенсивностью в метрах.

$$\lambda_{max} = 4.83*10^{-7} \text{ M} = 483 \text{ HM}$$

$$E_g < hc/\lambda_{max} = 2,57 \text{ }9B$$

$$r_{\rm (CdTe)} > 1,88~{\rm HM}$$

$$r_{\text{(CdSe)}} > 2,22 \text{ HM}$$

Поскольку экспериментальная зависимость  $E_g$  от размеров частиц отличается от теоретической оценки ( $E_g = E_{g0} + 6.9/r_{\rm (HM)}^2$ ), проведем расчет также и для этого случая:

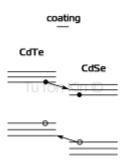
 $r_{\rm (CdTe)} > 2,53$  нм

 $r_{\rm (CdSe)} > 2.99 \text{ HM}$ 

- 4. 1) Полупроводниковый полимер и CdSe. Полупроводниковый полимер *p*-типа с высокой подвижностью носителей заряда обеспечивает «отвод» дырок из квантовых точек на электрод (потолок валентной зоны для полимера выше, чем у селенида кадмия).
  - 2) Тоже с диоксидом олова (фотоЭДС нет слишком широкая зона, поглощать может только ультрафиолет, который, впрочем, практически полностью поглощается земной атмосферой, но способен эффективно «собирать» электроны).
  - 3) Квантовые точки InP (или CdS, PbS, Ge) (1), нанесенные на  $TiO_2$  (или ZnO) (2), широкозонный полупроводник n-типа, обладающий фотопроводимостью. Полупроводник с широкой запрещенной зоны (2) и полупроводник с достаточно узкой запрещенной зоной (1) и более отрицательным уровнем зоны проводимости: электроны из этой зоны могут "перейти" с полупроводника 1 в полупроводник 2. Это приводит к повышению плотности фототока в несколько раз.
  - 4) Фототок: «горячий» электрон вызывает возбуждение еще нескольких пар электрон-дырка (вторичная, импульсная /impact/ ионизация обратный Ожеэффект).
  - 5) Квантовые точки со структурой типа «ядро-оболочка». Более эффективное разделение носителей заряда.

#### Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. При поглощении кванта света либо одной, либо другой квантовой точкой, электрон из валентной зоны возбуждается в зону проводимости (вернее, речь идет об объединенных электронных зонах двумерного массива квантовых точек, построенных из дискретных энергетических уровней полупроводников малых размеров). За счет туннелирования электронов, они оказываются пространственно разделены с дырками (см.рис): электроны «собираются» в зоне проводимости CdSe, дырки – в валентной зоне CdTe. Полученные разделенные носители заряда «снимаются» электродами.



Для создания подобных солнечных батарей можно использовать любые пары полупроводников, используемых для получения core-shell type-II QD, «подстроив» ширину запрещенной зоны путем варьирования размера частиц, например: ZnTe-CdSe, ZnTe-ZnS, CdS-ZnSe и т.д.

2. Полезным оказывается то, что квантовые точки — полупроводники :). При поглощении кванта света в них рождается пара электрон-дырка (или несколько таких пар). Путем варьирования размера частиц можно «подстроить» положение энергетических уровней такой наночастицы, а следовательно и ее спектр поглощения. Иногда полезным оказывается то, что квантовые точки имеют малый размер, т.к. на их основе можно создавать гибкие и легкие солнечные батареи (нанесение тонким слоем на гибкую подложку). Также полезной является потенциально низкая стоимость солнечных батарей на квантовых точках (за счет их малого расхода на единицу поверхности, что опять же является следствием их малого размера).

Одним из путей снижения плотности зарядов в квантовых точках является рекомбинация электронов и дырок на поверхностных дефектах. Поэтому желательно, чтобы поверхность QD была как можно менее дефектной. Лучше всего для этого использовать тонкие (несколько нм) покрытия из более широкозонного полупроводника (core-shell type-I QD). Он эффективно «залечит» дефекты, но при этом никак не скажется на распределении зарядов. Для CdSe подойдет оболочка из

ZnS или CdS, для CdTe – CdS. Слишком толстые оболочки использовать не стоит, так как это снизит эффективность объединения электронных зон точек в слое и эффективность туннелирования электронов между точками различных слоев. Также было бы неплохо защитить всю конструкцию от окисления кислородом воздуха, например, залив ее целиком прозрачным полимером.

Стоит отметить, что если квантовые точки получать в растворе, то в ходе синтеза они оказываются покрыты монослоем координирующего агента (ТОР/ТОРО). Если его специально не удалять, то эта органическая «шуба» будет дополнительно предохранять наночастицы.

3. Спектр излучения солнца хорошо описывается моделью излучения абсолютно черного тела (закон Планка):

$$u(\lambda,T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda}kT} - 1}$$

Будем считать, что солнечная батарея начинает работать эффективно, если для обоих типов квантовых точек энергия фотона, соответствующая положению максимума этой кривой (определяемого из закона смещения Вина) равна ширине запрещенной зоны.

$$\lambda_{\text{\tiny MAKC}} = \frac{2.989 \cdot 10^6}{T} \approx 500 \,$$
нм

$$E = \frac{hc}{\lambda} = 4.0 \cdot 10^{-19} \, \text{Дэнс} = 2.5 \, \text{эВ}$$

Используя метод эффективной массы для сферической потенциальной ямы, запишем уравнения зависимости ширины запрещенной зоны от размера квантовых точек (пренебрегая электростатическим членом):

$$E_{CdTe} = 1.5 + \frac{h^2}{8 e m_0 r_{CdTe}^2} \left( \frac{1}{0.13} + \frac{1}{0.45} \right) = 1.5 + \frac{3.73 \cdot 10^{-18}}{r_{CdTe}^2}$$

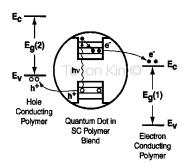
$$E_{CdSe} = 1.8 + \frac{h^2}{8 e m_0 r_{CdSe}^2} \left( \frac{1}{0.14} + \frac{1}{0.35} \right) = 1.8 + \frac{3.76 \cdot 10^{-18}}{r_{CdSe}^2}$$

Отсюда  $r_{cdTe} = 1.9 \text{ нм}$ ;  $r_{cdSe} = 2.3 \text{ нм}$ .

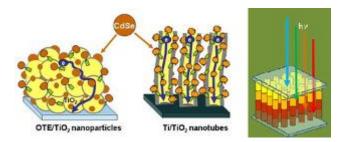
4. а) Поместить квантовые точки между проводником с дырочной проводимостью и проводником с электронной проводимостью (*p-i-n*junction). Можно использовать как допированные полупроводниковые материалы (созданные по эпитаксиальной технологии), так и более технологичные проводящие полимеры.

В качестве примера приведем фотоэлектрические устройства, состоящие из слоев (или трехмерных структур) проводящих полимеров двух типов: с электронной и

дырочной проводимостью и слоя (слоев) квантовых точек между ними. После фотогенерации экситона в квантовой точке электроны «стекают» в один полимер, дырки – в другой.

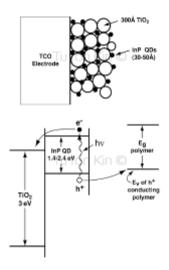


б) Вариация описанного в задаче метода, состоящая в сенсибилизации наноструктурированного оксида титана, цинка или олова квантовыми точками InP, CdSe, CdS, CdTe, PbS.



Исторически в этом типе солнечных батарей изначально использовали органические красители для сенсибилизации  ${\rm TiO_2}$ . Замена их на квантовые точки позволила повысить эффективность таких батарей за счет того, что в квантовых точках возможны процессы ударной ионизации/мультиэкситонной генерации.

Последние исследования в этой области показали, что путем варьирования типа наноструктурирования оксида титана можно существенно увеличивать эффективность транспорта электронов (см. рис.), а использованием смеси квантовых точек разного размера достичь утилизации практически всего видимого спектра.

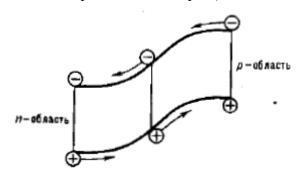


Также для увеличения эффективности транспорта электронов можно использовать углеродные нанотрубки с иммобилизованными на них частицами оксида титана, на которых, в свою очередь, иммобилизованы наночастицы.

# Харламова Марианна Вячеславовна

1. Принцип работы: преобразование энергии в данной солнечной батерее основано на эффекте, фотовольтаическом который возникает неоднородных В полупроводниковых структурах при воздействии на них солнечного излучения. получена Неоднородность структуры путём соединения различных полупроводников с неодинаковой шириной запрещённой зоны - энергии отрыва электрона из атома (создание гетеропереходов).

Фотовольтаический эффект — при освещении p-n-перехода светом происходит разделение пар (схематически представлено на рис.)

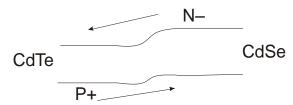


Возбуждение светов электрон-дырочных пар в p-n переходе

Вклад в ток дают как носители, генерируемые непосредственно в области *p-n*-перехода, так и носители, возбуждаемые в приэлектродных областях и достигающие области сильного поля путем диффузии. В результате разделения пар

образуется направленный поток электронов в n область и дырок в p область. При разомкнутой цепи создается ЭДС в прямом направлении p-n-перехода компенсирующая этот ток.

В нашем случае источником электронов выступает CdSe (с шириной запрещенной зоны 1.8 эВ), в качестве источника дырок CdTe (с шириной запрещенной зоны 1.5 эВ).



Кроме этой пары полупроводников для создания данного типа солнечных батарей можно использовать следующие пары:

ZnSe-ZnTe, CdS-CdSe, GaAs-GaN;

- 2. Для создания солнечных батарей полезны следующие свойства: бездеффектность структуры квантовых точек (нет рекомбинации на дефектах), практически вся поверхность соприкосновения наночастиц является контактной областью, а, следовательно, все фотоиндуцированные заряды будут участвовать в создании ЭДС солнечной батареи. Стабилизатор нужен для того, чтобы не происходила агрегация наночастиц, в случае отсутствия стабилизатора мы будем иметь дело не с массивом наночастиц, а с крупными агрегатами, свойства которых будут значительно хуже (большая дефектность, меньшая площадь контакта). В качестве стабилизатора чаще всего выступает амфифильное поверхностно-активное вещество. Для создания данного типа солнечных батарей можно использовать олеиновую кислоту CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH с одной стороны она защитит частицы от агрегации, с другой расстояние между частица будет не таким большим, а следовательно возможным становится передача зарядов между частицами.
- 3. Рассчитаем длину волны, которая имеет максимальную интенсивность в спектре солнечного света, для этого воспользуемся законом смещения Вина:

$$T \cdot \lambda_{\text{max}} = 0.28979 \text{ cm} \cdot \text{K}, \qquad \lambda_{\text{max}} = 0.28979 \text{ cm} \cdot \text{K}/6000 \text{ K} = 4.83*10^{-5} \text{ cm} = 483 \text{ HM}.$$

Пересчитаем это в энергию в электрон-вольтах

$$E = hc / \lambda = 6.62 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} * c * 3 * 10^8 \, \text{м/c} / 483 * 10^{-9} \, \text{M} = 4.11 \cdot 10^{-19} \, \text{Дж} = 2.57 \cdot 3B$$

Ясно, что для того, чтобы система эффективно работала необходимо, чтобы оба полупроводника поглощали солнечное излучение. Построим зависимость ширины запрещенной зоны от размера частиц полупроводников:

(при расчете величины запрещенной зоны пренебрегаем электростатическим взаимодействием м/у электроном и дыркой в наночастице).

Для CdTe минимальный размер – 1.9 нм (радиус частицы)

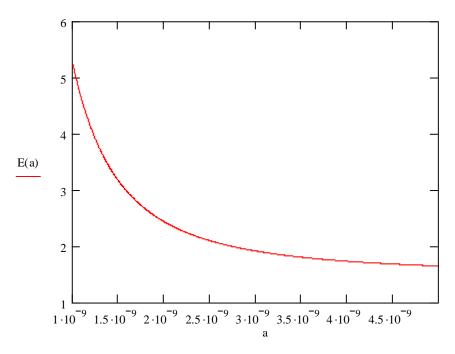
Формула для расчета:

$$E=E_{g}+rac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2\mu\mathrm{a}^{2}}$$
, где  $E_{g}$  — ширина запрещенной зоны объемного материала  $\mu$  —

приведенная масса электрона и дырки, а – радиус частицы.

$$E(a) := 1.5 + \frac{\left[\left(\frac{6.6260710^{-34}}{2 \cdot \pi}\right)^{2}\right] \cdot \pi^{2}}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.139.10910^{-31}} + \frac{1}{0.459.10910^{-31}}\right)} (a)^{2} \cdot 1.60210^{-19}}$$

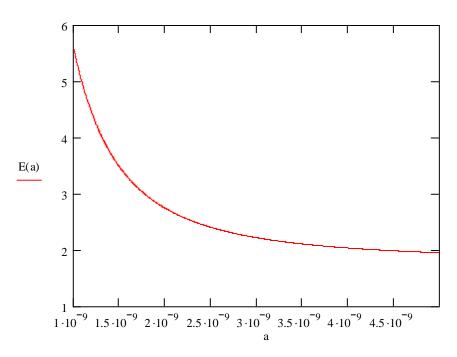
График зависимости  $E_g$  от радиуса частицы:



Для CdSe минимальный размер – 2.2 нм (радиус частицы) Формула для расчета:

$$E(a) := 1.8 + \frac{\left[\left(\frac{6.6260710^{-34}}{2 \cdot \pi}\right)^{2}\right] \cdot \pi^{2}}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.149.10910^{-31}} + \frac{1}{0.359.10910^{-31}}\right)} (a)^{2} \cdot 1.60210^{-19}}$$

График зависимости от радиуса частицы:



4. В качестве солнечной батареи можно предложить следующую конструктцию, на один электрод наносим слой полупроводниковых КТ, на них наносим слой металлических КТ. При этом мы создаем так называемый диод Шотки (при этом работа выхода электронов из металла и полупроводника должны быть различны). Если использовать п/п с *п*-типом проводимости, то работа выхода элекронов из металла должна быть больше работы выхода электронов из п/п, тогда фотоидуцированные электроны зарядят металл отрицательно, а п/п положительно, следовательно возникнет ЭДС. Если использовать п/п с *p*-типом проводимости, то работа выхода элекронов из металла должна быть меньше работы выхода электронов из п/п, тогда металл заряжается положительно, а п/п отрицательно, следовательно опять же возникнет ЭДС. Данные эффекты можно использовать для создания солнечных батарей.

Кроме того, в качестве солнечной батареи из нанообъектов можно предложить вертикально ориентированные стержни Si с одной стороны допированные бором, с другой стороны допированные фосфором, p-n переход будет находиться внутри наностержня, если к разным концам стержня подключить нагрузку, то под действием света по цепи пойдет ток, вызванный фотовольтаическим эффектом (описанным выше).

#### Смирнов Евгений Алексеевич

1. При попадании фотона в квантовую точку его энергии преобразуется в энергию электрон-дырочной пары, экситона. Так как две квантовые точки связаны между

собой (их кристаллические структуры мало отличаются друг от друга), то возможно, что экситон не будет локализоваться на одной из квантовых точек, а будет «размазан» между ними. Далее природа идёт по пути наименьшего сопротивления: в одном из полупроводниковых материалов (CdSe) эффективная масса носителей положительного заряда, дырок, меньше, чем в другом, а, следовательно, на этой квантовой точке будет локализоваться дырка, а на квантовой точке из CdTe будет локализоваться электрон. Что и будет соответствовать минимум энергии. Таким образом, слой селенида кадмия будет проводников дырок, а слой теллурида кадмия - электронов (к тому же, у CdTe чуть меньше эффективная масса электрона). Далее электрический ток полученный от такой солнечной батареи проходит через внешнюю нагрузку.

Для создания подобного рода солнечных батарей так же можно использовать квантовые точки на основе Ge – Si, CdS – CdSe, ZnSe – ZnTe, GeSb – GeAs.

- 2. В коллоидных растворах квантовые точки «плавают» по отдельности в окружении шубы из стабилизатора, что предотвращает их агрегацию. Это полезно для печати такого рода устройств с помощью обычного струйного принтера или при использовании метода «крутящего покрытия» (spin-coating). После нанесения КТ на подложку стабилизатор может быть удалён. Что позволяет уменьшить стоимость устройств в разы. Так же коллоидные квантовые точки имеют достаточно узкое распределение по размерам. Необходимо использовать стабилизатор, который мало поглощает в УФ и видимой части спектра (различные антиоксиданты). Это позволит квантам света проникать через шубу и попадать в наночастицу, вызывая возбуждении экситона. Кадмий образует достаточно прочные атомами серы, следовательно, онжом использовать связи модифицированную лимонную кислоту или соединения на её основе, где одна из гидроксильных групп заменена на тиольную.
- 3. –
- 4. Другая архитектура солнечных батарей на квантовых точках может быть построена следующим образом. Между двумя электродами размещают КТ, размеры которых меньше радиуса экситона. Таким образом, при рождении экситона в таком «замкнутом» для него пространстве, он стремится из него выйти и попадает на электроды, которые должны эффективно «снимать» заряд, препятствуя рекомбинации экситона.

# Ромашка Михаил Юрьевич

1. Фотоны, попадая на кристаллы CdSe, выбивают электроны, и в кристалле образуются пары электронов и дырок. Что происходит, когда дырка в кристалле CdSe подходит к нейтральному кристаллу CdTe? В атомах теллура валентными являются 5p и 6s-орбитали, а в атомах селена — 4p и 5s-орбитали. Следовательно, в атомах теллура валентные орбитали лежат выше по энергии, чем в атомах селена. Это приводит к тому, что когда дырка в кристалле CdSe подходит к кристаллу CdTe, электрон из кристалла CdTe «сваливается» в неё и рекомбинирует. В кристалле CdTe образуется дырка (этому соответствуют на рисунке плюсы около соприкосновения кристаллов; минусы — это свалившиеся электроны), которая дрейфует к токосъёмному электроду. Таким образом, в кристалле CdSe происходит транспорт электронов, а в CdTe — транспорт дырок. Электроны и дырки, дрейфуя, достигают токосъёмных электродов и сообщают им заряд. Так возникает разность потенциалов между электродами, то есть ЭДС.

В подобных солнечных батареях можно использовать и другие подобные кристаллы, но требуется, чтобы они обладали достаточной прозрачностью (чтобы процесс выбивания электронов фотонами шёл по всему объёму). Например, вместо CdTe можно взять ZnSe, а вместо CdSe взять ZnS.

2. Квантовые точки обладают замечательным свойством: их спектр излучения (а следовательно и поглощения) фотонов зависит от их размера. Регулируя размер, можно легко регулировать основную частоту излучения или поглощения фотонов. Расстояние между соседними уровнями энергии электрона в квантовой точке можно оценить из принципа неопределённостей Гейзенберга. Имеем:

 $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ , вставим в эту формулу размер точки и разность импульсов на двух соседних уровнях:

$$d \cdot p \approx \hbar, \ d^2 \cdot p^2 \approx \hbar^2, \ d^2 \cdot \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m},$$

откуда разность энергии соседних уровней равна

на максимально эффективное поглощение солнечного света.

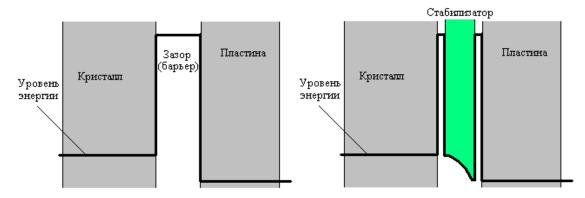
$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2md^2} \quad (1)$$

где d — характерный размер точки, m — эффективная масса электрона. Отсюда, учитывая, что E=hv, имеем выражение для частоты излучения (поглощения) точки:  $v=\frac{h}{2md^2}$ . Подбирая соответствующий размер точек, можно настроить их

Зачем нужен стабилизатор? Рассмотрим область контакта кристаллов с токосъёмными пластинами. Если переход электрона из кристалла в пластину затруднён (контакт обладает некоторым сопротивлением, т.к. электрону приходится туннелировать через зазор, рис. слева), то в кристалле около пластины будут скапливаться электроны. Своим полем они будут отталкивать другие электроны, дрейфующие к пластине, и ток ослабнет.

Стабилизатор нужен для того, чтобы этого не происходило.

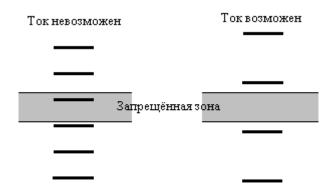
Стабилизатор желательно подобрать таким, чтобы туннелирование электронов из кристалла в него и из него в металл было резонансным, т.е. чтобы уровни энергии с обеих сторон от барьеров были одинаковыми (рис. справа).



Возможно, для этой цели подойдёт что-то из хлор- или фторуглеродов, но скорее всего используются более сложные соединения.

Стабилизаторы (сурфаканты) используются также при выращивании коллоидных квантовых точек и распределении их на подложке для поддержания их размеров, определяющих спектр поглощения.

- 3. Для того чтобы батарея работала, должны одновременно выполняться два условия:
  - а) Частота поглощаемого солнечного света должна быть равна частоте перехода электрона между соседними энергетическими уровнями.
  - б) Разность энергий двух соседних уровней должна быть больше ширины запрещённой зоны. Необходимость этого условия видна из следующего рисунка.



Длину волны максимума в спектре излучения Солнца можно вычислить по формуле Вина:

$$\lambda_m T = b = const$$
, откуда для Солнца имеем:  $\lambda_m = \frac{b}{T} = 4.8 \cdot 10^{-7}$  м.

Связь частоты поглощения с размером точки найдена в первом пункте:

$$\frac{c}{\lambda} = \nu = \frac{h}{2md^2}$$
, откуда  $\lambda = \frac{2md^2c}{h}$ . Выражая отсюда размер точки, получим ограничение снизу:

$$d \ge \sqrt{\frac{h\lambda_m}{2mc}} \qquad (2)$$

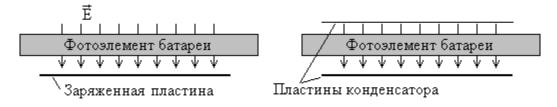
Второе ограничение снизу следует из условия б) и имеет вид  $\frac{\hbar^2}{2md^2} > E_z$  , откуда

$$d > \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_z}} \quad (3)$$

Теперь нужно подставить числа. Условие (3) должно выполняться в каждом из кристаллов, как для электронов, так и для дырок, а условие (2) — для электронов в каждом из кристаллов. Из соотношений эффективных масс электронов и дырок видно, что более сильные ограничения накладывают электроны.

Вычисления показывают, что для CdTe минимальный диаметр равен 2,1 нм, а для CdSe он равен 2 нм. Доминирующим оказывается условие (2). Условие (3) даёт ограничения 0,4 и 0,39 нм соответственно.

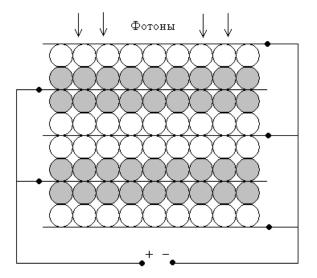
4. а) Схема направленного дрейфа. В кристаллах солнечной батареи, предложенной в задаче, дрейф электронов и дырок происходит хаотически (в каждом из кристаллов в отдельности). Возможно, КПД такой батареи можно увеличить, если создать дополнительное электростатическое поле, которое будет направлять дрейф. Силовые линии такого поля должны быть сонаправлены нужному движению дырок и противонаправлены движению электронов. Для создания такого поля можно под батареей поместить заряженную пластину (рис. слева).



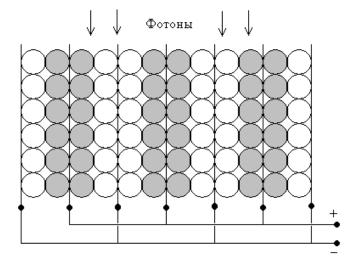
Можно также вместо одной пластины сделать конденсатор (рис. справа), у которого одна пластина прозрачна для света (по типу верхнего токосъёмного электрода). Тогда поле будет практически локализовано в конденсаторе. Это

позволит защитить батарею от пыли, которая может притягиваться электростатическим полем в случае одной пластины.

- б) Очевидно, что эффективно соединять много фотоэлементов последовательно. В этом случае, вместе с усилением ЭДС, мы получим увеличение тока. На токосъёмных пластинах в этом случае не будет скапливаться заряд, поле которого препятствует дрейфу электронов и дырок в нужном направлении, и КПД батареи увеличится.
- в) «Многослойный фотоэлемент». Возможно, КПД каждого фотоэлемента удастся увеличить, если он будет состоять не из одного, а из нескольких слоёв квантовых точек, поглощающих свет. При этом между слоями должны стоять прозрачные для света токосъёмные пластины (см. рис).

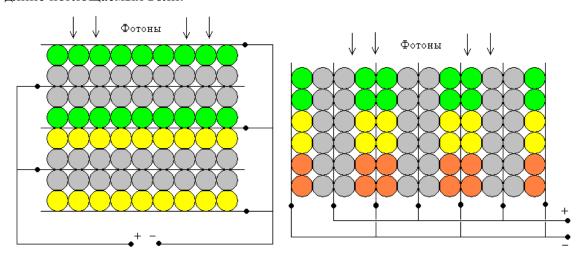


Если токосъёмные пластины всё-таки мешают прохождению света, то, возможно, имеет смысл расположить их вертикально (см. следующий рисунок).

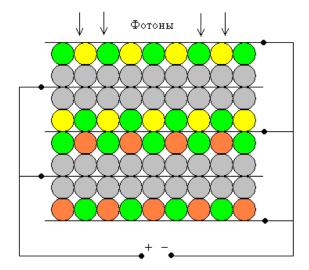


г) Поглотитель широкого спектра. Пользуясь законом Вина, мы вычислили максимум в спектре излучения Солнца ( $\lambda = 4.8 \cdot 10^{-7}$  м). Но это только максимум, а

вообще Солнце имеет широкий спектр излучения (спектр абсолютно чёрного тела). Поэтому имеет смысл в одном фотоэлементе использовать несколько типов квантовых точек разных радиусов, которые будут поглощать волны разной длины. Так мы добьемся более полного поглощения света и его преобразования в ток. Это условно показано на следующем рисунке, где цвет квантовых точек соответствует длине поглощаемых волн.



Следующий вариант можно реализовать при небольшом количестве слоёв (даже в одном слое).



д) «Наноэлектролит» и «Наноплазма». В Интернете можно увидеть картинки, где в прозрачных баночках светится жидкость, содержащая квантовые точки. В этом случае квантовые точки излучают свет, и электроны в них «падают» на всё более низкие энергетические уровни. Но можно запустить обратный процесс: квантовые точки поглощают свет, электроны переходят на всё более высокие уровни и покидают точки. Получается нечто подобное электролитической диссоциации:

$$T \rightarrow T^+ + e^-$$

где буквой Т обозначена квантовая точка. Помещая в такой раствор пары токосъёмных электродов (например, медный и цинковый, как в гальванических элементах), мы получим источник тока. Возможно, наноэлектролит имеет следующее преимущество перед обычными электролитами. В источниках тока с обычными электролитами на катоде (токосъёмном электроде из меди в нашем примере; «плюс» элемента) происходит восстановление металла:

$$M^+ + e^- \rightarrow M$$

и при этом металл оседает на катоде. Квантовые точки, возможно, не будут оседать, а после нейтрализации будут «отплывать» от катода.

Конечно, КПД такой электролитической солнечной батареи будет ниже, чем у кристаллической, но возможно, что изготовить её дешевле.

Наконец, можно создать газ из квантовых точек в сосуде, куда помещены также токосъёмные электроды. Под действием солнечного света газ будет ионизироваться, и на этой основе также можно создать источник тока.

е) Отметим, что с помощью батарей на квантовых точках можно поглощать и превращать в ток не только солнечный свет. С помощью них можно поглощать микроволновое реликтовое излучение (фоновое излучение вселенной), имеющее спектр абсолютно чёрного тела при температуре около 3 К. Это излучение открыто А. Пензиасом и Р. Вильсоном в 1965 г. и характеризуется высокой степенью изотропии. Возникает мысль использовать это излучение как источник энергии. Квантовые точки — уникальный объект, который, возможно, позволит это сделать. Для этого нужно «настроить» точки на частоту излучения. Для этого диаметр квантовой точки из CdTe и CdSe должен быть примерно равен  $d \approx 100$  нм («реликтовый диаметр»).

В силу изотопии этого излучения, реликтовые «фотоэлементы», возможно, следует делать не плоскими, а цилиндрическими или сферическими.

Если пока невозможно создать квантовые точки такого размера, то, может быть, это удастся сделать с помощью квантовых нитей или других подобных структур. Об этом стоит всерьёз задуматься. Возможно, с помощью таких батарей не получится вырабатывать электроэнергию в промышленный масштабах, но они были бы весьма полезны в качестве устройства подзарядки или даже прямого источника питания ноутбуков, мобильных телефонов и других устройств небольшой мощности, а также космических аппаратов. Преимущество такой батареи в том, что её не нужно ориентировать на Солнце.

Добавляю некоторую оценку:

Плотность энергии реликтового излучения  $\rho = 9 \cdot 10^{-13}$  Дж/м $^3$ . Интенсивность «в одном направлении» примерно равна  $I \approx c \rho = 2,7 \cdot 10^{-4}$  Вт/м $^2$ .

То есть, однослойная «реликтовая» батарея площадью 1 м $^2$  с КПД 50 % будет иметь мощность  $2,7\cdot 10^{-4}$  Вт (т.к. она поглощает излучение их «двух направлений»). Не густо, конечно, но идея интересная. Возможно, пригодится в космических аппаратах.

# Квантовый светофор (2008, физика)

### Авторское решение

1. Гипотетически, кремниевые квантовые точки можно использовать для создания источников красного, желтого и зеленого цвета. При изменении размеров частиц в диапазоне от 2 до 3 нм центральная длина волны спектра фото- (или электро-)люминесценции кремниевых квантовых точек изменяется от зеленого (порядка 530 нм) до красного (порядка 650 нм) цвета.

Первый уровень сложности. При ответе необходимо продемонстрировать представление о значениях длин волн соответствующего цвета, правильно оценить порядок размеров квантовых точек для каждого из цветов.

Второй уровень. Продемонстрировано знание основ квантовой теории, модели потенциального ящика, при описании способа возбуждения показано знание методик фото- и электролюминесценции, дано понятие о необходимой дисперсии размеров квантовых точек.

Третий уровень сложности. Использован метод эффективной массы для сферических наночастиц, дана оценка роли электрон-фононного взаимодействия в ширине спектра люминесценции кремниевых квантовых точек.

2. Энергии фотонов люминесценция кремниевой ой кв.точки могут быть определены в приближении эффективной массы. Для бесконечно больших потенциальных барьеров в пренебрежении экситонными эффектами и электронфононным взаимодействием имеем для ширины запрещенной зоны кв.точки:

$$\mathbb{E}_{g} = \mathbb{E}_{g0} + \Delta \mathbb{E}_{1,0} = \mathbb{E}_{g0} + \frac{2\hbar^{2}\pi^{2}}{m_{\pi}d^{2}},$$

где d – диаметр ,  $E_{g0}$  = 1.12 эВ,  $m_r$  = 0.3 $m_o$ .

Тогда длины волн свечения точек  $d_1=2.05\,$  нм ,  $d_2=2.3\,$  нм,  $d_3=2.55\,$  нм соответствуют

$$\lambda_{1,2,3} = \frac{1.24}{\mathbb{E}_g (eV)} = 532,595 \text{ и } 652 \text{ нм}$$
, соответственно.

С учетом конечности потенциального барьера

$$\mathbb{E}_g - \mathbb{E}_{g0} \cong d^{-1.6} ,$$

Кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой (экситонные эффекты уменьшают энергию фотонов люминесценции на 100-200 мэВ), а также процессов поглощения-испускания фононов (электрон-фононное взаимодействие уменьшает

энергию фотонов на энергию фононов 50-100 мэВ) требуемые размеры уменьшаются до  $d_1 >> 1$  нм ,  $d_2 >> 1.5$  нм,  $d_3 >> 2$  нм.

Такие кв.точки проще всего возбуждать светов (фотолюминесценция), но можно и электрическим током (электролюминесценция).

# Макеева Екатерина Анатольевна

- 1. К потенциальному материалу для создания дорожного светофора может быть предъявлен ряд требований.
  - 1) Возможность получать материал с четко дифференцированными и заранее заданными свойствами. В случае квантовых точек длина волны излучательной рекомбинации определяется шириной запрещенной зоны материала, которая, в свою очередь, зависит от их размера, чем можно управлять в ходе синтеза. Таким образом, чтобы ответить на вопрос о возможности создания светофора, необходимо оценить, каким размерам квантовых точек соответствуют требуемые длины волн. Подробный расчет будет проведен далее.
  - 2) Материал должен иметь, по возможности, высокую эффективность люминесценции, то есть долю пар электрон-дырка, участвующих в излучательной рекомбинации, от всех пар, образовавшихся при фотовозбуждении. Данный вопрос для кремния неоднозначен, в тоже время существуют методы, спобствующие улучшению данного параметра.

Длина волны испускаемого кванта определяется шириной запрещенной зоны в материале:  $E_g = \frac{hc}{\lambda}$ ;  $\lambda(\mu_M) = \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g(9B)}$ .

Зависимость  $E_g$  от размера сферических частиц описывается в рамках метода эффективных масс:

$$E_g = E_{g0} + \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot \mu \cdot r^2},$$

где  $E_{g0}$  — ширина запрещенной зоны объемного полупроводника, r — радиус сферической частицы,  $\hbar=1{,}0545*10^{-34}$  — постоянная Планка с чертой,  $\mu$  — приведенная масса экситона:  $\mu=m_e*m_p/(m_e+m_p)$  (= 0,3  $m_e$  для кремния),  $m_e=9{,}1*10^{-31}$  кг,  $E_{g0}=1{,}12$  эВ.

Подставляя известные величины, упростим выражение для нахождения ширины запрещенной зоны:  $E_g=1,12+\frac{1,26}{r\left(\mu_M\right)^2}$  .

Чтобы оценить размеры частиц, рассмотрим следующие «рабочие» длины волн будущего светофора:

Красный – 690 нм  $\Rightarrow$  r = 1,36 нм, d = 2,72 нм.

Желтый – 590 нм  $\Rightarrow$  r = 1,13 нм, d = 2,26 нм.

Зеленый – 530 нм  $\implies$  r = 1,02 нм, d = 2,02 нм.

Таким образом, теоретически, создание подобного светофора возможно.

Если рассматривать в качестве материала не кристаллический кремний, а аморфный (квантовые точки Si в объеме  $Si_3N_4$ ), получим:

$$E_g = 1,56 + \frac{1,26}{r(\mu M)^2}$$

Красный – 690 нм  $\Rightarrow$  r = 2,31 нм, d = 4,62 нм.

Желтый – 590 нм  $\Rightarrow$  r = 1,53 нм, d = 3,06 нм.

Зеленый – 530 нм  $\implies$  r = 1,27 нм, d = 2,54 нм.

Таким образом, взяв материал с большей шириной запрещенной зоны, можно с большей точностью моделировать свойства материала.

2. При нормальных условиях в ширину спектра основной вклад вносит дисперсия по размерам.

Уширение за счет экситон-фононного взаимодействия обусловлено рассеянием экситонов на фононах и аналогично уширению атомных линий газа за счет столкновений. Вклад, вносимый данным взаимодействием, зависит от температуры примерно также, как ширина максвелловского распределения  $1,9\ kT$ .

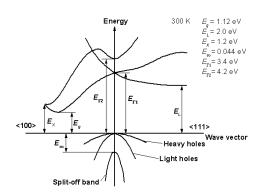
Энергия поглощенного фотона, способного вызвать образование электрондырочной пары, должна быть больше ширины запрещенной зоны  $hv > E_g$  или  $\lambda_{6036} < \lambda_{700M}$ .

Лазеры: He-Cd (325 нм), Ar (488 нм), титан-сапфировый лазер (390 нм) – являются эффективными источниками фотонов для возбуждения люминесценции в кремниевых квантовых точках, но применимы только в лаборатории. Поскольку техническое решение (светофор) должно быть максимально удобным и компактным, источник возбуждения должен также удовлетворять данным требованиям.

Наиболее удобным могло бы стать электровозбуждение люминесценции, но эффективность данной люминесценции для кремния очень мала.

### Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. Светодиоды (LED) на квантовых точках являются в настоящее время бурно развивающимся направлением. При конструировании такого устройства нужно подвести электроды к слою, содержащему квантовые точки, обеспечить эффективное инжектирование носителей заряда (обеих целей можно достичь, диспергировав квантовые точки в тонком слое более широкозонного массивного полупроводника) и условия для их излучательной рекомбинации в наночастицах.



Электронная структура кристаллического Si

В массивном кристаллическом кремнии прямые электронные переходы между зонами отсутствуют, вследствие чего излучательная рекомбинация экситонов имеет невысокую вероятность. Тем не менее, кремниевые наночастицы за счет эффектов квантового ограничения (quantumconfinement) позволяют преодолеть этот недостаток, и за последние 10 лет появилось достаточно много работ по этой тематике.

Для создания дорожного светофора на основе QD-LED нам понадобятся квантовые точки с шириной запрещенной зоны, соответствующей 670 нм (красный), 590 нм (желтый) и 550 нм (зеленый). Можно, конечно, «схитрить»: формировать желтый цвет как смесь зеленого и красного, но пока попробуем пройти весь путь честно ©. Приведенным длинам волн соответствует ширина запрещенной зоны 1.85 эВ (красный), 2.10 эВ (желтый), 2.25 эВ (зеленый).

Рассчитаем на основании метода эффективной массы для сферической потенциальной ямы размеры наночастиц кремния. Для массивного образца кремния примем  $E_o=1.12$  эB ;  $m_e^*=0.26\,m_0$  ;  $m_h^*=0.36\,m_0$  .

$$E_{Si} = 1.12 + \frac{h^2}{8 e m_0 r_{Si}^2} \left( \frac{1}{0.26} + \frac{1}{0.36} \right) = 1.12 + \frac{2.49 \cdot 10^{-18}}{r_{Si}^2}$$
$$r_{Si} = \sqrt{\frac{2.49 \cdot 10^{-18}}{E^* - 1.12}}$$

Если же учесть в методе эффективной массы понижение энергии за счет кулоновского притяжения электрон-дырка (приняв, что  $\varepsilon_{Si} = 11.7$ ):

$$E_{Si} = 1.12 + \frac{h^2}{8 e m_0 r_{Si}^2} \left( \frac{1}{0.26} + \frac{1}{0.36} \right) - \frac{1.8 e}{4 \pi \varepsilon \varepsilon_0 r} = 1.12 + \frac{2.49 \cdot 10^{-18}}{r_{Si}^2} - \frac{2.22 \cdot 10^{-10}}{r_{Si}} ,$$

получим еще меньшие размеры наночастиц:  $r_{\!\scriptscriptstyle sp}=1.7\,{}_{\!\scriptscriptstyle HM}$  ;  $r_{\!\scriptscriptstyle sc}=1.5\,{}_{\!\scriptscriptstyle HM}$  ;  $r_{\!\scriptscriptstyle s}=1.4\,{}_{\!\scriptscriptstyle HM}$  .

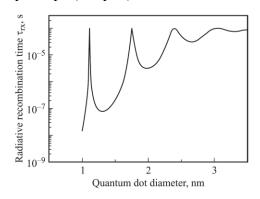
Различие между наночастицами всего в несколько атомарных слоев. Пожалуй, трудно реализуемая задача. Возможно, стоит использовать наночастицы аморфного кремния ( $E_g^{bulk} = 1.5 - 1.6 \, 9B$ )? Найти в литературе эффективные массы дырок и электронов для аморфного кремния не удалось, зато нашлась экспериментальная эмпирическая зависимость для ширины запрещенной зоны наночастиц аморфного кремния в матрице нитрида кремния (в работе как раз конструировали светодиод) в нужном диапазоне  $E^*$  (от 2 до 2.8):

$$E^* = 1.56 + \frac{0.6}{r^2}$$

2. Основной вклад в уширение линий в спектре испускания ансамблей квантовых точек вносит их негомогенное распределение по размерам, а для относительно гомогенных систем по размеру и форме наночастиц размером менее 4 нм — проявление эффекта квантово-мезоскопических флуктуаций, когда наличие даже одного точечного дефекта или инородного атома на поверхности квантовой точки или в ее близком окружении сильно сказывается на энергии экситонного перехода. Если рассмотреть единичную наночастицу, основываясь на аналогии квантовая точка-«искусственный атом» можно предположить линейчатость ее спектра («почти линейчатость»,  $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$  никто не отменял ©), так как ее энергетические уровни дискретны и отсутствуют колебательно-вращательный вклад (наивное представление, позже рассмотрим, почему же это не так).

В последние годы появилось большое количество работ по изучению оптических свойств единичных квантовых точек. Этот подход позволяет устранить проблемы усреднения по ансамблю и изучить квантовые причины уширения линий в спектрах испускания.

Влияние времени жизни возбужденных состояний на гомогенной уширение спектра испускания квантовых точек хоть и сложно поддается оценке, но к счастью, является очень малой величиной. Характеристическое время жизни экситона в кремниевых квантовых точках размером менее 4 нм является немонотонной функцией размера (см. рис).



Данный график представляет собой теоретический расчет  $\tau^*$  для кремниевых квантовых точек в матрице  $SiO_2$  в предположении существования двух основных каналов излучательной рекомбинации в кремниевой QD: 1) обычного канала излучательной рекомбинации экситонов с участием фононов с характеристическим временем  $\tau_i^* \approx 10^{-4} c$  и 2) нуль-фононого (псевдопрямого) канала излучательной рекомбинации с характеристическим временем  $\tau_d^* = 1/W_0$ , где  $W_0$  – полная вероятность спонтанной излучательной рекомбинации экситонов.  $1/\tau_{rx} = 1/\tau_i^* + 1/\tau_d^*$ . Стоит отметить, что полученные таким образом характерные времена жизни экситонов являются завышенными для реальных частиц, так как существует еще канал безызлучательной релаксации на примесных центрах и дефектах поверхности. Более корректные оценки дают минимальное время жизни порядка наносекунд.

Оценочные величины естественной ширины линии дают максимальные величины порядка  $\Gamma = \frac{2\hbar}{10^{-9}} \approx 2 \cdot 10^{-25} \, \text{Джс} \, (1 \, \text{мкэВ})$ . Действительно мало. Естественную ширину линии имеют спектры испускания квантовых точек при очень низких температурах, когда влиянием фононов можно пренебречь. Но это не наш случай, тем не менее, этот вклад в уширение линий всегда присутствует.

В процессе поглощения фотона (фотолюминесценция) или инжекции носителей (электролюминесценция) электроны и дырки оказываются в возбужденном состоянии. Существует теоретические предпосылки утверждать, что процесс безызлучательной релаксации носителей заряда затруднен, так как разница между

подуровнями внутри «валентной зоны» и «зоны проводимости» составляет порядка сотен мэВ, в то время как энергия LO-фононов в квантовой точке составляет порядка единиц-десятков мэВ. Таким образом, релаксация «горячих» электронов с участием фононов должна приводить к одновременному испусканию нескольких фононов. Такой процесс имеет очень малую вероятность. Неэффективной является и релаксация электронов с участием акустических фононов низкой энергии. Эффект получил название «phonon-bottleneck», согласно этому рассмотрению время жизни возбужденных состояний экситона в квантовой точке должно быть достаточно велико, оценочно на уровне наносекунд, что сравнимо с излучательным временем жизни таких состояний. Экспериментальные же исследования в данной области (особенно для малых частиц) показали, что у системы есть «потайные ходы» эффективной быстрой релаксации электронов до края «зоны проводимости» с характерными временами порядка пикосекунд. Основными кандидатами на объяснение такой быстрой скорости релаксации считают Оже-взаимодействие между электроном и дыркой, в результате которого происходит перераспределение энергии между ними, или элекрон-фононное взаимодействие. Таким образом, при рассмотрении люминесцентных свойств квантовых точек можно считать, что все экситоны находятся в основном состоянии.

Рассмотрим тонкое расщепление основного экситонного состояния. Гамильтониан обменного взаимодействия электрона И дырки зависит OT симметрии потенциальной ямы. В случае симметричного потенциала основное экситонное состояние (оптически активное, "bright") дважды вырождено по спину. Но при нарушении этой симметрии вследствие, например, несимметричной формы частиц вырождение по спину снимается, приводя к расщеплению на два подуровня. Более того, конкретно для кремниевых наночастиц показано, что оптически неактивные ("dark") экситонные состояния также могут вносить вклад в формирование спектра испускания. Оценить вклад тонкого расщепления в уширение линий испускания квантовых точек не представляется возможным, так как это потребует конкретных квантово-механических расчетов.

И, наконец, самый важный компонент уширения линий единичных квантовых точек: экситон-фононное взаимодействие. Взаимодействие экситона с LO-фононами приводит к появлению линейчатого спектра (в общем случае довольно сложного), с LA-фононами — к уширению имеющихся линий спектра. Оценка уширения спектра испускания квантовой точки за счет экситон-фононного взаимодействия дает величины порядка десятков мэВ.

Итого, получаем, что ширина спектра отдельной квантовой точки составляет порядка десятков мэВ. Но для оценки среднего по ансамблю и максимально возможной дисперсии точек по размеру мы примем, что спектр единичной точки линейчатый (так как действительно, вклад неоднородности размера точек может на порядки превышать вклад всех других возможных механизмов уширения).

Также примем, что распределение по размерам подчиняется гауссовому закону. «Я не знаю, что значит «сыр», но на Земле мыши ставили на вас опыты». 
В смысле, я не знаю, как работает человеческий энергодисперсионный детектор, но будем считать пики разрешенными в том случае, если их крылья пересекаются на полувысоте. Дополнительно вычтем из расстояния между пиками величину в 20 мэВ для грубого учета уширения за счет электрон-фононного взаимодействия.

Используя уже использованное нами выражение  $h^2$  ( 1 , 1 ) 1.8e

 $E_{Si}=1.12+rac{h^2}{8\,em_0r_{Si}^2}igg(rac{1}{0.26}+rac{1}{0.36}igg)-rac{1.8\,e}{4\piarepsilonarepsilon_0r}\,,$  получим, что ширина на полувысоте пика красных точек составляет 0.26 нм, желтых -0.09 нм, зеленых -0.07 нм. В

пика красных точек составляет 0.26 нм, желтых – 0.09 нм, зеленых – 0.07 нм. В случае красных точек разброс составляет 1 атомарный слой, а вот либо желтые, либо зеленые точки должны быть почти идеально гомогенными по размеру. Или можно взять и красные, и зеленые точки с разбросом в один атомарный слой, а желтый сделать из их смеси, как и предлагалось в начале задачи.

Вопрос о возбуждении люминесценции. Насколько я понимаю, ставить в светофор УФ-лампу для фото-возбуждения люминесценции квантовых точек никто не будет, как и ЭЛТ или полевой эмиттер для катодолюминсценции. Остается один, самый очевидный вариант — электролюминсценция (в конечном итоге, светофор работает на электричестве все-таки). Как уже было сказано, необходимо диспергировть наши квантовые точки в тонком слое более широкозонного полупроводнике (например, нитрида кремния) и подвести к такому композиту контакты.

#### Харламова Марианна Вячеславовна

1. Да можно, для этого надо синтезировать квантовые точки с такими размерами, чтобы ширина запрещенной зоны соответствовала энергии зеленого света

$$\lambda = 560 \text{ нм}, \ E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot \text{c} \cdot 3 \cdot 10^8 \, \text{м/c}}{5.6 \cdot 10^{-7} \, \text{м}} = 3.54 \cdot 10^{-19} \, \text{Дж} = 2.213 B$$

Желтого цвета

$$\lambda = 600$$
 нм,  $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot \text{c} \cdot 3 \cdot 10^8 \, \text{м/c}}{6 \cdot 10^{-7} \, \text{м}} = 3.3 \cdot 10^{-19} \, \text{Дж} = 2.069 B$ 

И красного цветов

$$\lambda = 650 \text{ HM}, \ E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot \text{c} \cdot 3 \cdot 10^8 \, \text{m/c}}{6.5 \cdot 10^{-7} \, \text{m}} = 3.0 \cdot 10^{-19} \, \text{Дж} = 1.9 \, \text{l} \Rightarrow B$$

Теперь рассчитаем размер частиц, для этого воспользуемся зависимостью  $E_g$  от радиуса частицы:

Формула для расчета ширины запрещенной зоны:

$$E=E_{g}+rac{\hbar^{2}\pi^{2}}{2\mu {
m a}^{2}}-1,8rac{e^{2}}{ka}$$
 , где  $E_{g}-$  ширина запрещенной зоны объемного материала,  $\mu$ 

- приведенная масса электрона и дырки, k — диэлектрическая проницаемость Si, a — радиус наночастиц.

$$E_g = 1.12 э В$$

$$k = 11.7$$

$$\mu = 1/((1/0.3 \text{m}_e) + (1/0.3 \text{m}_e)) = 0.3 \text{m}_e/2$$

Для расчета было использовано следующее приближение:

Размер нанокристалла много меньше эффективного Боровского радиуса ( $a << a_B$ ). В этом случае движение электрона и дырки квантовано, а их поведение может быть описано как поведение невзаимодействующих частиц в потенциальной яме.

$$E(a) := 1.12 - (1.8) \cdot \frac{\left(1.60210^{-19}\right)^2}{11.7 \cdot a \cdot 1.60210^{-19}} + \frac{\left[\left(\frac{6.6260710^{-34}}{2 \cdot \pi}\right)^2\right] \cdot \pi^2}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.39.10910^{-31}} + \frac{1}{0.39.10910^{-31}}\right)} (a)^2 \cdot 1.60210^{-19}}$$

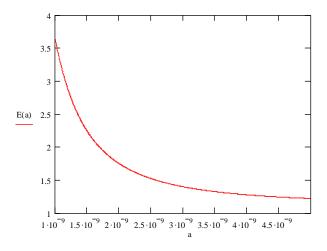
Зависимость ширины запрещенной зоны от размера частиц

Для Зеленого Сигнала требуются частицы 1.5 нм

Для Желтого Сигнала – 1.6 нм

Для Красного сигнала – 1.8 нм

Такие частицы синтезировать можно, однако для их разделения необходимо проводить размерно-селективное осаждение (т. к. нужны практически монодисперсные частицы).



2. Оценим ширину спектра свечения (в приближении, что наши частицы являются монодисперсными), тогда ширина лини свечения определяется лишь принципом неопределенности. Пусть в возбужденном состоянии частица живет в течение 1 нс, тогда уширения связанное с принципом неопределенности будет равно:

$$\Delta E = \frac{h}{\tau_{\text{pos}6}} = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \,\text{Дж} \cdot \text{c}}{10^{-9} \,\text{cek}} = 6.62 \cdot 10^{-25} \,\text{Дж} = 4.1 \cdot 10^{-6} \,\text{э}B$$

Теперь рассмотрим случай, когда отклонение от среднего значения равно параметру решетки (Для кремния 0.54 нм).

Построим график зависимости длины волны люминесценции (происходит при рекомбинации e в валентную зону) от размера частицы:

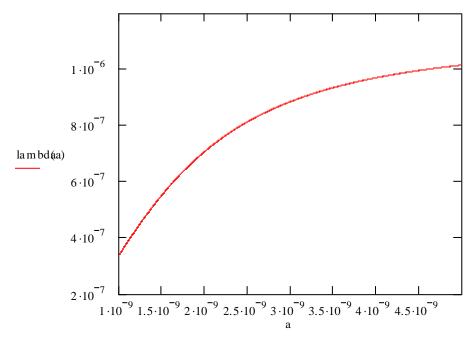


График зависимости длины волны люминесценции (lambda(a) в м) от размера частиц (м)

$$lambda(a) := \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{8}}{1.121.602 \times 10^{-19} - (1.8) \cdot \frac{\left(1.60210^{-19}\right)^{2}}{11.7a} + \frac{\left[\left(\frac{6.6260710^{-34}}{2 \cdot \pi}\right)^{2}\right] \cdot \pi^{2}}{2 \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{0.39.10910^{-31}} + \frac{1}{0.39.10910^{-31}}\right) \cdot (a)^{2}}}$$

Для зеленого света при размере частиц  $1.5\pm0.5$  нм полоса свечения будет 340-730 нм

Для желтого света при размере  $1.6\pm0.5$  нм -390-740 нм

Для красного света при размере  $1.8\pm0.5$  нм -480-780 нм

То есть в таких условиях цвета светофора станут неразрешимы для глаза. Таким образом, для использования в светофоре дисперсия должна быть меньше, чем 1 параметр ячейки и равняться  $\sim 0.1$  нм (рассчитана для того, чтобы было возможно разрешить желтую и зеленую линии).

В результате рекомбинации экситона в спектре свечения наночастиц может появиться дополнительный пик соответствующий излучательной рекомбинации экситона (этот пик будет смещен в сторону больших длин волн, по сравнению с пиком, соответствующим рекомбинации через запрещенную зону). В результате ширина линии в спектре будет увеличиваться.

Наличие электрон фононного взаимодействия наоборот, сужает спектр, т.к. прежде чем рекомбинировать электрон рассевается на фононах, и понижает свою энергию до уровня потолка зоны проводимости, а затем рекомбинирует.

Способы возбуждения наночастиц Si:

- фотолюминесценция (возбуждение светом с энергией квантов больше, чем ширина запрещенной зоны)
- катодолюминесценция (возбуждение пучком энергетических электронов)

# Ромашка Михаил Юрьевич

 Кремниевые квантовые точки, конечно, можно использовать для создания дорожного светофора. Но, предупреждаю сразу – стоить такой светофор будет недёшево. ☺

Для создания такого светофора нужно решить несколько технических задач:

- а) для стабильной работы нужно подводить энергию к квантовым точкам;
- б) нужно переключать цвета светофора (вовремя гасить свечение одних точек и возбуждать свечение других);

- в) нужно создать достаточную интенсивность (мощность) излучения;
- г) излучение каждого цвета должно иметь достаточно узкий спектр (если, конечно, не использовать цветовые фильтры).

Начнём с подбора размеров квантовых точек. Замечательным свойством этих точек является то, что их спектр излучения зависит от их размера. Регулируя размер, можно легко регулировать основную частоту излучения фотонов.

Расстояние между соседними уровнями энергии электрона в квантовой точке можно оценить из принципа неопределённостей Гейзенберга. Имеем:

 $\Delta x \Delta p \approx \hbar$ , вставим в эту формулу размер точки и разность импульсов на двух соседних уровнях:

$$d \cdot p \approx \hbar, \ d^2 \cdot p^2 \approx \hbar^2, \ d^2 \cdot \frac{p^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2m},$$

откуда разность энергии соседних уровней равна

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2md^2} \quad (1)$$

где d — характерный размер точки, m — эффективная масса электрона. Отсюда, учитывая, что  $E = hv = hc/\lambda$ , имеем выражение для длины волны излучения точки:

$$\lambda = \frac{2mcd^2}{h} \quad (2)$$

Выражая отсюда d, получим формулу для вычисления размеров (диаметров) точек:

$$d = \sqrt{\frac{h\lambda}{2mc}} \qquad (3)$$

Подставляя в неё эффективную массу электрона для кремниевых точек  $m=0,3m_e$  и длины волн зелёного света  $\lambda_3=540$  нм, жёлтого  $\lambda_{\infty}=590$  нм и красного  $\lambda_{\kappa}=650$  нм, получим:

 $d_{\kappa} = 1,62$  нм (для красного),

 $d_{\infty} = 1,54$  нм (для жёлтого),

 $d_3 = 1,47$  нм (для зелёного).

2. Оценим ширину спектра свечения квантовых точек. Запишем соотношение неопределённостей в виде  $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ ,  $\hbar \Delta \omega \Delta t \approx \hbar$ , откуда

$$\Delta v \approx \frac{1}{\tau}$$
,

где  $\tau$  — среднее время жизни электрона на одном из возбуждённых (неосновных) уровней. Оценим  $\tau$  как некоторое эффективное «время свободного пробега» атома Si в квантовой точке. Тогда  $\tau \approx a_o/v$ , где  $a_o$  — боровский радиус, v — средняя

скорость. Если бы распределение атомов по скоростям было максвелловским, то было бы  $\upsilon=\sqrt{\frac{8kT}{\pi M}}$ , где M — масса атома, k — постоянная Больцмана, T — температура в кельвинах. С другой стороны, средняя квадратичная скорость атомов равна  $\upsilon_{\text{\tiny CNB}}=\sqrt{\frac{3kT}{M}}$ . Возьмём для оценки  $\upsilon=\sqrt{\frac{2kT}{M}}$ . Имеем:  $\Delta \nu=\frac{1}{a_0}\sqrt{\frac{2kT}{M}}$ ,  $\frac{c}{\lambda_1}-\frac{c}{\lambda_2}\approx\frac{c\Delta\lambda}{\lambda^2}=\frac{1}{a_0}\sqrt{\frac{2kT}{M}}$ , откуда получаем формулу для расчёта ширины линии (в шкале длин волн):

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{a_0 c} \sqrt{\frac{2kT}{M}}$$
 (4)

Вычисления дают:

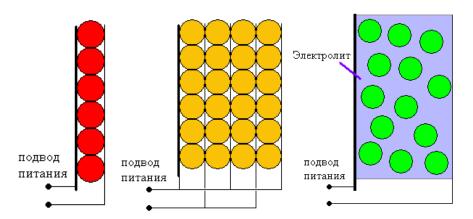
Для красного  $\Delta\lambda_{\kappa}\approx 12$  нм, для жёлтого  $\Delta\lambda_{\infty}\approx 10$  нм, для зелёного  $\Delta\lambda_{\scriptscriptstyle 3}\approx 10$  нм.

Теперь вычислим максимально допустимую дисперсию размеров квантовых точек, при которой цвета светофора разрешаются. Из соотношений длин волн цветов светофора и ширины спектров видно, что допустимая дисперсия длины волны для жёлтого и зелёного равна  $D\lambda_{\infty}\approx D\lambda_{3}\approx 20$  нм, для красного  $D\lambda_{\kappa}\approx 30$  нм. Установим соответствие между дисперсией длины волны и дисперсией размера точки через

формулу (2): 
$$D\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2mc(d_2^2 - d_1^2)}{h} \approx \frac{4mcd(d_2 - d_1)}{h} = \frac{4mcd}{h}Dd$$
 , откуда 
$$Dd = \frac{h}{4mcd}D\lambda \qquad (5)$$

Вычисления дают:

Для красного  $Dd_{\kappa} \approx 0,04$  нм, для жёлтого  $Dd_{\infty} \approx 0,03$  нм, для зелёного  $Dd_{3} \approx 0,03$  нм. Возбуждение свечения и интенсивность. Самым естественным способом возбуждения свечения квантовых точек представляется либо подвод к ним тока, либо освещение их светом с длиной волны, кратной длине волны их излучения. Кремний сам по себе является изолятором, но если в него ввести примесь (например, In или As), он станет полупроводником. Тогда, подав на кремниевые точки напряжение, можно будет сообщить им энергию и возбудить свечение. Подать напряжение можно несколькими способами, показанными на рисунках.



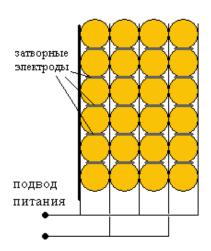
В этих конструкциях используются прозрачные для света тонкие электроды; в конструкции с электролитом это не обязательно (электроды можно установить по бокам от «фонаря» светофора).

На среднем рисунке использовано несколько плотноупакованных слоёв квантовых точек для создания большей интенсивности.

Для возбуждения свечения можно также просто расположить за слоем квантовых точек достаточно монохроматический источник света с соответствующей длиной волны или фотовспышку со сплошным спектром, или более высокоэнергичные кванты (например, ультрафиолет), которые будут «забрасывать» электроны сразу на много уровней вверх.

Отметим также, что, помимо кремниевых точек, можно использовать другие точки из более прозрачных материалов (например, CdTe, CdSe, ZnSe, ZnS).

Как переключать цвета светофора? Можно подавать на электроды короткие электрические импульсы, чтобы точки светились нужное время, а потом гасли сами, и зажигался другой свет. Можно сделать свечение постоянным, но при этом сделать экраны с управляемой светопропускной способностью (жидкокристаллические; гулять — так гулять ©). А можно ещё использовать явление кулоновской блокады. Для этого нужно расположить затворные электроды, например, перпендикулярно плоскости рисунка (см. следующий рисунок).



При определённом потенциале затворных электродов проводимость точек резко падает. Таким образом можно добиться быстрого гашения точек.

Роль экситонных эффектов. Экситон состоит из электрона и дырки. Пару «электрон-дырка» можно считать связанной в экситон в случае, когда энергия взаимодействия электрона и дырки имеет тот же порядок, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия двух экситонов мала по сравнению с энергией каждого из них. Оценим радиус экситона R (расстояние между электроном и дыркой), при котором это имеет место.

$$E_{
m int} = k rac{e^2}{R} pprox rac{\hbar^2}{2md^2} = E_{
m kin} ~~(k~-$$
электрическая постоянная,  $e~-$  заряд электрона), откуда

$$R = \frac{2md^2ke^2}{\hbar^2} \approx 30 \text{ HM}.$$

То есть, для существования экситона необходимо туннелирование электрона между 20-ю квантовыми точками (через 20 промежутков между ними). Вероятность такого события ничтожно мала, поэтому экситонными эффектами можно пренебречь.

Роль электрон-фононного взаимодействия. Фононы — кванты колебаний кристаллической решётки. Оценим энергию фонона в квантовой точке. Рассмотрим один выделенный электрон (масса m) и одну выделенную пару атомов кремния (общая масса M). Пусть в некоторый момент эти два объекта взаимодействуют, а действие других объектов на них скомпенсировано. В системе центра масс (которую можно считать связанной с атомами в силу их большого превосходства в массе) импульсы объектов равны:  $p_1 = p_2$ . Кинетическая энергия выражается через

импульс:  $E=rac{p^2}{2m}$  . Отсюда следует:  $2mE \approx 2ME_{ph}$  . Отсюда энергия фонона  $E_{ph}$  оценочно равна

$$E_{ph} = \frac{m}{M}E = \frac{m}{M}\frac{\hbar^2}{2md^2} = \frac{\hbar^2}{2Md^2}$$
 (6)

Переводя энергию фонона в изменение длины волны излученного точкой фотона, имеем:

$$\Delta \lambda pprox rac{\lambda^2 h}{2Mcd^2} pprox 0,002 \ \mathrm{HM},$$

т.е. этот эффект тоже ничтожно мал.

# Туннельный эффект (2008, физика)

# Авторское решение (асп. И.О.Глебов)

1. Рассчитаем вероятность переноса (1 эВ =  $1.6 \times 10 - 19$  Дж,  $m(e) = 9.1 \times 10 - 31$  кг).

$$p = \exp\left(-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) = \exp\left(-\frac{2\cdot10^{-10}}{1.05\cdot10^{-34}}\sqrt{2\cdot9.1\cdot10^{-31}\cdot1.6\cdot10^{-19}}\right) = \exp\left(-1.02\right) \approx 0.36 = 36\%$$

Рассчитаем разность энергий, для которой вероятность туннелирования равна 1 %

$$U - E = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar \ln p}{2l}\right)^2$$

$$U - E = \frac{1}{2 \cdot 9 \cdot 1 \cdot 10^{-31}} \left(\frac{1.05 \cdot 10^{-34} \ln 0.01}{2 \cdot 10^{-9}}\right)^2 = 3.2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0, 2 \text{ эВ}$$

Выразим эту энергию из расчета на 1 моль

$$\left(U-E\right)N_A=3.2\cdot 10^{-20}\cdot 6.02\cdot 10^{23}=1.93\cdot 10^4$$
 Дж/моль = 19.3 кДж/моль

Ответ: 36%; 0.2 эВ = 19.3 кДж/моль.

2. Если проанализировать данные приведенные в таблице, то можно заметить, что при переходе от 273 К к 200 К скорость реакции падает почти на 3 порядка, а при переходе от 200 К к 78 К всего на одну четверть. Из этого можно сделать вывод, что активационная часть затухает быстро, и при 78 К практически равна 0:

$$k(T_1) = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT_1}\right) + pA \approx pA$$

Зная величину туннельной составляющей в скорости реакции, можем найти активационную:

$$k(T) - k(T_1) \approx A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Тогда энергия активации будет равна:

$$E_A = \frac{RT_2T_3}{T_2 - T_3} \ln \left( \frac{k(T_2) - k(T_1)}{k(T_3) - k(T_1)} \right)$$

 $E_A$ =46.1кДж/моль

Найдем вероятность туннелирования:

$$A = (k(T_3) - k(T_1)) \exp\left(\frac{E_A}{RT_3}\right) \approx k(T_3) \exp\left(\frac{E_A}{RT_3}\right) = 4.5 \cdot 10^9$$

$$p = \frac{k(T_1)}{4} = 1.0 \cdot 10^{-12}$$

Ответ:  $1.0 \times 10^{-12}$ .

3. Для резонансного случая вероятность переноса будет равна произведению вероятностей переноса через два отдельных барьера, то есть можно говорить, что происходит туннелирование через барьер, ширина которого равна суммарной ширине двух барьеров:  $l_1 + l_3 = 1$  нм.

$$\begin{split} p &= p_1 p_2 = \exp\left(-\frac{2l_1}{\hbar} \sqrt{2m\left(U - E\right)}\right) \exp\left(-\frac{2l_3}{\hbar} \sqrt{2m\left(U - E\right)}\right) = \exp\left(-\frac{2\left(l_1 + l_3\right)}{\hbar} \sqrt{2m\left(U - E\right)}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-9}}{1.05 \cdot 10^{-34}} \sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \cdot 0.5 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}\right) = \exp\left(-7.27\right) \approx 7.0 \cdot 10^{-4} = 0.07\% \end{split}$$

Для случая нерезонансного туннелирования толщина общего барьера будет больше в три раза:  $l = l_1 + l_2 + l_3 = 3$  нм, поэтому предыдущая вероятность возводится в куб:

$$p = \exp\left(-\frac{2(l_1 + l_2 + l_3)}{\hbar}\sqrt{2m(U - E)}\right) = \left[\exp\left(-\frac{2(l_1 + l_3)}{\hbar}\sqrt{2m(U - E)}\right)\right]^3 = 3.4 \cdot 10^{-10}$$

Вероятность нерезонансного туннелирования практически равна 0.

Otbet: 0.07%;  $3.4 \times 10^{-10}$ 

# Макеева Екатерина Анатольевна

$$p = \exp \left( -\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)} \right)$$

$$l = 0.1 \text{ HM} = 10^{-10} \text{ M},$$

$$U - E = 1$$
 эВ =  $q$  Дж = 1,602\*10<sup>-19</sup> Дж (на один электрон)

Воспользуемся справочными данными:

$$m_e = 9,1*10^{-31}$$
 кг

$$\hbar = 1,0545*10^{-34}$$
 Дж\*с

Подставляя данные в формулу, получаем: p = 0.235 = 23.5 %

$$p = 1\% = 0.01, l = 1 \text{ HM} = 10^{-9} \text{M},$$

$$U - E = \left(-\hbar * \ln p/2l\right)^2 / 2m$$

$$U-E=3.2*10^{-20}$$
Дж = 0,2 эВ = 19,5 кДж/моль

$$k(T) \approx A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + Ap$$
,

Для решения поставленной задачи воспользуемся численными методами.

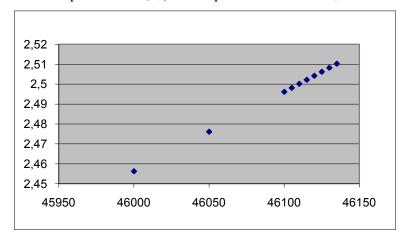
Выражаем множитель A из уравнений для первых двух температур:

$$A = \frac{k(T_1) - k(T_2)}{\exp(-\frac{E_a}{R \cdot T_1}) - \exp(-\frac{E_a}{R \cdot T_2})}$$

Подставляем полученное выражение в уравнение для  $T_3 = 273 \, \mathrm{K}$  (слагаемым Ap в данном случае можно пренебречь, поскольку при 273 K оно много меньше, чем экспонента)

$$k(T_3) = \frac{k(T_1) - k(T_2)}{\exp(-\frac{E_a}{R \cdot T_1}) - \exp(-\frac{E_a}{R \cdot T_2})} \cdot \exp(-\frac{E_a}{R \cdot T_3})$$

Данное уравнение может быть решено только численно. Строим график в программе Excel в координатах  $k(T_3)$  от энергии активации  $E_a$ :



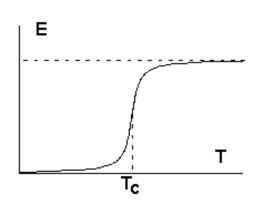
Фрагмент численных данных моделирования:

$$E_a$$
  $k(273)$   
46105 2,498138  
46110 2,500149  
46115 2,502161

Таким образом,  $E_a = 46,11$  кДж/моль (функция монотонна, поэтому имеет только одно решение).

Подставляя полученное значение в уравнение для A и в исходное уравнение, находим:

$$A = 1,679*10^9$$
$$p = 2,68*10^{-12}$$



Однако данный метод дает лишь приближенные значения, потому что, строго говоря, энергия активации процесса, включающего туннельный переход, строго говоря, зависит от температуры. Характер такой зависимости показан на рисунке. Величина  $T_c$  называется критической температурой туннелирования. Она приблизительно указывает температуру, выше которой реакция протекает по классическому надбарьерному механизму, а ниже которой — туннельно. При высоких температурах число частиц с энергией E, превышающей высоту барьера, велико, вероятность преодолеть барьер для них также велика, и, таким образом, они вносят основной вклад в скорость реакции. Это случай классического надбарьерного протекания реакции. При  $T \to 0$  все частицы имеют энергию нулевых колебаний, т.е. находятся вблизи дна потенциальной ямы. Реакция в этом случае протекает только туннельным образом, преодолевая барьер в его самой широкой части. При промежуточных температурах в константу скорости реакции будет вносить основной вклад группа частиц с энергией E, для которых произведение равновесной заселенности на вероятность перехода максимально.

Таким образом, примененный выше подход верен только для температур вблизи  $T_c$ . В рассматриваемом случае это может показаться спорным. Проверим полученный результат, приняв, что при  $T_I$  имеет место только туннелирование, при  $T_3$  — только классическое над барьерное протекание реакции, а при  $T_2$  наблюдаются оба процесса.

Тогда

$$\frac{k(T_2)-k(T_1)}{k(T_3)} = \exp\left(-\left(\frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_3}\right)\right) = \exp\left(-\frac{E_a \cdot (T_3 - T_2)}{R \cdot T_2 \cdot T_3}\right)$$

$$E_a = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k(T_2)-k(T_1)}{k(T_3)}\right) \cdot T_2 \cdot T_3}{T_2 - T_3} = \frac{8,314 \cdot \ln\left(\frac{1,5 \cdot 10^{-3}}{2,5}\right) \cdot 200 \cdot 273}{73} = 46,13 \text{ кДж/моль}$$

$$A = \frac{k(T_3)}{\exp(-\frac{E_a}{R \cdot T_2})} = 1,57*10^9, p = k(T_I)/A = 2,86 * 10^{-12}$$

Таким образом, двумя методами получен одинаковый результат. Рассчитанная энергия активации отвечает участку вблизи критической температуры туннелирования.

3. Резонансное туннелирование: прохождение через два тонких барьера, вероятность всего процесса - произведение вероятностей каждого из этапов.

$$p_r = p_1 * p_2, l_1 = l_2 = 0,5 \text{ нм} = 0,5*10^{-9} \text{ м}, U - E = 0,5 \text{ эВ} = 0,5*q \text{ Дж} = 0,5*1,602*10^{-19} \text{ Дж}$$

$$p_1 = p_2 = 0.02676,$$
  
 $p_r = p_1^2 = 7.16*10^{-4}$ 

Нерезонансное туннелирование: вероятность прохождения сквозь барьер, Толина которого складывается из толщин каждого из барьеров и ширины потенциальной ямы.

$$l=l_1+l_2+l_3$$
  $l_1=l_2=0.5$  нм =  $0.5*10^{-9}$  м,  $l_3=2$  нм =  $2*10^{-9}$  м,  $U-E=0.5$  эВ =  $0.5*q$  Дж =  $0.5*1.602*10^{-19}$  Дж  $l=l_1+l_2+l_3=(0.5+0.5+2)*10^{-9}=3*10^{-9}$  нм  $p_{nr}=3.67*10^{-10}$ 

Таким образом, вероятность нерезонансного туннелирования меньше резонансного на 6 порядков.

Данный принцип — туннелирование легких частиц (в данном контексте — электронов) через потенциальный барьер — используется на практике в ряде устройств, таких как

- сканирующий туннельный микроскоп;
- полевые транзисторы (туннелирование через p-n-переход, например, структуры типа металл-оксид-полупроводник flash-память);
- тоннельные диоды (генераторы и высокочастотные переключатели вплоть до области СВЧ);
- стабилитрон полупроводниковый диод, предназначенный для стабилизации напряжения в источниках питания;
- автоэлектронная эмиссия электронов из металлов (холодные металлические катоды используются: для получения рентгеновских вспышек или электронных пучков, выводимых наружу сквозь тонкую фольгу; для накачки в квантовых генераторах; для формирования электронных сгустков при коллективном ускорении тяжелых ионов).

## Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. Воспользуемся формулой для вероятности проникновения электрона сквозь потенциальный барьер, любезно приведенной автором задачи.

$$p = \exp\left(-\frac{2l}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}\right) = 0.36 (36\%)$$

Перепишем формулу в виде:  $U - E = \frac{\hbar^2 (\ln p)^2}{8 m l^2} = 19.5 \kappa \text{Дж/моль} (0.2 э B)$ 

2. Используем уравнение Аррениуса с учетом возможности туннелирования ядер:

$$k(T) \approx A \left[ \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) + p \right]$$

Для решения используем следующий прием: примем, что при высоких температурах (2 и 3 точки)  $p \,\Box\, \exp \left(-\frac{E_A}{RT}\right)$ , построим зависимость  $\ln k - 1/T$ , оценив таким образом A и  $E_A$ . Далее, используя точку 1, оценим величину p. Финальным шагом запишем систему из трех уравнений с тремя неизвестными, численно решим ее в пакете Mathematica, используя в качестве стартовых значений A,  $E_A$  и p наши оценочные величины.

Получаем:  $A = 1.7 \cdot 10^7 \ c^{-1}$ ;  $E_A = 46 \kappa \text{Джc/моль}$ ;  $p = 2.7 \cdot 10^{-12}$ .

3. Вычислим вероятность проникновения для случая резонансного туннелирования (перемножив вероятности туннелирования через каждый из барьеров):

$$p = \exp\left(-\frac{4 \cdot 0.5 \cdot 10^{-9}}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}\right) = 7.2 \cdot 10^{-4}$$

Для нерезонансного туннелирования получаем:

$$p = \exp\left(-\frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{-9}}{\hbar} \sqrt{2m(U - E)}\right) = 3.7 \cdot 10^{-10}$$

Принцип туннелирования используется в сканирующем туннельном микроскопе ⊚. А еще в туннельных диодах (диодах Эсаки), полевом эмиссионном микроскопе (и любых устройствах, основанных на автоэлектронной эмиссии: холодные металлические катоды для накачки в квантовых генераторах, растровых электронных микроскопах), SQUID-магнетометрах (и вообще любых устройствах, основанных на эффекте Джозефсона).

#### Харламова Марианна Вячеславовна

1. Определим вероятность того, что электрон туннелирует на расстояние 1 нм при разнице энергий в 1 эВ. Масса электрона  $9.1*10^{-31}$  кг.

$$p = \exp\left(-\frac{2 \cdot 10^{-10} \,\mathrm{M}}{1.054 \cdot 10^{-34} \, \text{Дэс} \cdot c} \sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \, \text{кг} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \, \text{Дэс}}\right) = \exp\left(-1.02\right) = 0.36 = 36\%$$

Теперь рассчитаем разность энергий:

$$E = \frac{1}{2m} (\frac{\ln p \cdot \bar{h}}{2l})^2 = \frac{1}{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \, \text{кг}} (\frac{\ln 0.01 \cdot 1.054 \cdot 10^{-34} \, \text{Джc} \cdot c}{2 \cdot 10^{-9} \, \text{M}})^2 = 3.24 \cdot 10^{-20} \, \text{Джc}$$

В кДж/моль и эВ равно:

$$E = \frac{3.24 \cdot 10^{-20} \, \text{Дж}}{1.602 \cdot 10^{-19} \, \text{Дж} / 9B} = 0.2029B$$

 $E = 3.24 \cdot 10^{-20} \, \text{Дж} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \,$  электронов / моль =  $19500 \, \text{Дж}$  / моль =  $19.5 \, \text{Кдж}$  / моль

2. Предположим, что при температуре 78 К скорость реакции определяется только туннелированием, а при температуре 273 К туннелирование в не вносит существенного вклада в константу скорости, тогда можно составить следующую систему уравнений:

$$4.5 \cdot 10^{-3} = Ap(1)$$

$$2.5 = A \exp(-\frac{E_a}{8.31 \, \text{Msec} / K \cdot 273 \, \text{K}})(2)$$

$$6.0 \cdot 10^{-3} = A \exp(-\frac{E_a}{8,31 \text{ Джc}/K \cdot 200 \text{ K}}) + Ap(3)$$

Тогда 
$$p = 4.5 \cdot 10^{-3} / A$$

Получаем:

$$6.0 \cdot 10^{-3} = A \exp(-\frac{E_a}{8,31 \text{ Дэж} / K \cdot 200 \text{ K}}) + 4.5 \cdot 10^{-3}$$

$$1.5 \cdot 10^{-3} = A \exp(-\frac{E_a}{8.31 \cdot 200})$$

$$2.5 = A \exp(-\frac{E_a}{8.31 * 273})$$

$$\ln 1.5 \cdot 10^{-3} = \ln A - \frac{E_a}{8.31 \cdot 200} (4)$$

$$\ln 2.5 = \ln A - \frac{E_a}{8.31 * 273} (5)$$

Суммируя (4) и (5) получим :

$$E_{a} = \frac{\ln 1.5 \cdot 10^{-3} - \ln 2.5}{\frac{1}{8.31 \cdot 273} - \frac{1}{8.31 \cdot 200}} = \frac{-7.42}{-1.609 \cdot 10^{-4}} \text{ Дж} = 46.1 \text{ Kdsc}$$

Теперь рассчитаем A:

$$A = \frac{2.5}{\exp(-\frac{E_a}{8.31*273})} = \frac{2.5}{\exp(-20.3)} = 1.64 \cdot 10^9$$

Отсюда вероятность туннелирования:

$$p = \frac{4.5 \cdot 10^{-3}}{1.64 \cdot 10^{9}} = 2.75 \cdot 10^{-12}$$

3. Рассчитаем вероятность резонансного туннелирования. Она будет определятся как квадрат вероятности прохождения через тонкий барьер:

 $p(\text{сумм}) = p_{\text{тонк}} * p_{\text{тонк}} = (\exp(-\frac{5 \cdot 10^{-10} \text{м}}{1.054 \cdot 10^{-34} \text{Дж} \cdot c} \sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{кг} \cdot 0.8 \cdot 10^{-19} \text{Дж}}))^2 = (\exp(-1.81))^2 = 0.027 = 2.7\%$  В случае нерезонансного туннелирования вероятность равна:

$$p(\text{Hepe3}) = p_{\text{\tiny TOJICT.}} = \exp(-\frac{3 \cdot 10^{-9} \, \text{M}}{1.054 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot c} \sqrt{2 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \, \text{kg} \cdot 0.8 \cdot 10^{-19} \, \text{Дж}}) = \exp(-10.86) = 1.92 \cdot 10^{-5} = 0.00192\%$$

Хорошо видно, что вероятность резонансного туннелирования много больше вероятности нерезонансного туннелирования.

Принцип туннелирования используется, например, в туннельных диодах. В туннельном диоде степень легирования р и п областей увеличена до такой степени, что напряжение пробоя становится равным нулю, и диод проводит ток в обратном направлении. При этом, во время прямого включения имеет место т. н. «квантовомеханическое туннелирование». Этот эффект создаёт на прямом участке вольтамперной характеристики участок, где увеличение прямого напряжения сопровождается уменьшением силы тока. Эта область «отрицательного дифференциального сопротивления» используется в твердотельной версии динатронного генератора, где обычно применяется электровакуумный тетрод.

Туннельные диоды находят широкое применение в качестве генераторов и высокочастотных переключателей, работают на частотах во много раз превышающих частоты работы тетродов – фактически, вплоть до области СВЧ.

Кроме того, на туннельном эффекте основан эффект Джозефсона. Различают стационарный и нестационарный эффекты:

### Стационарный эффект

При пропускании через контакт тока, величина которого не превышает критическую, падение напряжения на контакте отсутствует (несмотря на наличие слоя диэлектрика). Эффект этот вызван тем, что электроны проводимости проходят через диэлектрик без сопротивления за счёт туннельного эффекта.

#### Нестационарный эффект

При пропускании через контакт тока, величина которого превышает критическую, на контакте возникает падение напряжения U, и контакт при этом начинает излучать электромагнитные волны. При этом частота такого излучения определяется как  $v=\frac{2eU}{h}$ , где e – заряд электрона, h – постоянная Планка.

Возникновение излучения связано с тем, что объединённые в пары электроны, создающие сверхпроводящий ток, при переходе через контакт приобретают избыточную по отношению к основному состоянию сверхпроводника энергию 2eU.

Единственная возможность для пары электронов вернуться в основное состояние — это излучить квант электромагнитной энергии hv = 2eU.

Используя нестационарный эффект Джозефсона, можно измерять напряжение с очень высокой точностью.

Эффект Джозефсона используется в сверхпроводящих интерферометрах, содержащие два параллельных контакта Джозефсона. При этом сверхпроводящие токи, проходящие через контакт могут интерферировать. Оказывается, что критический ток для такого соединения чрезвычайно зависит от внешнего магнитного поля, что позволяет использовать устройство для очень точного измерения магнитных полей.

## Ромашка Михаил Юрьевич

1. Вероятность туннелирования в первом задании просто вычисляется по приведённой формуле (только нужно перевести все данные в одну систему единиц). Она равна p = 0.36 (36%).

Чтобы найти разность энергий во второй части этого задания, нужно выразить её из

приведённой формулы. Получается 
$$\Delta E = \frac{\left(\frac{\hbar}{2l} \ln p\right)^2}{2m} = 0,2$$
 эВ = 19,26 кДж/моль.

2. Запишем формулу  $k = A \exp(-\frac{E_A}{kT}) + Ap$ . Из данных экспериментов видно, что в третьем эксперименте туннелирование ядер почти не даёт вклада, и вторым членом можно пренебречь.

Имеем: 
$$k_3 = A \exp(-\frac{E_A}{kT_3})$$
. (1)

С другой стороны, данные первых двух опытов говорят о том, что в первом опыте основной вклад даёт второй член (Гипотеза 1).

Имеем: 
$$k_1 \approx Ap$$
. (2)

Решая систему уравнений (1) - (2), имеем:

$$\ln \frac{k_3 - k_1}{k_2 - k_1} = \frac{E_A}{k} \cdot \frac{T_3 - T_2}{T_3 T_2}$$
 , откуда находим

$$E_A = 0.765 \cdot 10^{-19} \, \text{Дж} = 0.48 \, \text{эВ}.$$

Зная это, из (1) находим константу A. Она равна  $A = 1,21 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ .

Зная это, из (2) находим  $p. p = 3,72 \cdot 10^{-12}$ .

Зная все параметры, проверяем Гипотезу 1, и она выдерживает проверку.

3. Вероятность резонансного туннелирования равна произведению вероятностей прохождения каждого из барьеров. Пользуясь той же формулой, что и в первом вопросе, получаем

p (резонансного) = 7,2·10<sup>-4</sup>,

p (нерезонансного) = 3,6·10<sup>-10</sup>.

Туннельный эффект используется в туннельном микроскопе, туннельных диодах, одноэлектронных транзисторах. Туннельным эффектом описывается альфа-распад ядер. Туннельный эффект используется при синтезе тяжелых ядер.

# Оптический пинцет (2008, физика)

## Авторское решение

#### 1. 1) Уравнение движения

Задача о движении частицы в оптической ловушке эквивалентна задаче о движении броуновской частицы. Из-за температурных флуктуаций в жидкости, в которую помешена частица, частица совершает случайные колебания. Уравнение движения захваченной частицы (в проекции на ось х) имеет вид:

$$m\dot{x} = -\gamma \dot{x} - k_{\text{eff}} x + F_T \quad (1)$$

Здесь должны быть сделаны следующие допущения:

- Сила вязкого трения, действующая на частицу равна  $F = -\gamma \dot{x} = -6\pi R \, \eta \dot{x}$ , где R радиус частицы,  $\eta$  динамическая вязкость (формула Стокса)
- Всю массу считаем сосредоточенной в частице, массой макромолекулы пренебрегаем
- Колебания частицы малы и считаются линейными (при смешении частицы из положения равновесия на нее действует возвращающая сила, пропорциональная смещению с эффективным коэффициентом жесткости  $k_{eff}$ )
- Эффективный коэффициент жесткости  $k_{\it eff}$  считаем слагающимся из двух частей: из коэффициента жесткости оптической ловушки и коэффициента жесткости макромолекулы:  $F_{\it ynp}(x) = -k_{\it onm}x k_{\it mon}x = -k_{\it eff}x$

Аналогичное уравнение можно записать и в проекции на ось у:

$$m\dot{y} = -\gamma \dot{y} - k_{onm} y + F_T$$
 (2)

с той лишь разницей, что в этом случае вместо эффективного коэффициента жесткости стоит коэффициент жесткости оптической ловушки (в поперечном направлении считаем, что макромолекула не вносит изменения в колебания частицы).

#### 2) Оценка членов в уравнении движения

Сравним вклад различных слагаемых в уравнениях движения (1-2). Движение частицы можно представить как набор гармоник, тогда уравнения движения перепишутся в виде:

$$mX_0\omega^2 - \gamma X_0\omega - k_{\text{eff}}X_0 + F_T = 0$$
  
$$mY_0\omega^2 - \gamma Y_0\omega - k_{\text{out}}Y_0 + F_T = 0$$

где  $X_0$ ,  $Y_0$  – амплитуды соответствующих Фурье-гармоник колебаний частицы в ловушке. Сравним модули первых двух слагаемых и определим частоту, на которой они сравниваются.

Оценим массу и коэффициент сопротивления для суспензии частиц радиусом 1 мкм и плотностью 5 г/см $^3$  (SiO<sub>2</sub>):

$$m=4/3 \rho \pi R^3 \simeq 4.2 \cdot 10^{-15}$$
 κΓ,  $\gamma = 6\pi R \eta \simeq 1.9 \cdot 10^{-8}$  κΓ/c·

Вклад от первых двух слагаемых сравняется при характерный частотах порядка  $\omega \simeq \gamma/m \simeq 10^7 \Gamma \mathrm{L}$ , что значительно превышает частоты, наблюдаемые в эксперименте. (По условию, частота дискретизации АЦП равна  $10 \mathrm{k} \Gamma \mathrm{L}$ , и более высокие частоты не наблюдаются.) На наблюдаемых частотах вклад первого слагаемого на три порядка меньше второго. Таким образом, первым слагаемым можно пренебречь и считать осциллятор сильно затухающим. Уравнения движения примут вид:

$$\dot{x} - \omega_{X} x = F_{T} / \gamma$$

$$\dot{y} - \omega_{T} y = F_{T} / \gamma$$

Где характерные частоты равны:

$$\omega_{X} = \frac{k_{\text{eff}}}{6\pi R \, \eta}$$

$$\omega_{Y} = \frac{k_{\text{opt}}}{6\pi R \, \eta}$$

3) Выражение для случайной силы (броуновское движение)

Выражение для броуновской силы (может быть найдено в учебнике по статистической физике или найдено самостоятельно):

$$F(t) = \sqrt{2D}n(t), \quad \langle n(t)n(t+\tau) \rangle = \delta(\tau), \quad D = \frac{k_B T}{\gamma}$$

(Считаем случайный процесс дельта-коррелированным.)

4) Получение выражения для спектра мощности колебаний частицы

Подставив выражение для броуновской силы в исходное уравнение движения, и, рассматривая фурье-образ автокорреляционной функции (т.е. спектр мощности) колебания частицы в ловушке, получаем выражение для спектра мощности:

$$P_X(\omega) = \frac{2D}{\omega^2 + \omega_X^2}$$

$$P_{\rm Y}(\omega) = \frac{2D}{\omega^2 + \omega_{\rm Y}^2}$$

5) Получение выражения для автокорреляционной функции

Автокорреляционная функция и спектр мощности связаны преобразованием Фурье. Проводя обратное Фурье преобразование спектра мощности, получаем для автокорреляционной функции:

$$B_X(\tau) \sim \exp(-\omega_X \mid \tau \mid)$$
  
 $B_Y(\tau) \sim \exp(-\omega_Y \mid \tau \mid)$ 

6) Определение «характерной частоты» по графикам

Из графиков «характерные частоты» для колебаний по осям x и y равна соответственно:

$$\omega_{X} = 150 \Gamma y$$

$$\omega_{v} = 100 \Gamma y$$

7) Оценка коэффициентов жесткости, определение коэффициента жесткости ловушки и макромолекулы

Коэффициент жесткости ловушки равен:

$$\begin{split} k_{opt} &= \omega_{\rm Y} 6\pi R \, \eta = 1.9 \cdot 10^{-6} \, {\rm H/m} = 1.9 \, {\rm nH/mkm} \\ k_{\it eff} &= \omega_{\rm X} 6\pi R \, \eta = 2.8 \cdot 10^{-6} \, {\rm H/m} = 2.8 \, {\rm nH/mkm} \\ k_{\it mol} &= k_{\it eff} - k_{\it opt} = 6\pi R \, \eta (\omega_{\rm X} - \omega_{\rm Y}) = 0.9 \cdot 10^{-6} \, {\rm H/m} = 0.9 \, {\rm nH/mkm} \end{split}$$

2. Оценка максимального смешения

При хорошей фокусировке размер области фокусировки (и, соответственно, размер оптической ловушки) сравним с длиной волны. Считая в пределах ловушки ее потенциал равным потенциалу гармонического осциллятора, а вне ловушки – равным нулю, максимальную силу можно оценить следующим образом:

$$F_{\rm max} = k_{opt} \lambda = 2 \, {\rm mH} \, \cdot \,$$

Максимальное смещение соответственно равно:  $L_{\max} = F_{\max} / k_{mol} = 2,2$ мкм ·

### Макеева Екатерина Анатольевна

1. Автокорреляционная функция определяет изменение усредненного положения частицы по выбранной координате с течением времени.

B = <координата (нулевой момент времени), координата (нулевой момент времени + t)>

В приближении гармонического осциллятора:

$$B = k_b * T/k * \exp(-t/t_o),$$

где  $k_b$  — константа Больцмана, T — температура, k — коэффициент жесткости осциллятора,  $t_o$  — период колебаний.

Для гармонического осциллятора в вязкой жидкости:

 $t_o = 6*\pi*n*r/k$  (n – коэффициент вязкости, k – коэффициент жесткости, r – радиус частицы)

Следовательно,

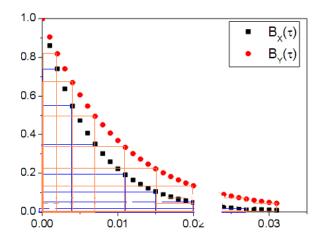
$$B = k_0 \frac{k_b * T}{k} e^{-\frac{k*t}{6*\pi*n*r}}$$
 (где  $k_o$  – коэффициент нормировки)

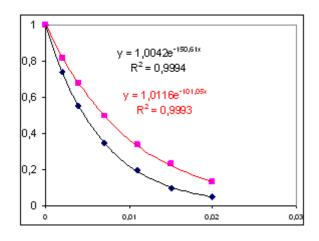
Далее, проапроксимируем эксперимент экспонентой:  $a^* \exp(b^*t)$ .

Тогда 
$$k = -b*6*\pi*n*r$$

По приведенной в задании зависимости (поскольку данные не были представлены в виде таблицы, что было бы гораздо удобнее) отберем часть точек для аппроксимации:

t	$B_x$	$B_{y}$
0	1	1
0,002	0,74	0,82
0,004	0,55	0,68
0,007	0,35	0,5
0,011	0,2	0,335
0,015	0,1	0,23
0,02	0,05	0,13



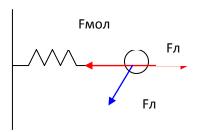


Получаем:

$$k_x = 150*6*3,14*0,001*0,5*10^{-6} = 1,41*10^{-6} \text{ H/m}$$

$$k_y = 101*6*3,14*0,001*0,5*10^{-6} = 9,51*10^{-7}$$
 Н/м (коэффициент жесткости ловушки)

По направлению у действует только сила, вызванная упругостью ловушки, в то время как по оси х действуют противоположно направленные силы упругости молекулы и сила упругости ловушки (в предположении, что пинцет подводят со стороны, противоположной наблюдателю)



Поэтому, поскольку сумма сил есть сумма векторов, и силы пропорциональны коэффициентам жесткости ( $F=-k^*\Delta x$ ), то по направлению x суммарная жесткость будет равна разности жесткости молекулы и ловушки (в эксперименте определяется величина по модулю, но так как  $k_x > k_y$ , значит молекула жестче ловушки):  $k_x = k_{MON} - k_y$  (т.к. жесткость ловушки по x и y одинаковы)

$$k_{MOR} = k_x + k_y = 2,36*10^{-6} \text{ H/M}$$

- 2. Не понятно, о каком именно смещении идет речь в вопросе: о тепловых колебаниях вблизи точки равновесия, или же на сколько можно «оттянуть» пинцетом частицу по оси x, пока та не «выскользнет» из пинцета.
  - а) Средний квадрат отклонения (за счет тепловых колебаний) по координате

$$\langle x^2 \rangle = k_b * T / k_x$$

Суммарное отклонение в пространстве определяется как:

$$\Delta l^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2$$

Непонятно, как из данных задачи определить коэффициент жесткости ловушки по направлению оси z.

б) Рассчитанные коэффициенты жесткости не определяют максимальное удлинение: они лишь определяют зависимость удлинения от приложенной силы на линейном участке.

«Горловина» ловушки примерно соответствует диаметру шарика. Если мы будем постепенно отводить пинцет, то за счет возникающей при растяжении молекулы силы упругости, «шарик» будет смещаться из центра ловушки. Это вызовет уменьшение действующей на него градиентной силы со стороны ловушки. После того, как шарика вытянется из ловушки примерно наполовину, данная сила начнет резко ослабевать и шарик выскользнет из ловушки.

Предположим, что этой модели отвечает наибольшая сила, которую развивает ловушка по закону Гука, тогда

$$F = 0.5 * D_u * k_{\pi}$$

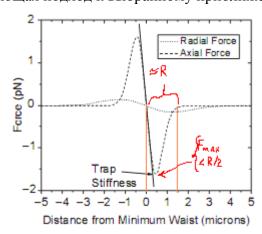
Под действием этой силы молекула удлинится на

$$\Delta x = F/k_{M} = 0.5*D_{V}*k_{N}/k_{M}$$
$$\Delta x = 0.5*D_{V}*9.51*10^{-7}/2.36*10^{-6} = 0.2*D_{V}$$

Значит, смещение не будет превышать примерно 0,2 мкм.

Если предположить, что закон Гука перестанет действовать при выведении частицы из пучка на полрадиуса (что более реалистично), тогда максимальное удлинение будет еще меньше – приблизительно 0,1 мкм.

Картинка, иллюстрирующая подход к выбранному приближению:



### Евтушенко Евгений Геннадиевич

1. Для решения данной задачи нам необходимо рассмотреть термические флуктуации частицы, находящейся в потенциальной яме. Примем, что потенциал этой ямы имеет гармонический вид (это справедливо для небольших амплитуд колебания). Запишем уравнение движения данной частицы:  $m\ddot{x} + \gamma \dot{x} + kx = \xi(t)$ , где m — масса

частицы, x — отклонение от положения равновесия,  $\gamma$  — коэффициент трения, k коэффициент жесткости оптической ловушки,  $\xi(t)$  - флуктуирующая сила, возникающая из-за случайных соударений молекул жидкости с частицей. Коэффициент трения  $\gamma$  при ламинарном режиме течения жидкости связан с диаметром частицы и вязкостью соотношением  $\gamma = 3\pi D\eta$  (стоит отметить, что в реальном случае  $\gamma = \gamma(x)$  из-за влияния близкорасположенной подложки). Если движение частицы сильно демпфировано, мы можем пренебречь инерциальным членом в уравнении движения, получая  $\dot{x} + \frac{1}{\tau_0} x = \frac{1}{\gamma} \xi(t)$ , где  $\tau_0 = \frac{\gamma}{k}$  – время релаксации. Полагая  $\xi(t)$  случайной величиной и решая дифференциальное уравнение, мы можем получить уравнение движения частицы. Конструируя из него автокорреляционную функцию (для этого надо вычислить произведение  $x(0)x(\tau)$  и усреднить значение ПО ансамблю), получаем следующий вид автокорреляционной функции:

$$\langle x(t)x(t+\tau)\rangle = \frac{k_B T}{k} e^{-|\tau|/\tau_0}$$

Для вычисления параметров  $k_x$  и  $k_y$  данные, приведенные на графике были оцифрованы, от значений автокорреляционной функции был взят логарифм и методом МНК найдены параметры  $\tau_0 = \frac{\gamma}{k}$  экспонент:

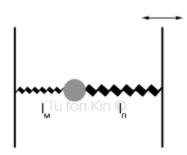
$$1/\tau_{0x} = 152 c^{-1}$$
;  $1/\tau_{0y} = 101 c^{-1}$ 

Подставляя значения из условия задачи, получаем:

$$k_x = 1.43 \cdot 10^{-6} \text{ H/m}, k_y = 9.5 \cdot 10^{-7} \text{ H/m}.$$

Если принять, что колебания по оси y имеют небольшую амплитуду по сравнению с длиной макромолекулы, то оценочно можно положить коэффициент жесткости оптической ловушки равным  $k_y$ , то есть  $9.5\cdot 10^{-7}$  Н/м. Считая, что оптическая ловушка имеет цилиндрическую симметрию, можно определить коэффициент жесткости макромолекулы:  $k_{_M} = k_{_X} - k_{_Y} = 4.8\cdot 10^{-7}\,H\,/\,M$ .

2. Вторая часть этой задачи, по-видимому, подразумевает следующее решение: Рассмотрим систему (см. рис.), состоящую из неподвижной стенки, пружины (макромолекулы), частицы, второй пружины и подвижной стенки (оптического пинцета).



При увеличении  $l_{_{M}}+l_{_{n}}$  относительные удлинения расстояний подложка-частица и частица-центр пинцета обратно пропорциональны жесткостям пружин. При превышении длиной «пружины пинцета» радиуса перетяжки частица покинет его. Оценить радиус перетяжки можно, исходя из дифракционного предела, он будет составлять  $\Box \frac{2}{2} = 532 \, \text{нм}$ .

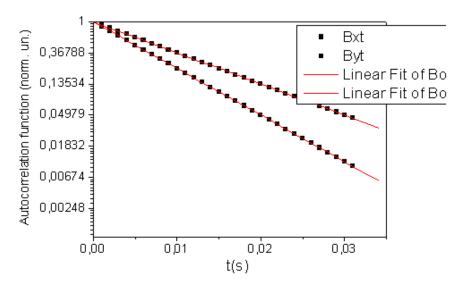
$$k_{_{M}}\Delta l_{_{M}} = k_{_{n}}\Delta l_{_{n}}; \ \Delta l_{_{M}} \approx \frac{\lambda}{2} \frac{k_{_{n}}}{k_{_{M}}} \approx 1 \text{ MKM}$$

Данное решение не очень корректно, так как, используя дифракционный предел, мы оценили нижнюю границу размера перетяжки оптического пинцета, а в задаче спрашивалось максимально возможное смещение частицы. Напрямую оценить максимальный размер перетяжки, при котором бы пинцет еще мог удерживать данную частицу, не представляется возможным (неизвестна интенсивность лазера), так что придется довольствоваться приведенным решением.

P.S. А даже если бы и знали мощность лазера, оценка была бы очень приблизительной, т.к.  $D \square \lambda$  .

# Харламова Марианна Вячеславовна

1. Перестроим графики автокорреляционых функций в логарифмическои масштабе по оси y. И сделаем линейную аппроксимацию данных функций. Т.к. колебания затухающие, то зависимость амплитуды от времени будет выглядеть следующим образом:  $A = A_0 \exp(-\alpha t)$ . Для колебаний вдоль оси x = 150, для колебаний вдоль оси x = 100.



Частота колебаний состовляет 10 кГц, так как при съемке частица всегда оказывается в одном и том же положении.

Уравнение для частоты затухающих колебаний выглядит следующим образом:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{\eta^{2}}{4m^{2}}} = \sqrt{\frac{k}{m} - a^{2}} = k = (\omega^{2} + \alpha^{2})m$$

Рассчитаем массу кремневой частицы:

$$m = \rho \frac{4}{3}\pi R^3 = 2330 \text{kg/cm}^3 \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (5 \cdot 10^{-7} \text{ m})^3 = 1.22 \cdot 10^{-15} \text{ kg}$$

$$k_{\text{мол.}} = (10^8 + 150^2)c^{-2} \cdot 1.22 \cdot 10^{-15} \kappa z = 1.22 \cdot 10^{-7} H/\text{M} \qquad \text{(коэффициент} \qquad \text{жесткости}$$
 молекулы)

$$k_{\text{\tiny лов.}} = (10^8 + 100^2)c^{-2} \cdot 1.22 \cdot 10^{-15} \, \text{кг} = 1.22 \cdot 10^{-7} \, H/\text{M} \qquad \text{(коэффициент} \qquad \text{жесткости}$$
 ловушки)

2. Предположим, что мощность лазера такова, что он испускает  $6.02*10^{15}$  квантов света в секунду, при этом пучок лазера сфокусирован на частицы кремния. Тогда сила давление света равна (коэффицент отражения равен 0, так как частица кремния поглощает света, энергия излучения 1.16 эВ, ширина запрещенной зоны

кремния 1.1 эВ): 
$$F = \frac{hc}{\lambda} N \cdot \frac{1}{c} (1+0) = \frac{6.62 \cdot 10^{-34} \, \text{Дж} \cdot \text{c}}{106410^{-9} \, \text{м}} * 6.02 \cdot 10^{15} * 1 = 3.74 \cdot 10^{-12} \, H$$
.

Тогда максимальное смещение равно: 
$$x = \frac{F}{k} = \frac{3.74 \cdot 10^{-12} \, H}{1.22 \cdot 10^{-7} \, H/M} = 3.04 \cdot 10^{-5} \, M = 3 \, MKM$$

### Ромашка Михаил Юрьевич

1. Дифференциальное уравнение колебаний в вязкой среде можно записать в одном из двух видов:

$$m\ddot{x} + h\dot{x} + kx = 0 \tag{1a}$$

$$\ddot{x} + 2\delta \dot{x} + \omega_0^2 x = 0 \qquad (16)$$

где  $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$  – квадрат собственной частоты,  $\delta = \frac{h}{2m}$  – декремент затухания.

Параметр h (коэффициент силы вязкого трения) для сферической частицы можно найти по формуле Стокса:  $h = 6\pi R \eta = 9,42 \cdot 10^{-9}$  единиц СИ.

Вычислим сразу и массу шарика:  $m = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho = 1,3\cdot 10^{-15}$  кг, где  $\rho = 2650$  кг/м<sup>3</sup> – плотность кварца.

Решение уравнения (1) имеет вид:

$$x(t) = Ae^{-\delta t}\cos(\Omega t + \varphi)$$
 (2)

(В экспоненте декремент затухания, умноженный на время; далее экспоненту будем обозначать exp).  $\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \delta^2}$  . Без ограничения общности положим  $\varphi = 0$ .

Запишем корреляционную функцию в общем виде:

$$B = D \int_{T_1}^{T_2} x(t)x(t-\tau)dt = D \int_{T_1}^{T_2} \exp(-\delta t) \exp(-\delta (t-\tau)) \cos\Omega t \cos(\Omega(t-\tau))dt$$
 (3),

где D — константа,  $T_1$  и  $T_2$  — «начало» и «конец» сигнала. Возьмём интеграл (3). Получим:

$$B = \tilde{D} \exp(\delta \tau) \left\{ \frac{\frac{1}{2\Omega} \exp(-2\delta T_2) \sin(2\Omega T_2 - \Omega \tau) - \frac{1}{2\Omega} \exp(-2\delta T_1) \sin(2\Omega T_1 - \Omega \tau)}{1 + \frac{\delta^2}{\Omega^2}} + \frac{1}{2\Omega} \exp(-2\delta T_1) \exp(-2\delta$$

$$+\frac{\frac{\delta}{2\Omega^{2}}\exp(-2\delta T_{1})\cos(2\Omega T_{1}-\Omega\tau)-\frac{\delta}{2\Omega^{2}}\exp(-2\delta T_{2})\cos(2\Omega T_{2}-\Omega\tau)}{1+\frac{\delta^{2}}{\Omega^{2}}}$$
(4)

$$-\frac{1}{2\delta}\cos\Omega\tau(\exp(-2\delta T_2)-\exp(-2\delta T_1))\}$$

Фигурная скобка перед дробью должна быть большая, но в Word'е для этого надо постараться  $\odot$ . Теперь подставим параметры.  $T_2 = \infty$  (на бесконечности сигнал затухает),  $T_1 = \tau$ , т.к. при t < 0 и  $(t - \tau) < 0$  сигналы «не включены». Получим:

$$B(\tau) = \tilde{D} \exp(-\delta \tau) \left[ \frac{\frac{1}{2\Omega} \sin \Omega \tau}{1 + \frac{\delta^2}{\Omega^2}} + \frac{\frac{\delta}{2\Omega^2} \cos \Omega \tau}{1 + \frac{\delta^2}{\Omega^2}} + \frac{1}{2\delta} \cos \Omega \tau \right]$$
 (5)

Это выражение можно преобразовать введением вспомогательного угла  $\psi$ :

$$B(\tau) = \widetilde{D}\exp(-\delta\tau)C\sin(\Omega\tau + \psi) \quad (5)$$

Мы видим, что корреляционная функция должна осциллировать. Но на графике в условии задачи этого не наблюдается: там довольно чёткая спадающая экспонента. Это означает, что на самом деле реализуется апериодический режим движения. Для такого режима решение (1) имеет вид:

$$x = A \exp(-\alpha t) \tag{6}$$

где 
$$\alpha = \frac{h - \sqrt{h^2 - 4mk}}{2m}$$
 (7)

Корреляционная функция для апериодического режима движения легко вычисляется (интеграл от экспоненты) и имеет вид:

$$B = \widetilde{D} \exp(-\alpha \tau) \tag{8}$$

Теперь мы можем, пользуясь графиком, найти коэффициенты  $\alpha_x$  и  $\alpha_y$  для движения по каждой из осей. Это величины, обратные времени, за которое корреляционная функция убывает в e раз (как видно из формулы (8)). Имеем:

$$\alpha_v = 10^2$$
 рад/с и  $\alpha_x = 1,25 \cdot 10^2$  рад/с.

Из формулы (7) выразим k:

$$k = h\alpha + m\alpha^2 \tag{9}$$

Вычисляем:

$$k_y = 9,42 \cdot 10^{-7} \text{ H/m}, k_x = 11,77 \cdot 10^{-7} \text{ H/m}.$$

Пусть  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты жёсткости молекулы и ловушки соответственно. Имеем очевидные соотношения:

 $k_x = k_1 + k_2$ ,  $k_y = k_2$  (молекула не даёт линейного вклада в движение по y, т.к. в момент включения лазера «наношарик» находился в равновесии). Поэтому имеем:

$$k_2 = 9,42 \cdot 10^{-7} \text{ H/м}$$
 (для ловушки)  $k_1 = k_x - k_y = 2,35 \cdot 10^{-7} \text{ H/м}$  (для молекулы).

2. Плотность энергии электромагнитного излучения связана с амплитудой напряжённости:

$$\rho = \varepsilon \varepsilon_0 E_0^2 = \frac{\varepsilon E_0^2}{4\pi k} \approx \frac{E_0^2}{4\pi k} \tag{10}$$

где k — электрическая постоянная. С другой стороны, плотность энергии можно оценить как энергию фотона, делённую на объём, в котором он находится, приняв за объём цилиндр с высотой, равной длине волны, и основанием, равным радиусу «наношарика». Имеем:

$$\rho \approx \frac{h \, \nu}{S \lambda} = \frac{h c}{\pi R^2 \, \lambda^2} \tag{11}$$

Приравнивая (10) и (11), имеем амплитуду напряжённости:

$$E_0^2 \approx \frac{8hck}{R^2 \lambda^2}$$
 (12)

«Наношарик» удерживается в пучке лазера за счёт поляризации диэлектрика и взаимодействия диполя с градиентом поля. При этом возникает дипольный момент, который можно найти с помощью формулы Лорентц-Лоренца. Дипольный момент при линейной поляризации равен  $\vec{d} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}$ ,  $\alpha$  — поляризуемость. По формуле Лорентц-Лоренца, поляризуемость одного моля вещества равна  $R_{\nu} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho}$ , M — молярная масса,  $\rho$  — плотность. Тогда поляризуемость единицы объёма равна  $R_{\nu} = \frac{n^2-1}{n^2+2}$  (n=1,55 — показатель преломления кварца).

Энергия взаимодействия диполя с полем по модулю равна

$$W = \vec{d}\vec{E} = \varepsilon_0 R_V V E^2 = \frac{8}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{hcR}{\lambda^2}$$
 (13)

Эта энергия по модулю равна работе, которую должна совершить «нанопружина», чтобы выдернуть «наношарик» из ловушки. Имеем:  $\frac{k_1 X^2}{2} = \frac{8}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{hcR}{\lambda^2}, \text{ откуда}$ 

$$X = \sqrt{\frac{16}{3} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{hcR}{k_1 \lambda^2}} \approx 1$$
 MKM.

## Магнитная запись (2008, физика)

# Макеева Екатерина Анатольевна

1. Условие: доступность реагентов, относительная простота реализации, однородность частиц по размеру, воспроизводимость метода.

По условию, данные частицы должны быть упорядочены в пространстве и, кроме того, разделены диамагнитными «прослойками».

Первый способ: синтез из газовой фазы массива наностолбиков с последующим заполнением промежутков, например, полимером. Но первая стадия в данном случае достаточно энергоемкая, поскольку, кроме собственно роста из газовой фазы, она, для получения упорядоченной структуры, подразумевает «нулевую» стадию «разметки» подложки путем нанесения на подложку кластеров-зародышей либо кластеров-«катализаторов» в случае реализации механизма «пар-жидкость-кристалл».

Второй способ: синтез из растворов. На первом этапе получают мицеллы заданного размера и формы, варьируя тип и концентрацию ПАВ. Линейные размеры мицелл соответствуют таковым для будущих магнитных частиц. Далее полученные мицеллы наносят на подложку (седиментация, пленки Ленгмюра-Блоджетт, накапывание на подложку тем или иным способом). Полученные структуры затем обрабатываются прекурсором для формирования диамагнитной матрицы (как правило, данные матрицы — силикатные). Другой вариант — формирование мезопористой структуры непосредственно в растворе с мицеллами. Следующая стадия — отжиг: удаление мицелл, формирование мезопористой матрицы. В полученной матрице затем путем пропитки (с последующей термообработкой, если требуется) формируют магнитные наночастицы.

Преимущество метода состоит аппаратной простоте и практическом отсутствии затрат на получение упорядоченной структуры.

2. Условием для перехода в суперпарамагнитное состояние является преобладание энергии теплового движения частиц kT над энергией магнитной анизотропии частицы (KV, где K – константа анизотропии, V – объём частицы):

$$kT > K \frac{4}{3} \pi r^3$$
, где  $k = 1,38*10^{-23}$  Дж/К (константа Больцмана),  $r$  – радиус частицы в приближении сферой.

$$r < \sqrt[3]{\frac{3 \cdot k \cdot T}{4 \cdot K \cdot \pi}}$$

Справочные данные:

константы анизотропии для Fe 
$$4.2*10^4$$
 Дж/м<sup>3</sup> FePt  $7*10^6$  Дж/м<sup>3</sup>

$$r$$
 (Fe) = 2,9 HM

$$r \text{ (FePt)} = 0,52 \text{ HM}$$

Для кобальта не удалось найти значение константы анизотропии.

## Евтушенко Евгений Геннадиевич

Прежде всего, хотелось бы отметить, что упомянутые автором задачи 8 ГБ/дюйм<sup>2</sup> на сегодняшний момент не являются запредельными величинами. Более того, выпускаемые в настоящее время жесткие диски (те, что мы реально можем купить в любом компьютерном магазине) имеют максимальную плотность записи 32.5 ГБ/дюйм<sup>2</sup>.

Ссылки по теме:

WesternDigital (250 Гбит/дюйм<sup>2</sup>  $\approx$  31 ГБ/дюйм<sup>2</sup>):

http://www.fubix.ru/news/2008/02/26/81290.html

Ніtachi (183 Гбит/дюйм<sup>2</sup> ≈ 23 ГБ/дюйм<sup>2</sup>):

http://www.3dnews.ru/news/diski hitachi ultrastar 15k450 progress v obieme i skorosti-559882/

Seagate (204 Гбит/дюйм $^2 \approx 26$  ГБ/дюйм $^2$ ): http://itc.ua/node/30674

Рекордсменом по плотности записи в настоящий момент является независимый японский производитель пластин Showa Denko K.K. (SDK) с плотностью записи 260 Гбит/дюйм $^2 \approx 32.5 \, \Gamma \text{Б/дюйм}^2$  (эти пластины, кстати, в производстве своих дисков использует Samsung): http://www.sdk.co.jp/aa/english/news/2007/aanw 07 0730.html

На основании вышесказанного, вероятно, автор имел в виду 8 Террабайт/дюйм<sup>2</sup>.

1. Существует два принципиальных подхода к организации массивов наноразмерных объектов: up-to-down, основанный на применении литографических методик и изготовления наноструктур из объемных материалов и метод bottom-to-up, использующий принципы самоорганизации нанообъектов из отдельных атомов. Рассмотрение возможностей литографии различных длин волн (см. рис.) приводит к выводу, что для формирования предложенных структур пригоден только метод литографии электронным пучком. К сожалению, данный метод пока еще чрезвычайно дорог и применим только для формирования литографических масок и многоразовых «клише» для процессов импринтинга.

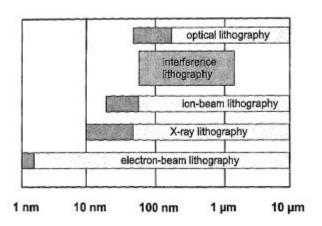
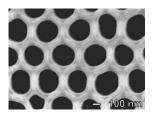


Figure 4. Smallest lateral feature size as achieved by using various experimental techniques for nanostructuring. The dark shaded areas represent extrapolated minimum values which are thought to be attainable within the next 10 years [11].

Стоит также упомянуть методы зондовой микроскопии, которые также позволяют создавать упорядоченные массивы наночастиц. Восторженно встреченные в 80-х и ранних 90-х, они так и не получили широкого распространения как технологическая основа для изготовления коммерческих устройств в силу длительности процедур и малого латерального диапазона.

Так что у нас остается единственный вариант: использовать принцип bottom-to-up. Для изготовления массива вытянутых в вертикальном направлении магнитных нанообъектов нам понадобится матрица с высокопериодичными однородными по размеру порами. В качестве такого темплата можно использовать анодированные оксидные пористые структуры, получаемые путем анодного окисления металлов. Самым известным из таких материалов является пористый оксид алюминия (см. рисунок), получаемый анодным травлением металлического алюминия в кислой среде (серная, фосфорная, щавелевая кислоты) при высоких значениях потенциалов.



К сожалению, собственно оксид алюминия нам не подходит, так как минимальный размер его пор составляет порядка 20-25 нм. Подобные структуры образуют также оксид титана, циркония, ниобия. Как раз для циркония показано образование однородных пор размером до 10 нм. А если с цирконием что-то не получится, то можно пробовать окислять сплавы цирконий-титан. Или ниобий, для него показано образование пор размером до 5 нм, правда неоднородных по размеру, но и статей

по пористому оксиду ниобия немного (тот же оксид алюминия тоже не сразу получили однородным).

Итого: необходимо нанести 100 нм слой циркония на проводящую инертную подложку (например, нанеся перед этим тонкий слой платины, ~50 нм). Далее осуществить анодное травление в электролите, содержащем NH<sub>4</sub>F (именно в присутствии малых количеств HF получаются пористые структуры ZrO<sub>2</sub>), открыть поры кратковременной обработкой НГ, поместить подложку в электролит, содержащий 400 г/л  $CoSO_4$ ·7 $H_2O$  и 40 г/л  $H_3BO_4$  с pH = 3.0 и провести электроосаждение кобальта при потенциале 1.20 В. В зависимости от времени осаждения, мы можем получать нити кобальта различной длины, вплоть до того, что после заполнения пор они соединятся в единый массивный материал. Но мы остановим процесс при достижении нитями толщины ~ на 5 нм меньше толщины слоя циркония. Далее можно освободить нити от матрицы оксида циркония (растворив его в HF), а можно и оставить (это придаст нашей конструкции дополнительную механическую жесткость). Итого: мы получили следующий композит: подложка - слой платины - нити hcp-кобальта длиной, определяемой толщиной исходного слоя  $Z_{\rm I}$  и диаметром 5-10 нм (в зависимости от используемого материала темплата), расположенные перпендикулярно поверхности в оксидной матрице. Экспериментальные измерения показывают, что в таких системах ось легкой намагничиваемости параллельна оси нити.

2. Между однодоменными магнитными частицами и суперпарамагнитными наночастицами нет строгой границы Характерное время спонтанной разориентации магнитного момента частицы выражается зависимостью:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right),\,$$

где K — константа магнитной анизотропии материала, V — объем частицы,  $1/\tau_0$  — частотный фактор, который в первом приближении равен частоте прецессии магнитного момента частицы, оценочно равен  $10^9 \, {\rm c}^{-1}$  (хотя стоит отметить, что он зависит и от конкретной системы, и от температуры, но влиянием его изменения можно в первом приближении пренебречь по сравнению с экспоненциальным членом).

Для сферических частиц: 
$$r=\sqrt[3]{\dfrac{3k_{B}T\cdot\ln\dfrac{\tau}{\tau_{0}}}{4\pi K}}$$
 .

Материалы, времена спонтанной магнитной разориентации которых сравнимы с длительностью эксперимента, ведут себя как суперпарамагнитные. Положим  $\tau = 3.2 \cdot 10^8 c$  (10 лет, нам же надо использовать это материал в жестких дисках ©). Также нам понадобятся эффективные константы магнитной анизотропии железа, кобальта и  $Fe_{50}Pt_{50}$ :  $4.2 \cdot 10^4$ ,  $6.8 \cdot 10^5$  и  $6.6 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>.

Тогда при  $T=300~{\rm K}~r_{{\scriptscriptstyle Fe}}=9.8~{\rm нM}~,~r_{{\scriptscriptstyle Co}}=3.9~{\rm нM}~,~r_{{\scriptscriptstyle FePt}}=1.8~{\rm нM}~.$ 

3. Для расчета температур блокировки используем те же предположения, что и в пункте 2 ( $\tau = 3.2 \cdot 10^8 c$ ), объем частицы будем считать как объем вытянутого сфероида  $V = 1/6\pi d^2 l$ .

$$T = \frac{K_{s\phi\phi}\pi d^2 l}{6k_B \ln \frac{\tau}{\tau_0}} = 1.5 \cdot 10^4 K_{s\phi\phi} l$$

Получим:  $T_{Fe,4} = 3 K$ ;  $T_{Fe,20} = 13K$ ;  $T_{Fe,50} = 32 K$ ;  $T_{Fe,100} = 63 K$ .

$$T_{Co,4} = 31 \, K$$
;  $T_{Co,20} = 153 \, K$ ;  $T_{Co,50} = 383 \, K$ ;  $T_{Co,100} = 765 \, K$ .

 $T_{FePt,4} = 396 \, K$ ;  $T_{FePt,20} = 1980 \, K$  (дальше считать нет смысла, поскольку последнее значение лежит выше температуры Кюри для массивного  $Fe_{70}Pt_{30}$ , составляющей порядка  $620 \, ^{\circ}\text{C}$ ).

Наночастицы железа всех рассматриваемых размеров, а также наночастицы кобальта размерами размером 4 и 20 нм при 300 К являются суперпарамагнитными, поэтому определять для них коэрцитивную силу не имеет смысла. Для оставшихся частиц коэрцитивная сила (в предположении, что ось легкого намагничивания совпадает с длинной осью эллипсоида) выражается уравнением:

$$H_c = \frac{2K}{\mu_0 M_0} + M_0 (N_x - N_z),$$

где  $M_o$  — намагниченность насыщения (Fe — 1.77·10<sup>7</sup>, Co — 1.42·10<sup>6</sup>, FePt — 7.35·10<sup>5</sup> А/м);  $N_x$ ,  $N_z$  — размагничивающие множители, для вытянутого эллипсоида

вращения 
$$N_x - N_z = \frac{1 - 3N_z}{2} = \frac{1}{2} - \frac{3}{m^2 - 1} \left[ \frac{m}{\sqrt{m^2 - 1}} \ln\left(m + \sqrt{m^2 - 1}\right) - 1 \right], \quad m = l/d$$

соотношение осей эллипсоида. Подставляя постоянные значения, получим:

$$H_c = 1.59 \cdot 10^6 \frac{K}{M_0}$$
 для  $d = 4$  нм,  $l = 4$  нм;

$$H_c = 1.59 \cdot 10^6 \frac{K}{M_0} + 0.333 M_0$$
 для  $d = 4$  нм,  $l = 20$  нм;

$$H_c = 1.59 \cdot 10^6 \frac{K}{M_0} + 0.457 M_0$$
 для  $d = 4$  нм,  $l = 50$  нм ;

$$H_c = 1.59 \cdot 10^6 \frac{K}{M_0} + 0.486 M_0$$
 для  $d = 4$  нм,  $l = 100$  нм ;

Получаем:  $H_{Co,50} = 1.41 \cdot 10^6 \ A/M$ ;  $H_{Co,100} = 1.45 \cdot 10^6 \ A/M$ ;

$$H_{FePt,4} = 1.43 \cdot 10^7 \ A/M \; ; \; H_{FePt,20} = 1.45 \cdot 10^7 \ A/M \; ; \; H_{FePt,50} = 1.46 \cdot 10^7 \ A/M \; ;$$
  $H_{FePt,100} = 1.46 \cdot 10^7 \ A/M \; .$ 

Величину магнитно-дипольных взаимодействий оценим на примере 20-нм частиц FePt. Магнитный момент такой частицы в силу однородного распределения намагниченности представляет собой произведение намагниченности частицы на ее объем:

$$|\vec{\mu}| = \frac{\pi d^2 l \cdot M_0}{6} = 1.23 \cdot 10^{-19} A \cdot M^2$$

Энергия взаимодействие двух точечных диполей (на расстояниях, значительно превышающих размеры самих диполей) пропорциональна магнитным моментам этих диполей и обратно пропорциональна кубу расстояния между ними:

$$E = \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r^3} \approx 2.4 \cdot 10^{-20} \, \text{Дж}$$

Поскольку в нашем случае диполи явно не точечные, плюс необходимо учитывать влияние всех ближайших соседей, то задача становится совсем не тривиальной. Тем не менее, указанная величина дает понятие о порядке величины взаимодействия.

## Харламова Марианна Вячеславовна

1. Интерес к исследованию магнитных наноматериалов в современном материаловедении обусловлен возможностью их использования в качестве носителей информации со сверхвысокой плотностью записи. Материалы, используемые в качестве среды записи информации, должны удовлетворять достаточно жестким требованиям. Во-первых, размер частиц нанофазы (размер отводимый на 1 бит информации) должен быть значительно меньше размера магнитного домена объемного материала (обычно 50 – 100 нм). Во-вторых, магнитные наночастицы должны обладать достаточно высоким магнитным моментом, значением остаточной намагниченности и коэрцитивной силой, необходимыми как для устойчивого считывания информации, так и для

стабильности записанной информации во времени (в настоящее время действует правило 10 летней стабильности информации, т.е. информация, записанная на некоторый носитель, должна оставаться неизменной как минимум в течение 10 лет). В то же время, уменьшение размера частиц приводит к значительному уменьшению этих параметров и препятствует уменьшению размера магнитных наночастиц ниже некоторой критической величины (20 – 30 нм), ограничивая тем самым плотность записи информации. Еще одним важным требованием является жесткое "закрепление" магнитных наночастиц в некоторой матрице или на подложке для предотвращения их перемещения в пространстве или контакта между частицами под действием внешнего поля.

Таким образом, увеличение плотности записи информации требует уменьшения размера области, занимаемой одним битом информации, что, в свою очередь, приводит к необходимости решения таких задач как:

- увеличение коэрцитивной силы считывающей/записывающей головки;
- увеличение коэрцитивной силы носителя информации;
- увеличение соотношения сигнал/шум;
- увеличение временной и температурной стабильности данных;
- уменьшение времени перезаписи бита;

Плотность записи на современных носителях информации достигает 80 Гб/дюйм<sup>2</sup>, и тенденция роста емкости носителей информации сохраняется уже на протяжении четырех десятилетий. В настоящее время изучается возможность использования сред для записи информации с плотностью, превышающей 1 T6/дюйм<sup>2</sup>. На сегодняшний день для решения вышеуказанных задач лидерами производства магнитных накопителей, компаниями IBM и Seagate, были предложены и введены в эксплуатацию технологии перпендикулярной записи, антиферерромагнитного сопряжения (Antiferromagnetic Coupling) и температурно-контроллируемой записи информации (Heat Assisted Magnetic Recording). Так, например, использование перпендикулярной записи позволило развернуть вектор намагниченности перпендикулярно оси подложки, что дало возможность значительно сократить размер области хранения бита информации по сравнению со стандартно применяемой схемой продольной записи (рис.1). Однако применение такой технологии требует использования магнитожестких материалов с высокими значениями коэрцитивной силы (порядка 4000 Ое) в качестве среды хранения информации, что в свою очередь ведет к необходимости увеличения коэрцитивной силы записывающей головки и сокращению расстояния между головкой и

магнитной средой. А следовательно, отсюда возникает ряд технологических задач по увеличению гладкости поверхности магнитной среды, уменьшению ее хрупкости и т.д.



Рис. 1. Схема реализации продольной (а) и перпендикулярной (б) записи.

Технология антиферромагнитного сопряжения, предложенная исследователями компании IBM, оказалась гораздо более простой в реализации и позволила значительно увеличить стабильность записываемой информации фактически без изменения состава магнитной среды. Основа данного метода заключается в разделении магнитной среды на две составляющих слоем диамагнитного вещества (рис. 2). В таком случае, нижняя часть магнетика как бы "удерживает" вектор намагниченности верхнего слоя (аналогично ситуации, которая реализуется в антиферромагнетике).

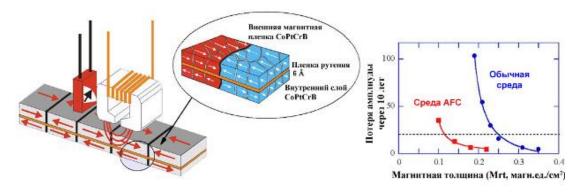


Рис. 2. Схема антиферромагнитного сопряжения магнитной среды хранения информации.

Следующий скачок в развитии устройств хранения информации произошел вместе с недавним открытием компанией Seagate температурно-контролируемой записи информации. Этот тип записи комбинирует в себе магнитную и оптическую запись и основан на локальном разогреве магнитной среды лазерным пучком (рис. 3). Локализация нагрева (минимальный радиус разогрева ~ 10 нм) позволяет использовать эффект зависимости коэрцитивной силы от температуры, то есть,

коэрцитивная сила разогретого участка значительно уменьшается, в то время как коэрцитивная сила среды на незначительном удалении от нагреваемого участка остается прежней. При этом "размораживаемый" участок может быть локально перемагничен не затрагивая соседние биты информации. Использование данного подхода позволяет не только значительно повысить локальность процесса перемагничивания, но и вообще не требует наличия отдельной записывающей головки, что позволяет значительно увеличить скорость перезаписи информации.

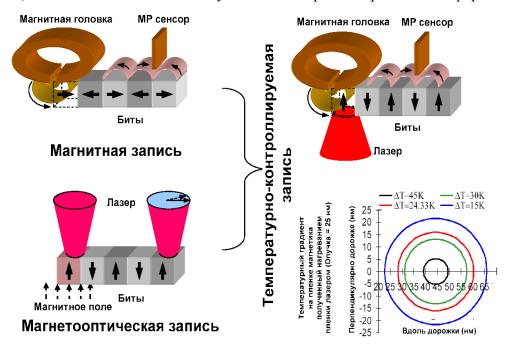


Рис. 3. Схема температурно-контроллируемой записи информации и температурные градиенты создаваемые нагреванием среды фокусированным лазерным пучком.

Тем не менее в настоящее время на один бит информации отводятся весьма значительные площади: ширина магнитной "дорожки" составляет порядка 1 мкм, длина области, отводимой под один бит, равна 50 – 70 нм, а соответствующая плотность записи информации не превышает 100 Гб/дюйм<sup>2</sup> (рис. 4а). В то же время, уже сегодня магнитная среда стандартного жесткого диска является наноструктурированной, с размером магнитных частиц порядка 15 нм. В первую очередь, невозможность сокращения размера физического домена (то есть геометрической области пространства, содержащей 1 бит информации) до области, занимаемой единичной частицей, связана с контактом соседних наночастиц и обменными взаимодействиями между ними. Естественным путем повышения плотности записи является разделение соседних наночастиц, и, по мнению

современных лидеров производства магнитных устройств хранения информации, записи наиболее перспективными средами являются упорядоченные наноструктуры с пространственным разделением активных элементов (patterned media, рис. 4б). Стандартным методом получения таких наноструктур являются процессы самоорганизации. Одним из наиболее перспективных примеров является массив плотноупакованных магнитных наночастиц FePt (рис. 4в). Теоретический расчет показывает, что использование таких сред в комбинации с технологией температурно-контролируемой записи информации даст возможность увеличить плотность записи до  $10 \text{ Тб/дюйм}^2$ . Однако, при размерах порядка 5-10 нм такие частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии. Кроме того, свободные наночастицы, как правило, нестабильны, склонны к агрегации и быстрому разрушению структуры, что приводит к необходимости создания поверхностного защитного слоя, который, естественно, уменьшает возможность использования таких структур в качестве носителей информации. Как известно, уменьшение размеров отдельной магнитной частицы приводит к значительному уменьшению величины коэрцитивной суперпарамагнитные силы, наночастицы  $H_c$ характеризуются нулевым значением что приводит к невозможности закрепления магнитного момента И, следовательно, К невозможности использования наночастиц с размером, меньшим  $D_{\rm crit}$ , для хранения информации. Ланная проблема, являющаяся фундаментальной, носит название "суперпарамагнитного предела".

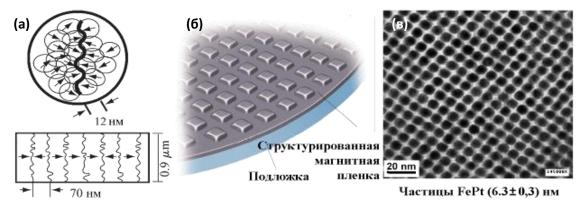


Рис. 4. Схемы дорожки современного жесткого диска (а), системы упорядоченных наноструктур спространственным разделением активных элементов (б) и реализация упорядоченного монослоя наночастиц FePt (в).

С теоретической точки зрения, возможным решением этой проблемы является использование сильно анизотропных наночастиц. Как уже говорилось выше, изменение анизотропии магнитных наночастиц позволяет значительно увеличить их коэрцитивную силу, а, следовательно, при равном объеме наночастиц значительно уменьшить размер физического домена. Так, теоретически оцененная плотность записи при условии совместного использования технологий температурно-контролируемой записи информации и перпендикулярной записи на магнитного сильно анизотропные частицы вещества, расположенные перпендикулярно подложке, составляет 50 Тб/дюйм<sup>2</sup>, и превышает плотность записи на современных носителях в 1000 раз.

Методы получения наноструктур с узким распределением по размерам можно условно разделить на две группы – физические и химические. Физические методы включают подходы нанолитографии (сфокусированным электронным или ионным пучком, зондом СЗМ), высокоэнергетические методы напыления (молекулярнолучевая эпитаксия, термическое, лазерное, плазменное и DC распыление), требующих наличия сложных энергопотребляющих устройств, но позволяющие создавать геометрически точные структуры. Однако даже на современном уровне развития технологии, предел точности, с которой можно воспроизвести этими методами ту или иную структуру, составляет более 5 нм. Кроме того, физические методы синтеза весьма трудоемки и требуют значительных материальных затрат. Более доступны основанные использовании химические методы, на пространственно-ограниченных систем (так называемых нанореакторов). К их числу относят мицеллы, пленки Ленгмюра-Блоджетт, микроэмульсии, а также твердофазные матрицы, обладающие однородным распределением пор по размеру. химических Одним наиболее распространенных методов получения наноматериалов является золь-гель синтез. С его помощью получают гомогенные оксидные системы, химическая модификация которых (восстановление, сульфидирование и т.д.) приводит к формированию наночастиц соответствующего материала в матрице. Следует отметить, что использование золь-гель метода получать наноматериалы с улучшенными функциональными свойствами благодаря контролю состава и структуры промежуточных продуктов. Он привлекателен также своей реализуемостью в лабораторных условиях. Однако этот метод имеет и серьезные недостатки. Во-первых, он не обеспечивает монодисперсности частиц. Во-вторых, не позволяет получать анизотропные наноструктуры, а также пространственно-упорядоченные структуры, состоящие из наночастиц, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга, или из параллельных нанопластин с прослойками инертной матрицы, которые можно синтезировать в нанореакторах. И наконец, в ряде случаев получение требуемого нанокомпозита невозможно из-за химического взаимодействия частиц с гелеобразующим агентом.

Необходимо отметить, что использование свободных наноструктур в качестве материалов затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Это связано с увеличением вклада удельной поверхности и связанной с ней избыточной поверхностной энергии в физико-химические свойства системы по мере уменьшения линейных размеров частиц до нанометровых, что приводит к возрастанию химической активности и усилению агрегации наночастиц. Чтобы предотвратить агрегацию наночастиц и защитить их от внешних воздействий (например, от окисления кислородом воздуха), наночастицы заключают в химически инертную матрицу. Анализ литературных данных показывает, что к настоящему времени разработаны десятки методов получения нанокомпозитов, которые можно условно разделить на две группы: получение свободных наночастиц с последующим включением их в матрицу и непосредственное формирование наноструктур в объеме матрицы в процессе химической модификации. Первая группа методов отличается простотой в реализации, однако накладывает серьезные ограничения на возможности выбора матрицы. В качестве последней, как правило, используют органические полимерные соединения, не отличающиеся высокой термической устойчивостью и не всегда обладающие необходимыми физическими свойствами. Кроме того, при инкорпорировании не исключены процессы агрегации наночастиц.

Вторая группа методов позволяет не только избежать этих недостатков, но и непосредственно контролировать параметры наночастиц в матрице на стадии их формирования. Используемые для этих целей матрицы должны содержать структурные пустоты, которые ΜΟΓΥΤ быть заполнены соединениями, последующая модификация которых приведет к формированию в них наночастиц. То есть структурные полости матрицы должны ограничивать зону протекания реакции с участием внедренных в них соединений, т.е. выступать в роли нанореакторов. Очевидно, что подбор соединений с различной формой структурных пустот, дает возможность осуществлять синтез наноструктур различной морфологии и анизотропии.

В качестве примера можно привести синтез наноматериалов с использованием пористых оксидных матриц (обычно  $SiO_2$  или  $Al_2O_3$ ). Однако, ввиду неупорядоченности пористой структуры таких матриц и достаточно широкого распределения пор по размерам, с их помощью практически невозможно получить удовлетворительно сформированные наносистемы. Как правило, нанокомпозиты, полученные на основе пористых оксидных матриц, используют в катализе, где требования к монодисперсности частиц и их морфологии не столь высоки. Для получения монодисперсных и пространственно-упорядоченных наноструктур используют пористые материалы с упорядоченной структурой пор, такие как мезопористый оксид кремния и цеолиты, имеющих одномерные каналы, двух- или трехмерные полости. В этом случае удается получить наночастицы нитевидной, пластинчатой или сферической формы (в зависимости от типа пористой структуры) с узким распределением частиц по размерам .

Упорядоченные матрицы (или нанореакторы) обычно классифицируют в соответствии с размерностью присутствующих в них пор. Особый интерес представляют твердотельные структуры с плотнейшей упаковкой цилиндрических пор. Такие структуры обладают наибольшими параметрами анизотропии среди всех известных пористых материалов и могут рассматриваться как одномерные. Следует ожидать, что наночастицы, формируемые в таких порах, будут обладать наибольшими параметрами анизотропии, и, следовательно, характеризоваться наиболее четко выраженными конфигурационно-чувствительными свойствами.

2. Рассчитаем критические размеры сферических наночастиц Fe, Co и FePt, при которых температура блокировки составляет 300 K. Температуру блокировки определяют как:

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\tau f_0)} \approx \frac{KV}{25k}$$

 $V = 4/3\pi R^3$  для сферической наночастицы,

Отсюда 
$$R = \sqrt[3]{\frac{75T_B k}{4\pi K}}$$
,

где  $k = 1,38*10^{-23}$  Дж/К. Константы магнитокристаллической анизотропии ( $K_I$ ):

$$K(Fe) = 4.8*10^4$$
Дж/м<sup>3</sup>

$$K(Co) = -58*10^2 Дж/м^3$$

$$K(\text{FePt}) = 3.1*10^4 \, \text{Дж/м}^3$$

Тогда получаем:

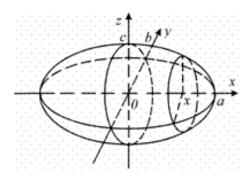
$$R(Fe) = \sqrt[3]{\frac{75*300*1,38*10^{-23}}{4*3,14*4,8*10^4}} = 8$$
нм

$$R(Co) = \sqrt[3]{\frac{75*300*1,38*10^{-23}}{4*3,14*58*10^2}} = 16,2$$
нм

$$R(FePt) = \sqrt[3]{\frac{75*300*1,38*10^{-23}}{4*3,14*3,1*10^4}} = 9,3$$
нм

3. Рассчитаем значения температур блокировки для анизотропных наночастиц Fe, Co, FePt диаметром 4 нм и длиной 4, 20, 50 и 100 нм.

$$T_B = \frac{\Delta E}{k \ln(\mathcal{J}_0)} \approx \frac{KV}{25k}$$



Определим объем эллипсоида

$$x^2/a^2 + v^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$$

Сечение эллипсоида плоскостью x = const есть эллипс

$$\frac{y^2}{b^2(1-x^2/a^2)} + \frac{z^2}{c^2(1-x^2/a^2)} = 1$$

с полуосями  $b\sqrt{1-x^2/a^2}$  ;  $c\sqrt{1-x^2/a^2}$  . Следовательно, площадь сечения

$$S(x) = \pi b \sqrt{1 - x^2 / a^2} \cdot c \sqrt{1 - x^2 / a^2} = \pi b c \left(1 - x^2 / a^2\right) \left(-a \le x \le a\right).$$

Поэтому объем Уэллипсоида равен

$$V = \int_{-a}^{a} \pi bc \left(1 - \frac{x^2}{a^2}\right) dx = \pi bc \left[x - \frac{x^3}{3a^2}\right]_{-a}^{a} = \frac{4}{3} \pi abc$$

Для наночастиц Fe:

1) Диаметр 4 нм, длина 4 нм.

$$V = 4/3\pi R^3$$
 (сферическая)

$$T_B = \frac{4K\pi R^3}{75k} = \frac{4*4.8*10^4*3.14*(2*10^{-9})^3}{75*1.38*10^{-23}} = 5K$$

2) Диаметр 4 нм, длина 20 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*4.8*10^4*3.14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(10*10^{-9})}{75*1.38*10^{-23}} = 23K$$

3) Диаметр 4 нм, длина 50 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*4.8*10^4*3.14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(25*10^{-9})}{75*1.38*10^{-23}} = 58K$$

4) Диаметр 4 нм, длина 100 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*4.8*10^4*3.14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(50*10^{-9})}{75*1.38*10^{-23}} = 117K$$

Для наночастиц Со:

5) Диаметр 4 нм, длина 4 нм.

$$V = 4/3\pi R^3$$
 (сферическая)

$$T_B = \frac{4K\pi R^3}{75k} = \frac{4*58*10^2*3,14*(2*10^{-9})^3}{75*1,38*10^{-23}} = 0,6K$$

6) Диаметр 4 нм, длина 20 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*58*10^2*3,14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(10*10^{-9})}{75*1,38*10^{-23}} = 2,8K$$

7) Диаметр 4 нм, длина 50 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*58*10^2*3,14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(25*10^{-9})}{75*1,38*10^{-23}} = 7K$$

8) Диаметр 4 нм, длина 100 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*58*10^2*3,14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(50*10^{-9})}{75*1,38*10^{-23}} = 14K$$

Для наночастиц FePt:

9) Диаметр 4 нм, длина 4 нм.

$$V = 4/3\pi R^3$$
 (сферическая)

$$T_B = \frac{4K\pi R^3}{75k} = \frac{4*3.1*10^4*3.14*(2*10^{-9})^3}{75*1.38*10^{-23}} = 3K$$

10) Диаметр 4 нм, длина 20 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*3,1*10^4*3,14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(10*10^{-9})}{75*1,38*10^{-23}} = 5K$$

11) Диаметр 4 нм, длина 50 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*3,1*10^4*3,14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(25*10^{-9})}{75*1,38*10^{-23}} = 38K$$

12) Диаметр 4 нм, длина 100 нм.

$$V = 4/3\pi abc$$

$$T_B = \frac{4K\pi abc}{75k} = \frac{4*3.1*10^4*3.14*(2*10^{-9})*(2*10^{-9})*(50*10^{-9})}{75*1.38*10^{-23}} = 75K$$

Коэрцитивную силу анизотропных наночастиц обычно оценивают из кривых перемагничивания. Приведенных данных недостаточно для вычисления коэрцитивной силы.

## Смирнов Евгений Алексеевич

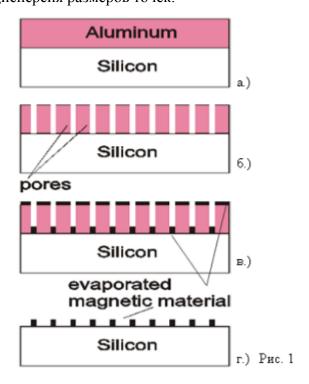
1. Наиболее экономически выгодным является формирование магнитных анизотропных наночастиц в немагнитной матрице (например, матрице оксида алюминия). При этом матрица получается анодным окислением полированной алюминиевой подложки в несколько стадий. После формирования каналов их можно заполнить с помощью карбонилов металлов или смеси растворов соответствующих реагентов. И при последующем отжиге в токе водорода получить упорядоченные массивы нанопроволочек. Диаметр каналов можно контролировать с помощью напряжения, т.е. получать каналы практически любого диаметра на уровне единиц и десятков нанометров. Далее матрицу можно растворить с использованием раствора щёлочи, при этом наночастицы не «пострадают».

Так же можно использовать мезопористый оксид кремния, полученный темплатным синтезом (с применением самоорганизующихся массивов ПАВ). Способы пропитки и дальнейшая технология практически не отличаются от метода с использованием мезопористого оксида алюминия.

#### Ромашка Михаил Юрьевич

- 1. Рассмотрим несколько известных методов формирования массивов магнитных наноточек.
  - а) Метод электрохимического осаждения.

Сначала на подложку (обычно кремниевую) осаждают слой алюминия (рис. 1.а). Затем с помощью установки, показанной на рис. 2, производят анодирование алюминия. В результате получается пористый оксид алюминия (рис. 1.б). Механизм формирования пор схематично изображен на рис. 3. Вариацией условий анодизации: электролиты (охаlіс, фосфорная, серная кислоты), напряжение и.т.д., можно добиться различного размера пор. После этого на поверхность конденсируется испарённый магнитный материал (рис. 1.в), который, попадая в поры, формирует наноточки (рис. 1.г). С помощью такой технологии можно получать наноточки размером порядка 10 нм, однако недостатком метода является довольно высокая дисперсия размеров точек.



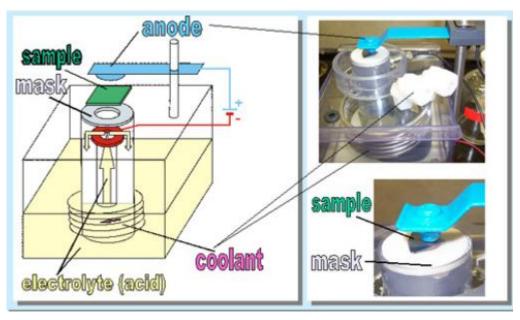
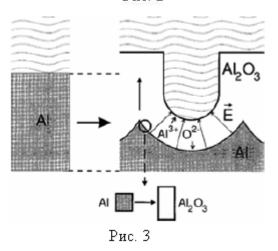


Рис. 2



### б) Метод коллоидного осаждения.

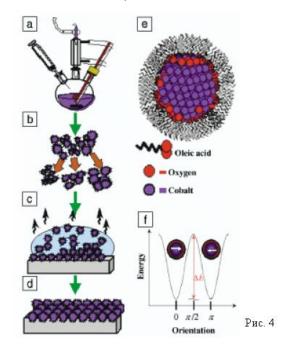
Процесс осаждения включает в себя преципитацию с селекцией по размеру, самоорганизацию, формирование сверхрешетки. На Рис. 4е изображена схема наночастицы с кристаллическим кобальтовым ядром, окисной поверхностью и монослойной «шубой» органического стабилизатора (сурфактанта). Не вдаваясь в детали технологии<sup>\*</sup>, отметим, что вариацией условий осаждения добиваются либо осаждения наночастиц, либо нанокристаллов.

290

<sup>\*</sup> S. Sun, C.B. Murray, and H. Doyle, in *Advanced Hard and Soft Magnetic Materials*, edited by M. Coey, L.H. Lewis, B.-M. Ma, T. Schrefl, L. Schultz, J. Fidler, V.G. Harris, R. Hasegawa, A. Inoue, and M. McHenry, (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **577**, Warrendale, PA, 1999) p. 385.

X. Peng, J. Wickham, and A.P. Alivisatos, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) p.g.

Данный метод позволяет создавать структуры наноточек диаметром около 6-10 нм с монодисперсностью до 1 атомного слоя (размеры с большой точностью контролируются условиями осаждения).

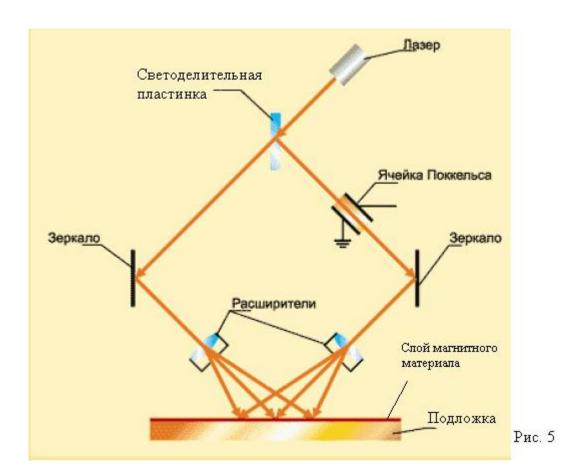


в) Метод «голографической литографии» (интерференционной литографии).

Сначала на подложку осаждают сплошной слой магнитного материала. Затем часть материала испаряют лазером, и получается упорядоченный массив наночастиц.

Лазерный луч разделяется на два пучка, которые, отражаясь от зеркал, интерферируют на поверхности материала (рис. 5). Образованная интерференционная картина представляет собой стоячие волны с длиной, зависящей от длины волны лазера и угла, образованного сходящимися лучами. В результате получается ряд экспонированных и неэкспонированных полос. Повернув подложку на 90° и выполнив второе экспонирование, получим необходимую нам сетчатую структуру.

Возможен другой порядок действий: сначала на подложку осаждать слой легкоиспаряемого и растворяемого материала. Проведя два экспонирования в перпендикулярных направлениях, мы получим «обращённую маску» (точки) с высоким разрешением. Далее «обратим маску» (осадим на поверхность другой материал, а первый материал (точки) растворим). Далее на маску осаждается магнитный материал. Может быть, можно даже растворить подложку и получить отдельно маску с высоким разрешением.



На мой взгляд, на сегодняшний день это один из наиболее совершенных методов создания упорядоченных наноструктур.

2. Спонтанное перемагничивание происходит, когда энергия теплового движения молекул близка или превосходит энергию намагниченности точки. Таким образом, критическая температура (температура блокировки) связана с объёмом частицы соотношением:

$$KV = \frac{4}{3} K \pi R^3 = kT_c \quad (1)$$

где K — константа магнитокристаллической анизотропии, V — объём частицы, k — постоянная Больцмана,  $T_c$  — критическая температура. Выразим отсюда критический радиус точки R:

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{kT_c}{\pi K}} \tag{2}$$

Сделаем вычисления, взяв значения K для Fe  $K \approx 10^4$  Дж/м³, для Co  $K \approx 10^5$  Дж/м³, для FePt  $K \approx 7 \cdot 10^6$  Дж/м³. Получим критические радиусы:

Для Fe: R = 4.6 нм;

Для Co: R = 2,2 нм;

Для FePt: R = 0.5 нм.

Диаметры, соответственно, в 2 раза больше.

3. Объём вытянутого сфероида равен  $V = \frac{4}{3}\pi R^2 \frac{h}{2} = \frac{1}{6}\pi D^2 h$  (D – диаметр, h – длина).

Подставляя это в формулу (1) и выражая температуру Т<sub>с</sub>, получим

$$T_c = \frac{\pi K}{6k} D^2 h \tag{3}$$

Коэрцитивную силу оценим следующим образом. Плотность энергии однородного магнитного поля равна  $\rho=\frac{B^2}{2\mu_0}$ . Коэрцитивная сила — это величина индукции

внешнего поля, которое нужно создать, чтобы размагнитить частицу. Будем считать коэрцитивную силу примерно равной по модулю собственному полю частицы, а плотность энергии этого поля будем считать равной К. Тогда получим формулу для оценки коэрцитивной силы:

$$B_c \approx \sqrt{2\mu_0 K} \tag{4}$$

Вычисления по формуле (3) дают (см. таблицу; в ячейках температура блокировки в кельвинах).

	<i>h</i> = 4 нм	20 нм	50 нм	100 нм
Fe	T = 24,4	122	305	610
Со	244	1220	3050	6100
FePt	17000	85000	213000	420000

Для FePt температура выше температуры плавления; поэтому такая оценка не имеет смысла. Можно сказать, что при комнатной температуре блокировки нет.

Оценка коэрцитивной силы по формуле (4) даёт:

Для Fe:  $B_c = 0.16$  Тл;

Для Со:  $B_c = 0.5$  Тл;

Для FePt:  $B_c = 4.2 \text{ Тл.}$ 

Оценим энергию магнитно-дипольного взаимодействия двух соседних частиц.

Магнитный дипольный момент одного атома равен  $m_0 = \mu_B J$  ( $\mu_B$  — магнетон Бора, J — момент количества движения, выраженный в единицах  $\hbar$  (т.е. безразмерная величина)). Тогда магнитный момент квантовой точки равен

$$m = \mu_B JN = \mu_B J \frac{\rho}{M} N_A V = \mu_B J \frac{\rho}{M} N_A \frac{1}{6} \pi D^2 h$$

(N -число атомов, M -молярная масса,  $\rho -$ плотность).

Поле диполя на прямой, перпендикулярной моменту (и проходящей через него) равно  $\vec{B} = -\mu \frac{\vec{m}}{r^3}$ , r — расстояние до диполя ( $\mu$  — магнитная постоянная; все формулы записаны в СИ). Значит, поле в центре одной точки, создаваемое соседней точкой, равно  $\vec{B} = -\mu \frac{\vec{m}}{8D^3}$ .

Тогда энергия взаимодействия двух точек примерно равна (две точки заменили точечными диполями):

$$W = -\vec{m}\vec{B} = \frac{m^2 \mu}{8D^3}$$
, или (оценочно положим  $J = 6$ )

$$W = \frac{(\mu_B N_A \frac{\rho}{M} \pi h)^2 \mu D}{8} = \frac{(\mu_B N_A \pi)^2 \mu}{8} \left(\frac{\rho}{M}\right)^2 h^2 D \tag{5}$$

Проведём вычисления, взяв плотности  $\rho(\text{Fe}) = 7800 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho(\text{Co}) = 8900 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho(\text{FePt}) = 16000 \text{ кг/м}^3$ .

Вычисления по формуле (5) дают (см. таблицу; в ячейках энергия взаимодействия в джоулях).

	<i>h</i> = 4 нм	20 нм	50 нм	100 нм
Fe	4,8·10 <sup>-14</sup>	1,2·10 <sup>-12</sup>	7,5·10 <sup>-12</sup>	3·10 <sup>-11</sup>
Co	5,6·10 <sup>-14</sup>	1,4·10 <sup>-12</sup>	8,7·10 <sup>-12</sup>	3,5·10 <sup>-11</sup>
FePt	9,7·10 <sup>-15</sup>	2,4·10 <sup>-13</sup>	1,5·10 <sup>-12</sup>	6·10 <sup>-12</sup>

#### Отделяем зерна от плевел... (2008, физика)

### Авторское решение

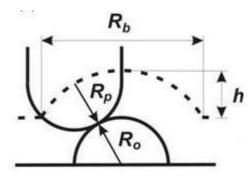
- 1. Полусфера характеризуется единственным параметром радиусом  $R_0$ . «Свертка» полусфер, одна из которых нанообъект на поверхности, а вторая зонд, даст изображение нанообъекта в виде шарового сегмента с высотой h и радиусом основания  $R_b$  Поскольку в случае полусферы эти величины равны, отклонение их отношения от единицы  $R_b/h 1$  может быть использовано как параметр искажения формы.
- 2. Исходя из ответа на предыдущий вопрос и считая, что количественной мерой искажения формы нанообъекта является величина  $R_b/h 1$ , выразим входящие в это выражение параметры через радиус полусферического наообъекта  $R_o$  и радиус полусферической вершины зонда  $R_p$ . Ясно, что радиус шарового сегмента будет составлять величину  $R_o + R_p$ , а высота будет равняться радиусу самого нанообъекта  $h = R_o$ . Радиус основания шарового сегмента

$$R_b = \sqrt{R_o (2(R_o + R_p) - R_o)} = \sqrt{R_o^2 + 2R_o R_p}$$

Вводя величину  $k = R_b/R_o$  получаем

$$\frac{R_b}{h} - 1 = \frac{\sqrt{R_o^2 + 2kR_o^2}}{R_o} - 1 = \sqrt{1 + 2k} - 1$$

что вполне может являться искомой зависимостью. Возможно также построение графика

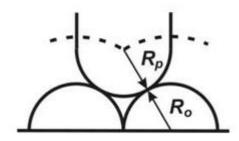


3. Исходя из условия задачи и геометрических соображений, глубина изображения нанообъектов будет составлять

$$R_o + R_p - \sqrt{(R_o + R_p)^2 - R_o^2}$$

На основании следствия из критерия Рэлея, необходимо определить  $R_o$ , при котором глубина изображения будет составлять 0.2 от величины  $R_o + R_p$ , учитывая, что  $R_p = 10$  нм. Решение получившегося уравнения приводит к величине  $R_o = 15$  нм.

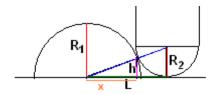
Особо стоит отметить тех, кто на основании полученного ответа укажет на крайне ограниченную применимость критерия Релея к задачам сканирующей зондовой микроскопии.



4. В первом случае высота изображения практически не зависит от  $R_p$  и поэтому оценивается практически безошибочно. С другой стороны,  $R_p$  сильно влияет на оценку поперечных размеров. Для оценки  $R_o$  необходимо выбирать высоту. Во втором случае высота определяется с точностью, сильно зависящей от соотношения  $R_p/R_o$ , в то время как поперечные размеры могут быть определены с высокой точностью, если нанообъекты разрешаются, поскольку увеличение отношения  $R_p/R_o$  будет приводить к уменьшению глубины изображения и не будет – к изменению поперечных размеров.

### Макеева Екатерина Анатольевна

1. Поскольку в рассматриваемом допущении расстояния между объектами на поверхности много больше размеров этих объектов, а также размеров иглы зонда, рассмотрим как изменение соотношения радиусов объекта и зонда повлияет на определение размера и формы нанообъекта.



Положение зонда относительно образца, представленное на схеме, - это крайняя нижняя точка их соприкосновения. Она, соответственно, отвечает, во-первых, границе объекта на АСМ-изображении (смещение на бесконечно малую величину вправо – объекта нет, есть только поверхность, влево – есть только объект), вовторых, максимальной определяемой высоте объекта.

На схеме:

 $R_1$  – радиус объекта;

 $R_2$  – радиус иглы зонда;

 $L = \sqrt{R_{\rm l}^2 + 2R_{\rm l}R_{\rm 2}}$  — расстояние от точки касания зондом поверхности до центра образца;

 $h = R_1 * R_2 / (R_1 + R_2)$  — высота точки касания образца,  $R_1 - h/2$  — определяемая высота образца;

$$x = \frac{R_1\sqrt{R_1^2 + 2R_1R_2}}{R_1 + R_2}$$
 — расстояние от центра образца до перпендикуляра,

восстановленного из точки касания иглы зонда и образца.

Таким образом, в качестве параметров, характеризующих искажение формы образца, можно рассмотреть:

1) искажение линейных размеров а:

 $a = (1-x)/(2*R_1)$  (на сколько реальное изображение больше ACM-изображения), где (1-x)/2 – условно примем за границу объекта на изображении;

2) искажение высоты объекта b:

 $b = h/(2R_1)$  (на сколько образец на изображении ниже, чем в реальности).

Следовательно, реальный сферический объект будет отображаться как половина фигуры вращения эллипса с осями h, (1-x)/2.

2. 1)  $R_1 = 10R_2$ 

a = 1,065, b = 0,045 — почти без искажений,

2)  $R_1 = R_2$ 

a = 1.298, b = 0.25

3)  $R_1 = 0.1R_2$ 

$$a = 2,38, b = 0,45$$

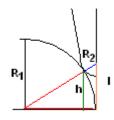
Таким образом, если размер образца в 10 раз меньше, чем иглы зонда, такое определение можно считать достоверным лишь условно. По-видимому, данное соотношение размеров можно считать предельным для метода АСМ.

3.  $R_1$  – радиус объекта;

 $R_2$  – радиус иглы зонда;

 $l = \sqrt{R_2^2 + 2R_1R_2}$  — длина перпендикуляра, восстановленного до поверхности из центра кривизны иглы зонда;

h — высота точки касания образца.



По критерию Релея,  $h/R_1 = 0.8$  (интенсивность минимума суммарного сигнала, который находится между объектами, должна составлять около 80% от максимальной интенсивности этого суммарного сигнала). Тогда, из подобия треугольников,

$$h/l = R_1/(R_1 + R_2)$$
 или  $\sqrt{R_2^2 + 2R_1R_2}$   $/(R_1 + R_2) = 0.8$ 

 $\Rightarrow$   $R_1 = 5,4$  нм, то есть при  $R_1/R_2 < 0,54$  микроскоп не сможет различить такие объекты.

4. Для первого случая достоверным является случай, когда  $R_1/R_2 = 0,1$ , для второго -0.54.

Следовательно, когда расстояние между объектами превышает размеры иглы зонда и самих объектов, определение его формы будет более точным

### Евтушенко Евгений Геннадиевич

Прежде чем перейти к ответам на вопросы, стоит отметить, что оценка степени искажения топографических характеристик (площадь заполнения поверхности, объем объектов) мною уже проводились на примере АСМ-изображений мономолекулярных пленок антител на поверхности ВОПГ в работе Е.Г. Евтушенко, И.Н. Курочкин, Е.А. Донцова, и др. Наноразмерные пленки антител на основе полиэлектролитов для целей высокочувствительной иммунодиагностики // Российские нанотехнологии 2007, т. 2, с. 145-153.

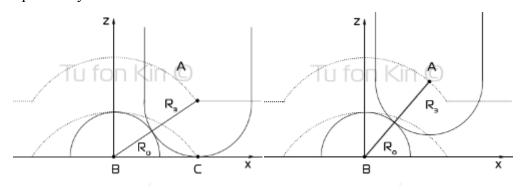
Также оговоримся, что мы не будем рассматривать другие факторы уширения объектов на АСМ изображении, такие как деформация объектов под действием зонда; уширение, связанное случайным разбросом точек «касания» **ЗОНДОМ** поверхности полуконтактном режиме; уширение, связанное с наличием на поверхности капиллярного слоя жидкости; искажение формы объектов, связанное с негоризонтальностью поверхности; сдвигание объектов зондом И проч. То есть рассматривается идеализированная чисто геометрическая задача взаимодействия жестких тел известной формы, зонд имеет цилиндрическую симметрию, ось зонда перпендикулярна поверхности.

параметрами, определяющими искажение формы объектов, будут параметры геометрии зонда (радиус закругления окончания, угол раствора конуса) и радиус объекта. Еще одним фактором, влияющим на кажущийся объем АСМ-образов жестких объектов, является «недоступность для зонда» нижней поверхности объектов. В случае полусфер, лежащих на подложке, этот фактор отсутствует. Если же рассматривать модель, подразумевающую еще и деформацию объектов, то необходимо также знать модули упругости материалов зонда, объекта и подложки. Стоит также отметить, что искажение формы объектов на АСМ-изображении присутствует всегда, вне зависимости от размера объектов, варьируется лишь степень искажения в зависимости от соотношения размеров зонда и объекта. Для небольших объектов (размером меньше радиуса зонда или сравнимым с ним) искажение формы вносит очень значительный вклад в формирование АСМизображения и зависит в основном от соотношения радиуса закругления зонда и радиуса объекта. Для относительно больших объектов (микроструктуры, целые клетки, споры бактерий и т.д.) относительный вклад геометрии зонда существенно меньше и в основном определяется углом раствора конуса (это зависит от «крутизны стенок» объекта: чем круче, тем большее влияние оказывает именно

1. Очевидно, что в оговоренном приближении жестких тел единственными

2. Хотя задача трехмерная, цилиндрическая симметрия зонда и сферическая симметрия объекта позволяют рассмотреть двумерный вариант (центральное сечение зонда и объекта) и по аналогии перенести полученный результат на трехмерный случай.

коническая часть зонда).



Puc. 1 Puc. 2

Обратимся к рис.1. Точка A — центр сферической части зонда, точка B — центр объекта. Начало координат поместим в точку B. Из геометрических соображений видно, что  $z_A = \sqrt{(R_O + R_3)^2 - x_A^2}$ . АСМ-образ данного объекта есть по сути путь,

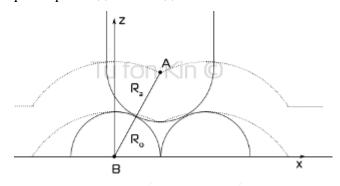
описываемый центром зонда с точностью до  $R_3$  (показаны на чертеже пунктирными линиями). Этот путь является дугой окружности радиуса  $R_0 + R_3$ . Определим длину хорды, на которую опирается данная дуга. Для этого обратимся к рис.2. На нем показана ситуация, когда зонд касается одновременно и объекта, и поверхности. Искомая хорда (она же полуширина АСМ-образа объекта):

 $BC = \sqrt{(R_O + R_3)^2 - R_3^2} = \sqrt{R_O^2 + 2R_OR_3}$  . Отношение ширины ACM-образа объекта к ширине объекта  $\lambda = \frac{\sqrt{R_O^2 + 2R_OR_3}}{R_O} = \sqrt{1 + 2\frac{R_3}{R_O}}$  . При этом очевидно, что высота объекта совпадает с высотой его ACM-образа.

Переходя к трехмерному случаю, получаем, что АСМ-образ объекта представляет собой сегмент сферы. Радиус этой сферы равен  $R_O+R_3$ , высота сегмента равна  $R_O$ . Исходя из этого, рассчитаем, во сколько раз площадь АСМ-образа превышает площадь реального объекта:  $p=\frac{4\pi(R_O^2+2R_OR_3)}{4\pi R_O^2}=1+2\frac{R_3}{R_O}$  и аналогичную

характеристику для объема: 
$$v = \frac{\frac{1}{3}\pi R_O^2(3(R_O+R_3)-R_O)}{\frac{\frac{4}{3}\pi R_O^3}{2}} = \frac{3R_3+2R_O}{2R_O} = 1+\frac{3}{2}\frac{R_3}{R_O}$$
.

3. Изобразим на чертеже (рис.3) центральное сечение двух близлежащих объектов и проследим траекторию прохождения зонда.



Puc. 3

Минимум на этой кривой соответствует моменту, когда зонд касается одновременно двух объектов. В этот момент времени  $x_{\scriptscriptstyle A}=R_{\scriptscriptstyle O}$  .

$$z_A = \sqrt{(R_O + R_3)^2 - R_O^2} = \sqrt{R_3^2 + 2R_3R_O}$$

Согласно критерию Релея,  $z_A$  должен равняться  $R_3 + 0.8R_O$ . Решая это уравнение относительно  $R_O$ , получаем  $R_O = 0.625 \, R_3 \approx 6.3 \, \mu M$  .

4. Случай (a) уже был подробно разобран в пункте 2 настоящей задачи. Выпишем еще раз основные выводы:

высота АСМ-образа объекта отражает высоту реального объекта; отношение ширины АСМ-образа объекта к ширине объекта

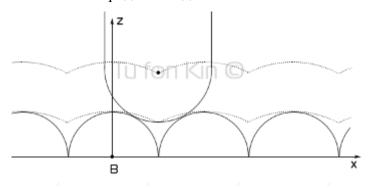
$$\lambda = \frac{\sqrt{R_O^2 + 2R_O R_3}}{R_O} = \sqrt{1 + 2\frac{R_3}{R_O}} \; ;$$

отношение площадей АСМ-образа и реального объекта:

$$p = \frac{\pi (R_O^2 + 2R_O R_3)}{\pi R_O^2} = 1 + 2\frac{R_3}{R_O};$$

отношение объемов: 
$$v = \frac{\frac{1}{3}\pi R_O^2(3(R_O+R_3)-R_O)}{\frac{4}{3}\pi R_O^3} = \frac{3R_3+2R_O}{2R_O} = 1+\frac{3}{2}\frac{R_3}{R_O}$$
.

В случае (б) будем считать, что объекты имеют размер, превышающий 6.3 *нм*, то есть разрешаются по Релею. Продолжим добавлять объекты на наш чертеж (рис.4).

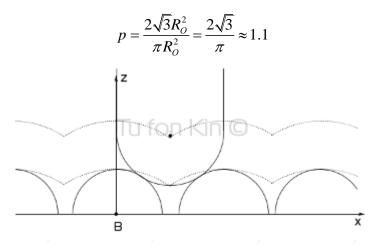


Puc. 4

Видно, что при двух «соседях» ширина объекта на АСМ-изображении совпадает с реальной шириной объекта (в случае гексагональной укладки объектов каждый АСМ-образ имеет ось шестого порядка и ограничен шестью линиями, отделящими его от соседей; окружность, вписанная в такой многоугольник, показывает реальный радиус нанообъекта).

Однако в случае плотного заполнения заниженной является высота объектов (если только где-то в монослое нет «дырки», где бы зонд касался поверхности). Для гексагональной упаковки «уровнем отсчета» будут точки, в которых зонд касается сразу трех соседей. Кажущаяся высота объектов равна  $R_O + R_3 - \sqrt{(R_3 + R_O)^2 - \frac{1}{3}R_O^2}$ . Для уже рассмотренного случая наночастиц размером 6.3 нм кажущаяся высота составляет 1.7 нм. Чем больше отношение радиуса объекта к радиусу закругления зонда, тем меньше искажение высоты.

Отношение площадей АСМ-образа и реального объекта при гексагональной упаковке не зависит от радиуса зонда (при условии разрешения объектов, конечно же) и равно отношению площадей шестиугольника со стороной  $\frac{2R_O}{\sqrt{3}}$  и вписанной в него окружности:



*Puc.* 5

И, наконец, еще одно «но». Может показаться, что АСМ-исследования плотных монослоев наночастиц являются универсальным методом получения информации о реальных латеральных размерах объектов. Однако стоит помнить, что при необратимой адсорбции объектов на поверхность мы имеем дело с «псевдоплотным» заполнением, когда между частицами есть промежутки, но в них уже «не влезают» другие частицы. АСМ-образы таких систем будут выглядеть как сплошные монослои, зачастую на АСМ-образах таких систем даже можно распознать области с гексагональным и кубическим мотивами заполнения. Однако средняя ширина АСМ-образов таких систем завышена по сравнению с реальными размерами (рис. 5).

#### Харламова Марианна Вячеславовна

1. Прежде всего, искажение объектов зависит от того, какой тип съемки АСМ изображения мы используем – режим постоянной высоты, либо режим постоянной силы. Кроме того, разрешение будет определяться шагом кантилевера. Минимальное искажение равно изображения на объекте равно одному шагу кантилевера. Кроме того, радиус кривизны конца кантилевера также вносит искажение.

То есть объект на изображении будет выглядеть не как полусфера, а как половина эллипсоида, за счет того, что размеры в плоскости несколько изменились.



2. Точность позиционирования кантилевера менее чем 0,1 Å, следовательно будем рассматривать только искажения вносимые самой формой кантилевера.

Сначала рассмотрим объект, высота которого не превышает радиуса кривизны зонда.

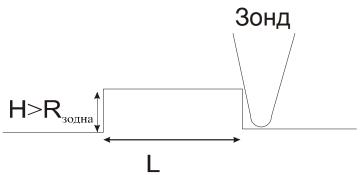


Параметр L будет искажен на  $2R_{30h\partial a}$ , таким образом в данном случае ошибка в определении размеров составит:

 $\varepsilon_L = \frac{2R}{L}$ ; пусть у нас имеется объект с длинной 100 нм, тогда ошибка в

определении параметра L составит: 
$$\varepsilon_L = \frac{2*10^{-8} \,\mathrm{M}}{1\cdot 10^{-7} \,\mathit{M}} = 0,2 = 20\%$$
.

Теперь рассмотрим случай, когда высота объекта превышает радиус кривизны кантилевера.



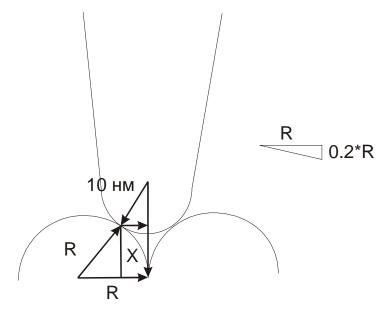
Тогда искажения линейных размеров у основания будут складываться из искажения за счет радиуса кривизны и за счет угла раствора

$$\Delta L = 2R + 2h \cdot tg(\alpha_{\text{pactbopa}}/2)$$

$$\varepsilon_L = \frac{2R + 2h \cdot tg(\alpha_{\text{pactbopa}}/2)}{L}.$$

Пусть у нас имеется объект с высотой 50 нм и длинной у основания 100 нм, тогда

ошибка будет равна 
$$\varepsilon_L = \frac{2 \cdot 10^{-8} \, \text{м} + 2 \cdot 5 \cdot 10^{-8} \cdot tg(11^\circ)}{100 \cdot 10^{-9} \, \text{м}} = 0,394 = 39,4\%$$



3. Установим при помощи критерия Рэлея разрешение стандартных кремниевых зондов, для поверхности полностью покрытой полусферами:

Воспользуемся соотношениями подобия треугольников:

$$\frac{R}{x} = \frac{10}{10 - 0.2R}$$
$$x = \frac{10 - 0.2R}{10}$$
$$\sin a = (\frac{10 - 0.2R}{10})$$

Теперьвыразим одну из сторон треугольника,

как:

$$L^2 = (10+R)^2 - R^2;$$

С другой стороны этоже равно:

$$L = (10 + R)\sin \alpha$$

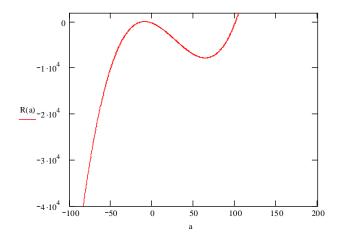
Преравняем и получим:

$$-R^{2} + (R+10)^{2} = (R+10)^{2} (\frac{10-0.2R}{10})^{2}$$
$$100*(100+20R) = (R^{2} + 20R + 100)(100-4R+0.04R)$$
$$100-4R^{2} - 80R - 400 + 0.04R^{3} + 0.8R^{2} + 4R = 0$$
$$0.04R^{3} - 3.2R^{2} - 76R - 300 = 0$$

Решим это уравнение графически, и получим, что минимальный радиус полусфер равен 98 нм.

4. В случае, когда нанообъекты расположены далеко друг от друга точность в определении параметров составляет порядка 80%.

В случае, же если объекты заполняют поверхность монослоем



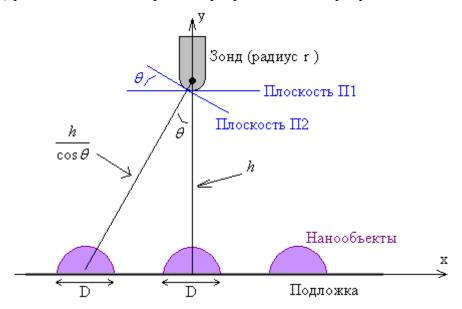
точность определения высоты будет составлять 20% (из критерия Рэлея). Точность определения других размеров составит порядка 80%.

### Смирнов Евгений Алексеевич

- 1. На рисунке ниже представлена схема сканирования при заданных условиях. Следовательно, параметрами, которые будут характеризовать искажение формы нанообъектов на АСМ изображении, будут: а) неидеальность формы острия кантилевера, б) из-за сферичности закрашенная область на рисунке будет относиться к самому нанообъекты, если размеры такого объекта малы по сравнению с остриём, то это будет приводить к большим ошибкам в определении радиуса нанообъекта, в) крип-эффект (запаздывание реакции, изменении размеров, на изменение величины управляющего напряжения), так же приводящий к погрешностям определения размеров.
- 2. –
- 3. Для простоты расчётов угол раствора конуса, как и в предыдущем вопросе, учитывать не будем.

Идеализируя ситуацию, предположим, что нанообъекты имеют сферическую форму и заполняют поверхность таким образом, что каждая наночастица касается только 4 соседей. При этом, максимальная погрешность, неточность измерения, определятся так, как указано на рисунке слева. Справа приведен вид сверху такой упаковки (пунктирной линией обозначено положение зонда, которое будет соответствовать минимальной погрешности имерения).

1. Пусть зонд находится на высоте h над подложкой (см. рис) и пусть линейные размеры объекта, полученные при нахождении зонда строго над объектом (в середине) равны x и z. Ось z перпендикулярна плоскости рисунка.



При наблюдении объекта, находящегося не строго под зондом, его размеры по осям x и z искажаются. Введём угол  $\theta$  — параметр, характеризующий смещение зонда над объектом. Искажение вызвано двумя эффектами, которые условно назовём «эффект проецирования» и «эффект угла наблюдения».

а) Эффект проецирования. В момент, когда зонд находится строго над объектом, его размер определяется размерами его проекции на плоскость  $\Pi l$  (см. рис) и равны x и z.

Когда зонд смещён, размеры объекта определяются уже проекцией на плоскость  $\Pi 2$  и равны, как следует из рисунка,

$$x' = x \cdot \cos\theta$$
,

(соотношение длин отрезка в плоскости  $\Pi 1$  и его проекции на плоскость  $\Pi 2$ ).

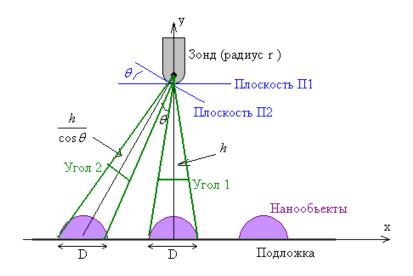
$$z' = z$$

(по оси z в этом случае ничего не меняется).

б) Эффект угла наблюдения. Размеры, полученные при измерении таким зондом, зависят не только от длин проекций отрезков на плоскости  $\Pi 1$  и  $\Pi 2$ , но и от угла  $\alpha$ , под которым видны эти объекты (см. следующий рисунок, *угол* 1 и *угол* 2). Угол  $\alpha$ , очевидно, обратно пропорционален расстоянию между зондом и объектом. Размеры, полученные при измерении, пропорциональны углу  $\alpha$ . Отсюда получаем второе искажение длин:

$$x'' = x' \cdot \cos\theta$$
,

$$z'' = z' \cdot \cos\theta$$
,

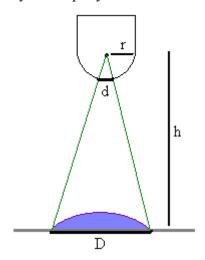


Собирая вместе два эффекта, имеем:

$$x'' = x \cdot \cos^2 \theta,$$
$$z'' = z \cdot \cos \theta.$$

При таких преобразованиях окружность превращается в эллипс.

2. Пусть радиус зонда равен r, радиус объекта -D, а расстояние до подложки -h. Радиус зонда (10 нм) много больше шага, с которым движется зонд (менее ангстрема). Рассмотрим следующий рисунок.



В идеализированном случае, если бы зонд был точечным и шаг бесконечно малым, размер объекта можно было бы определить сколь угодно точно. Реально зонд имеет конечный радиус, и из-за этого возникает погрешность в «локализации» объекта. Эту погрешность можно оценить величиной d на рисунке (границы объекта невозможно определить с точностью, превышающей d).

Из подобия треугольников, очевидно, следует:

$$d = \frac{r}{h}D\tag{1}$$

Подставляя численные значения r=10 нм, h=200 нм, имеем относительную погрешность d/D порядка 5%.

Из пункта 1 следует, что если зонд находится не строго над объектом, то погрешность по оси x умножается на  $\cos^2\theta$ , а по оси z — на  $\cos\theta$ . Погрешность размеров по x чуть меньше, чем по z.

3. Из оптики известно, что критерий Рэлея (во введённых выше обозначениях, полагая, что r – радиус окуляра) записывается в виде

$$\frac{D}{h} = 1,22\frac{\lambda}{r} \qquad (2)$$

Но возникает вопрос: как оценить длину волны сигнала  $\lambda$ ? Предположим, что её можно оценить порядком погрешности  $d=\frac{r}{h}D$ . Рассматривая (2) как уравнение относительно  $\lambda$ , где D — искомая разрешающая способность, получим  $\lambda=0.82\,\frac{r}{h}\,D\approx d$ , что годится для оценки.

Т.к. объекты сплошь покрывают поверхность, то поверхность является периодической структурой типа дифракционной решётки (по расположению источников сигналов). Поэтому угол между направлениями на два соседних максимума (равны углу  $\theta$  на рисунках) можно найти из известной формулы:

$$D\sin\theta = \lambda$$
 (3)

С другой стороны,  $\sin\theta = \frac{D}{h}$ . Собирая (1) и (3) с учётом  $d \approx \lambda$ , имеем:

$$D \approx r = 10$$
 HM.

т.е. разрешающая способность примерно равна радиусу зонда.

Этот результат можно получить и по-другому. Мы рассматривали равенство (2) как уравнение для оценки длины волны «сигнала», принимаемого зондом. Чтобы применить его для оценки разрешающей способности, нужно учесть, что при сканировании сплошного ряда объектов один объект находится под наблюдением в течение примерно того времени, когда зонд проходит над ним. Поэтому в формулу (2) нужно вместо радиуса зонда r подставить радиус объекта D. Имеем:

$$D pprox \sqrt{1{,}22\lambda h} = \sqrt{1{,}22rac{r}{h}Dh}$$
 , откуда

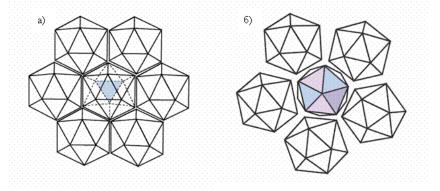
$$D \approx r = 10$$
 HM.

4. Точность определения размеров объектов по осям *х* и *z* в случае, когда они находятся на подложке на больших расстояниях друг от друга, мы определили в пункте 2. Точность определения размеров по оси *у* в этом случае много больше (т.е. погрешность меньше), т.к. здесь конечные размеры зонда почти не играют роли (расстояния по *у* вычисляются просто из известных потенциалов взаимодействия атомов; сканирования, как такового, нет).

В случае, когда объекты расположены вплотную друг к другу, точность измерений по x и z увеличивается, т.к. теперь не надо находить границы объектов, которые размыты. Вместо этого достаточно найти расстояние между двумя максимумами или минимумами притяжения. А точность измерений по оси y уменьшается, т.к. сигнал в точке нахождения зонда есть суперпозиция сигналов многих объектов, и из неё вычислить y гораздо сложнее.

#### Вирус Менго (2009, школьники, биология)

- 1. Ответ на первый вопрос задачи должен содержать три основные идеи. Во-первых, вирус, по понятным причинам, не должен быть слишком большим, а нагромождение произвольного количества одинаковых белков может приводить к созданию неожиданно крупных оболочек. Во-вторых, образование замкнутой оболочки из определенного числа белков должно быть энергетически выгодно, то есть должно реализовывать минимум энергии. Значит, нельзя допустить, чтобы одинаковые белки оказались в разных внешних условиях: при этом у одних энергия будет минимальна, зато другие будут иметь большую энергию связей. Чтобы одинаковые субъединицы были химически эквивалентны, нужна их эквивалентность в пространстве, то есть симметрия.
- 2. В результате сорбции на слюду и под действием силы со стороны зонда АСМ вирус выглядит немного ниже 30 нм. Поэтому, все три частицы ниже 30 нм. При этом, изолированно лежащие частицы деформируются сильнее, чем те, которые лежат группами. Одиночная частица 1 ниже, чем 2 и 3, лежащие в группах.



Варианты расположения вирусных частиц на плоскости.

Рассмотрим подробнее ситуацию с 2 и 3 частицами. Вирус Менго представляет собой икосаэдр. Разумеется, АСМ не позволяет визуализировать форму изолированной частицы: такие частицы выглядят на изображении скорее как шарики. Но, когда частицы агрегируют на поверхности слюды, сформированная ими пленка, как и сами частицы, имеет определенную симметрию. Как правило, при сорбции на слюду вирус ложится на ее поверхность одной из двадцати граней. При этом его проекция на плоскость представляет собой шестигранник, и вплотную с ним могут расположиться шесть частиц (см. рисунок).

Именно так расположена частица 2. Если же икосаэдр касается подложки одной из вершин, то в проекции получается пятиугольник (см. рисунок) как в случае с частицей 3. Подсчитаем, какая должна быть разница в высоте таких частиц.

Радиус сферы, вписанной в икосаэдр со стороной a:

$$r = \frac{1}{4\sqrt{3}} \left( 3 + \sqrt{5} \right) a$$

Радиус сферы, описанной вокруг икосаэдра со стороной а:

$$R = \frac{1}{4}\sqrt{2(5+\sqrt{5})} a$$

Разница между ними оказывается сравнительно велика:

$$\Delta = \frac{R - r}{(R - r)/2} \approx 0,24$$

и должна быть хорошо заметна на АСМ-изображениях.

Можно взглянуть на эти три частицы иначе. Если вирусная частица лежит, опираясь на ребро, то ее проекция на плоскость так же представляет собой шестиугольник. В этом случае можно считать, что одиночная частица 1 лежит на грани, частица 2 на ребре, а 3 — на вершине.

# Тепловизор (2009, простые задачи)

- 1. В атомах теллура валентными являются 5р и 6s-орбитали, а в атомах селена 4р и 5ѕ-орбитали. Следовательно, в атомах теллура валентные орбитали лежат выше по энергии, чем в атомах селена. Это приводит к тому, что когда дырка в кристалле CdSe подходит к кристаллу CdTe, электрон из кристалла CdTe «сваливается» в неё и рекомбинирует (это происходит более интенсивно, чем при движении электронов и дырок в обратном направлении). В кристалле CdTe образуется дырка, которая дрейфует к токосъёмному электроду. Таким образом, в кристалле CdSe происходит транспорт электронов, а в CdTe – транспорт дырок (по направлению к съёмным То есть, тепловые фотоны попадают на точки CdTe и электродам). взаимодействуют с электронами (вызывают электронные переходы на более высокие уровни, как будет показано ниже), и за счет этого плотность тока через гетеропереход между CdTe и CdSe увеличивается. Свет излучается при рекомбинации электронов и дырок вблизи гетероперехода. Для увеличения эффективности преобразования возможен вариант создания большого числа слоёв точек CdTe.
- 2. Оценим требуемые для работы размеры квантовых точек. Сначала сделаем оценки по энергии. Тепловые фотоны, излучаемые нагретыми телами на Земле, имеют частоты порядка  $10^{12}-10^{13}$  Гц (это можно грубо оценить, например, из закона Вина, или узнать из шкалы электромагнитных волн). Вообще говоря, инфракрасный диапазон достаточно широкий, но мы возьмём для оценки энергию фотонов порядка  $hv \sim 6\cdot 10^{-21}$  Дж  $\approx 0.04$  эВ. Эта энергия много меньше ширины запрещённой зоны в обоих материалах. Следовательно, взаимодействие теплового излучения с веществом заключается в возбуждении чисто электронных уровней. Разность уровней энергии в квантовой точке равна

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2md^2},$$

где d — характерный размер (диаметр) точек, m — эффективная масса электрона. Отсюда выразим d:

$$d = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\Delta E}}$$

Расчёт даёт dCdTe ~ 2,5 нм.

Энергия фотонов, испускаемых при рекомбинации электронов и дырок в CdSe, равна

$$h\, \nu_{\rm heat} = E_{\rm g} \, + \frac{\hbar^{\,2}}{2m_{\rm l}d^{\,\prime 2}} + \frac{\hbar^{\,2}}{2m_{\rm l}d^{\,\prime 2}} = E_{\rm g} \, + \frac{\hbar^{\,2}}{2d^{\,\prime 2}} \frac{m_{\rm l} + m_{\rm l}}{m_{\rm l}m_{\rm l}}$$

где d' – диаметр точек CdSe, а  $m_1$  и  $m_2$  – эффективные массы электрона и дырки соответственно. Предыдущая оценка показывает, что второй член в этой формуле много меньше первого (если диаметры первых и вторых точек примерно одинаковы). Оценим в этом случае длину волны излучения:

$$\lambda_{\text{min}} \approx \frac{hc}{E_g} \approx 690 \text{ hm}$$

Это попадает в область красного света (близко к инфракрасной границе). Человеческий глаз более чувствителен к зелёному свету ( $\lambda_3 = 540$  нм). Добиться излучения зелёного света можно, уменьшив размеры точек CdSe. Нужный размер точек можно найти из формулы, приведённой выше, выражая d':

$$d' = \sqrt{\frac{\hbar^2 (m_1 + m_2)}{2m_1 m_2 (\frac{hc}{\lambda_s} - E_g)}}$$

Расчёт даёт  $d_{\text{CdSe}} \sim 1$  нм.

Для более точного расчёта нужно сравнить ширину запрещённой зоны в объёмном веществе и в квантовых точках соответствующих размеров. Источник тока нужен для стабилизации тока в цепи (цепь обязательно должна быть замкнута), компенсации тепловых потерь в цепи, а также усиления эффекта преобразования фотонов. Если источника не будет, то вблизи гетероперехода в CdSe быстро образуется избыточная плотность электронов, а в CdTe — плотность дырок, и транспорт электронов через переход прекратится.

3. Порог чувствительности глаза человека по интенсивности (при которой можно различать предметы и сравнивать яркость) составляет порядка  $I_o = 10^{-4} \, \mathrm{Bt/m^2}$ . Интенсивность излучения (мощность излучения с единицы площади поверхности) нагретых тел оценим по закону Стефана-Больцмана:

$$I = \sigma T^4 = 4,67 \cdot 10^{-8} \frac{\Pi x}{M^2 \cdot c \cdot K^4}$$

где T — температура в кельвинах. Для предметов при T = 300 К имеем:  $I_I \approx 380~{\rm BT/m}^2$ . Для тела человека (абсолютно чёрного, но для оценки годится) имеем  $I_I \approx 430~{\rm BT/m}^2$ .

Оценим расстояние, с которого можно увидеть круглый экран площадью  $S_o = 1 \text{ м}^2$  при температуре 300 K, если окружающие тела нагреты до меньшей температуры.

Если это расстояние много больше 1 м, то интенсивность обратно пропорциональна квадрату расстояния:

$$I \approx I_1 \frac{S_0}{4\pi R^2}$$

Максимальное расстояние найдём из условия

$$I_0 \approx I_1 \frac{S_0}{8\pi R^2}$$

где мы учли, что КПД тепловизора равен 0,5. Имеем:

$$R \approx \sqrt{\frac{I_1}{I_0} \frac{S_0}{8\pi}}$$

Расчёт даёт *R* ~ 390 м.

Оценим толщину стены из железа, бетона и кирпича, через которую можно увидеть человека. Показатель поглощения (коэффициент линейного поглощения) инфракрасного излучения для железа имеет порядок  $\alpha_{sc} \sim 10^7 \text{ м}^{-1}$ , а для кирпича и бетона  $\alpha_{\kappa\delta} \sim 10^2 \text{ м}^{-1}$  (для кирпича и бетона эта оценка была сделана грубо в предположении, что они состоят в основном из кварца и  $Al_2O_3$ ; структура вещества не учитывалась). Показатель поглощения — это коэффициент в экспоненте в законе линейного поглощения плоского потока излучения, распространяющегося в направлении оси x:

$$I(x) = I_2 e^{-\alpha x}$$

где  $I_2$  – интенсивность на входе в среду (будем считать, что человек стоит почти рядом со стеной, сквозь которую его требуется увидеть). Максимальную толщину стены можно оценить из условия

$$I_0 = 0.5I_2e^{-\alpha x}$$

откуда

$$x = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{I_2}{2I_0}$$

Расчёт даёт: для кирпича и бетона  $x_{\kappa\delta} \sim 0.15$  м = 15 см, а для железа  $x_{\infty} \sim 15 \cdot 10^{-7}$  м = 1,5 мкм. Видим, что сквозь стену из кирпича человека увидеть в принципе можно, а железо является более серьёзным препятствием. Угловую разрешающую способность оценим по критерию Рэлея, который имеет вид:

$$\sin \theta = 1{,}22\frac{\lambda}{D}$$

где  $\theta$  — минимальное угловое разрешение,  $\lambda$  — длина волны, D — диаметр объектива. Для инфракрасного излучения с  $\lambda$  ~ 0,1 мм имеем:  $\theta$  ~ 0,002 рад = 0,12°.

-

Примечание: для реальной работы тепловизора нужно учесть ещё ряд факторов, не рассмотренных в задаче (например, схему вычитания шумов или охлаждение, создаваемых самим прибором и человеком-наблюдателем, цифровую обработку сигналов, которая обычно применяется). Реальный тепловизор является дорогим прибором. Его основные элементы — матрица и объектив составляют около 90% общей стоимости. Матрицы весьма сложны в производстве, но со временем, по заверениям экспертов, их цена может снизиться. С объективами ситуация сложнее: их нельзя сделать из обычного стекла, потому что этот материал не пропускает ИК-излучение. По этой причине для создания объективов применяются редкие и дорогие материалы (например, германий). В наши дни активно ведутся поиски более дешёвых материалов. Высокая чувствительность тепловизоров реализуется благодаря наличию высокочувствительных полупроводниковых приемников излучения из антимонида индия InSb, ртуть-кадмий-теллура Hg-Cd-Те и др. В ручной тепловизионный ночной визир человека можно увидеть в полной темноте на расстоянии 300 м, что совпадает с оценкой, сделанной в данной задаче.

### Разбиваем лед на наношарики (2009, школьники, физика)

Оценим среднюю энергию связи молекулы  $H_2O$  в кристалле льда, то есть энергию, необходимую, чтобы «выдернуть» молекулу из общей массы льда. Пусть d — среднее расстояние между молекулами в кристалле льда,  $m_o$  — масса молекулы воды. Количество молекул  $H_2O$  в 1 кг:

$$N = \frac{1\kappa z}{m_0}$$

$$m_0 = 1.66 * 10^{-27} \cdot 18\kappa z = 3 * 10^{-26} \kappa z$$

$$N \approx 3.3 * 10^{25}$$

Зная плотность льда, можно оценить среднее расстояние между молекулами Н2О:

$$ho=rac{m_0}{d^3}$$
  $dpprox \sqrt[3]{rac{m_0}{
ho}}pprox 3*10^{-10}$ м =  $0.3$ нм

Изменение энергии связи молекулы при переходе изо льда в воду можно оценить как

$$E_{12}=rac{C_{ns}\cdot 1$$
кг $}{N}=C_{ns}\cdot m_0pprox 10^{-20}$  Джс

Энергию связи молекулы воды можно оценить из энергии поверхностного натяжения (считая энергию связи молекулы в объёме жидкости в два раза большей чем на поверхности). Энергия связи молекулы воды (энергия необходимая для того, чтобы «вырвать» молекулу из воды) может быть оценена как

$$E_{23} = 2 \cdot \sigma \cdot S = 2 \cdot \sigma \cdot d^2 \approx 1.26 * 10^{-20} \, \text{Дж} \approx 10^{-20} \, \text{Дж}$$

Таким образом, получим оценку общей энергии связи молекулы H<sub>2</sub>O в кристалле льда:

$$E_0 = E_{12} + E_{23} = 2 \cdot \sigma \cdot d^2 + C_m \cdot m_0 \approx 2 * 10^{-20}$$
 Дже

Рассмотрим теперь наночастицы льда радиусом R = 50 нм.

Для того, чтобы разбить 1 грамм льда на такие наночастицы, нужно затратить энергию, равную половине энергии связи молекул (найденную в предыдущем пункте), находящихся на поверхности наночастиц. Будем считать, что среднее расстояние между молекулами в жидком и твёрдом состояниях одинаково (для оценки величин различием можно пренебречь).

Количество наночастиц льда в 1 грамме:

$$N_0 = \frac{12p/\rho}{4/3 \pi R^3} \approx 2 * 10^{15}$$

Площадь поверхности одной наночастицы:  $S = 4\pi R^2$ 

Количество молекул, расположенных на поверхности одной наночастицы:

$$N = \frac{4\pi R^2}{d^2} \approx 3*10^5,$$

где d – среднее расстояние между молекулами, оцененное ранее.

Таким образом, общее число частиц, находящихся на поверхности, равно

$$N_{total} = N \cdot N_0 = 6*10^{20} \quad , \quad$$

а оценка для полной энергии, необходимой для разделения 1 грамма льда на наночастицы:

$$E_{nano} = \frac{1}{2} N_{total} \cdot E_0 \approx 6$$
 Дж

## Пример альтернативного решения задачи

Возьмем 1 моль воды, он содержит  $N = 6 \times 10^{23}$  молекул  $H_2O$ , каждая из которых связана с четырмя ближайшими соседями водородными связями. В одной связи участвуют две молекулы, поэтому общее число связей:  $N \times 4 / 2 = 2N$ .

Для разрушения всех связей переведем (мысленно) молекулы в газовую фазу. Теплота плавления льда -6 кДж/моль, теплота испарения воды при 0 °C -44 кДж/моль. Отсюда находим оценку энергии одной связи:

$$E = \frac{Q_{\text{nor}} + Q_{\text{nocn}}}{2 N} = \frac{(6 + 44) \cdot 10^3}{2 \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 4 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Оценка энергии, необходимой для «вырывания» молекулы из кристалла льда:  $8 \times 10^{-20}$  Дж. Получившийся результат несколько превышает предыдущую оценку, так как в эту энергию включена также кинетическая энергия молекул пара. Попробуем учесть эту энергию. Для многоатомного газа кинетическая энергия:

$$E = 3kT = 1.5 \cdot 10^{-20}$$
 Дж

тогда итоговая энергия  $E = 6.5 \times 10^{-20}$  Дж, что уже ближе к предыдущей оценке.

Для разбиения льда на шарики необходимо разорвать часть связей между молекулами воды, а именно – между теми, которые находятся на поверхности (у каждой молекулы, находящейся на поверхности, останутся связи с внутренними молекулами). Будем считать, что у каждой поверхностной молекулы разорвалось две связи. Поскольку в одной

Замечание. В данной задаче необходимо оценить энергии на наноуровне, исходя из макроскопических параметров и значений. Поэтому существует несколько различных подходов к решению этой задачи. Например, можно оценить энергию связи молекул в кристалле льда как энергию, необходимую для того, чтобы перевести лёд из твёрдого состояния в пар. Отметим, что при таком подходе в оценку этой энергии войдёт также энергия, потраченная на увеличение кинетической энергии молекул пара.

связи участвуют две молекулы, то число разорванных связей равно числу молекул на поверхности.

Оценим долю молекул на поверхности наночастиц диаметром 100 нм. Диаметр молекулы воды во льду можно оценить через плотность:

$$d = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N}} = \sqrt[3]{\frac{18 \text{ г/моль}}{1 \text{ г/см}^3 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 0.3 \text{ нм}$$

Объем поверхностного слоя равен разности между объемом наночастицы  $pD^3/6$  и «внутренним объемом», соответствующим диаметру D–2d. Доля частиц на поверхности равна отношению объема поверхностного слоя к объему наночастицы:

$$\frac{V_{\text{mos}}}{V_{\text{new}}} = \frac{\frac{\pi D^3}{6} - \frac{\pi (D - 2d)^3}{6}}{\frac{\pi D^3}{6}} = 1 - \left(1 - \frac{2d}{D}\right)^3 \approx \frac{6d}{D} = 1.8 \cdot 10^{-2}$$

Энергия, необходимая для разбиения равна общему числе молекул в 1 г, умноженному на долю молекул на поверхности наночастицы и на энергию одной связи:

$$\left(\frac{1}{18} \cdot 6 \cdot 10^{23}\right) \cdot \left(1.8 \cdot 10^{-2}\right) \cdot \left(3.25 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}\right) \approx 19 \text{ Дж}$$

### Аэрозоль (2009, школьники, физика)

При ударе о твёрдую поверхность струя разбивается на множество капелек различного диаметра. За счёт поверхностного натяжения потенциальная энергия струи, разбившейся на капельки, увеличится. Для оценки примем, что для образования капелек определённого диаметра при ударе необходимо, чтобы кинетическая энергия выделенного объёма капли в струе была больше потенциальной энергии поверхностного натяжения капли после ее выделения из струи. По закону сохранения энергии:

$$\frac{m_0 V^2}{2} = S \cdot \sigma + \frac{m_0 V^2}{2},$$

где S – площадь поверхности капли,  $m_o$  – масса капли, V' – скорость капли после удара. Процесс образования капли определённого диаметра имеет порог по кинетической энергии (кинетическая энергия капли после удара равна нулю). Таким образом, условие порога образования капли:

$$4\pi\sigma R^2 = \frac{2}{3}\pi\rho R^3 V^2$$

$$V = \sqrt{\frac{6\sigma}{\rho R}}$$

Для капель диаметром 100 нм получим следующую оценку:

$$V = \sqrt{\frac{6\,\sigma}{\rho R}} \approx 92\,\frac{M}{c},$$

что меньше скорости звука в воздухе. Следовательно, эту струю будет слышно. Для капель диаметром 10 нм:

$$V = \sqrt{\frac{6\sigma}{\rho R}} \approx 290 \, \frac{\text{m}}{c},$$

что также немного меньше скорости звука.

### К вопросу о пчеловодстве (2009, простые задачи)

1. В наиболее простом приближении можно считать, что частота биений крыльями у насекомых с одинаковым типом полета обратно пропорциональна линейным размерам насекомого. Частота взмахов крыльями у обычной медоносной пчелы — около 230 Гц, а линейные размеры — около 1 см. Тогда частота взмахов крыльями нанопчелы: 230 (Гц)\*10<sup>-2</sup> (м) / 0.5\*10<sup>-8</sup> (м) = 46 МГц. Длина звуковой волны: l = c/f = 343 (м/с) / 46\*10<sup>6</sup> (Гц) = 7.5 мкм.

Можно видеть, что эта величина практически совпадает с длиной свободного пробега молекул газа в воздухе. Волны такой длины просто не будут распространяться, поэтому жужжать нанопчела просто не сможет, даже если будет двигать крыльями с указанной частотой. С другой стороны, сам по себе направленный полет за счет движения крыльев в воздухе будет невозможен, поскольку соударения крыльев таких линейных размеров с молекулами газов будет определяться лишь тепловыми соударениями. Поэтому как правильный ответ засчитывалось и рассуждение о том, что частота взмахов крыльями может быть любой, поскольку полет не определяет.

- 2. Сложности при полете включают: соударения с молекулами среды, источник энергии и т.п.
- 3. Варианты использования вопрос исключительно фантазии. Например строительство «наносот» наноподложек с заданной геометрией, транспортировка атомов и т.п.

### Нанотехнологии и фотоника (2009, простые задачи)

Возможны разные варианты ответа на этот вопрос. Примеры нанотехнологий находящих применение в оптических системах:

- 1) Оптические нановолокна. Например, фосфатные волокна с активными ионами (ионы лантанидов) для создания мощных волоконных лазеров.
- 2) Волоконные светодиоды, содержащие брэгговские решетки один из наиболее перспективных чувствительных элементов оптических датчиков физических величин. Распределенные брэгговские отражатели, являющиеся одномерными периодическими оптическими нанофотонными структурами, используются для создания многослойных зеркал широкого спектра оптических устройств, компрессоров оптических импульсов, узкополосных фильтров, оптических ограничителей и переключателей, логических линий задержки, сенсоров.
- 3) Многослойные интегрированные структуры для увеличения входной мощности лазерных диодов (дальнометрия, лазерная локация, устройства управления и слежения за движением транспортных средств, экологический мониторинг, накачка твердотельных лазеров, сварка, резка и пайка различных материалов).
- 4) Оптические химические сенсоры, в которых свет используется для передачи аналитического сигнала. На их основе могут быть созданы интегрированные устройства, сопряженные с миниатюрными источниками и приемниками света, микроэлектронными компонентами для обработки сигнала.
- 5) Светодиоды и лазеры на двойных гетероструктурах, органические светодиоды на основе органических материалов и координационных соединений различных металлов.
- 6) Наноструктурированные пористые стекла в оптике для оптических интегральных систем предназначенных для приема, передачи, обработки и хранения информации.

Новые наноматериалы для оптических систем: оксид цинка, допированый ионами различных металлов; золото; углеродные нанотрубки; фотонные кристаллы; модифицированные фотонные кристаллы; фуллерены; гибридные наночастицы кремния.

# В космосе (2009, простые задачи)

- 1. -
- 2. С учетом скин-эффекта размерную зависимость интегральной излучательной способности ( $\varepsilon$ ) следует учитывать при  $r \leq 3\delta$ , когда наступает зависимость  $\varepsilon \sim r$ , где  $\delta = C/\sqrt{2\pi\omega\sigma}$  толщина скин-слоя ( $\omega$  частота излучения,  $\sigma$  проводимость металла).
- 3. При интенсивности светового потока  $I_0$  (Вт·см<sup>-2</sup>) частица радиусом r за время t получит энергию  $E = \pi r^2 (1 R) I_0 t$  (R коэффициент отражения). Частица массой m и теплоемкостью C увеличит свою температуру на величину

$$\Delta T = E/Cm \approx (1-R)I_0t/rdC$$

(d-плотность), т.е.

$$\Delta T \approx 1/r(!)$$

# Электронная бумага (2009, школьники, физика)

- 1 -
- 2. Рассмотрим силы, действующие на микрочастицы «электронной бумаги». Чтобы переключение происходило в любом случае, необходимо, чтобы электростатические силы, действующие на частицу, превышали силу тяжести и температурные флуктуации. Будем считать, что частица находится в однородном электрическом поле электродов, взаимодействием частиц друг с другом пренебрегаем. Электростатическая сила, действующая на частицу равна:

$$F_{\mathbf{z}} = Eq = \frac{\Delta U}{d}q$$

Равнодействующая силы тяжести и силы Архимеда, которая должна быть гарантированно скомпенсирована управляющей электростатической силой, равна:

$$F_{g} = (\rho_{1} - \rho_{0})Vg = \frac{4\pi R^{3}(\rho_{1} - \rho_{0})g}{3}$$

Характерную энергию заряженной частицы в электрическом поле оценим как  $W = \Delta U q$ , а характерную энергию тепловых флуктуаций — как kT. Таким образом, для нормальной работы должны выполняться условия  $F_E >> F_g$  и W >> kT.

Отсюда получаем оценки для минимального напряжения:

$$\Delta U >> F_g d / q = \frac{4\pi R^3 (\rho_1 - \rho_0)gd}{3q} \sim 0.3 \div 3B$$

$$\Delta U = kT/g \sim 3 \cdot 10^{-3} B$$

Таким образом, температурные флуктуации в этом случае пренебрежимо малы. Минимальное напряжение определяется гравитационными силами.

При рассмотрении динамических характеристик, таких, как, например, время отклика дисплея, необходимо учесть силу вязкого трения, действующую на частицу —  $F_{exsx} = 6\pi R \eta v$  — формула Стокса для силы вязкого трения, действующей на шар, движущийся в вязкой среде со скоростью v. Время отклика можно оценить из следующего соотношения:

$$\tau = \frac{d}{v_{vor}}$$
,

где установившаяся скорость равна:

$$v_{ycm} = \frac{F_{Z}}{6\pi R \eta} = \frac{\Delta Uq}{6\pi R \eta d}.$$

В итоге, для времени отклика получаем оценку:

$$\tau = \frac{6\pi R \eta d^2}{\Delta U q}.$$

Однако, в случае тонкого зазора между электродами скорость частицы может не успеть установиться: необходимо рассмотреть ускоренное движение частицы при включении управляющего потенциала. Рассмотрев движение сферической частицы в вязкой среде, можно получить зависимость скорости от времени:

$$v(t) = v_{yvm} \left(1 - \exp\left(-\frac{yt}{m}\right)\right), y = 6\pi R \eta v$$

Чтобы определить время отклика, нужно определить время, необходимое частице, чтобы преодолеть расстояние между электродами:

$$\mathcal{S}(\tau) = \int\limits_0^t \nu(t) dt = \nu_{y\!e\!m} \! \left[ \tau \! - \! \frac{m}{\gamma} \! \left( 1 \! - \! \exp \! \left( \! - \! \frac{\gamma \tau}{m} \right) \! \right) \right] \, . \label{eq:sigma}$$

Для точного определения времени отклика нужно решить трансцендентное уравнение  $S(\tau)=d$  относительно  $\tau$ . Это можно сделать только численно. Однако можно аналитически рассмотреть два крайних случая. Случай толстого зазора был рассмотрен выше. В случае тонкого зазора, когда скорость частицы мала, и, соответственно, выполняется условие  $F_{\overline{g}}>>F_{exist}\Rightarrow m\dot{v}>>F_{exist}$ . Получим зависимость скорости на начальных этапах и время отклика для тонкого зазора:

$$v = \frac{F_{\mathbf{g}}}{m}t \Rightarrow \tau = \sqrt{\frac{2dm}{F_{\mathbf{g}}}}.$$

Определим, какой зазор можно считать тонким, а какой – толстым. Будем считать, что если на толщине зазора частица набирает скорость, сравнимую с максимальной установившейся, то зазор толстый. Другими словами:

$$v_{yom} = \frac{\Delta Uq}{6\pi R \, \eta d} \sim \frac{F_{\rm E}}{m} \sqrt{\frac{2dm}{F_{\rm E}}} = \sqrt{\frac{2dF_{\rm E}}{m}} = \sqrt{\frac{2d\Delta Uq}{m}}$$

откуда:

$$d^2 \sim \frac{\Delta Uqm}{2(6\pi R\eta)^2} \qquad (*)$$

Критической частотой, которую еще воспринимает человеческий глаз принято считать 25 Гц (25 кадров в секунду). Таким образом, для критического времени отклика получим 0.04 с. Оценим напряжение, исходя из предположения, что зазор «толстый» для случая d=100 мкм:

$$\tau = \frac{6\pi R \eta d^2}{\Delta U q} \Rightarrow \Delta U = \frac{6\pi R \eta d^2}{\tau q} \sim 3.10^4 B^2$$

Проверим теперь, как соотносится полученный результат с оценкой (\*). Получается, что зазор является толстым и оценка произведена правильно. Такая большая величина напряжения указывает на недостаток «электронной бумаги» – ее инерционность. Поэтому она, как правило, используется лишь для отображения более-менее статических изображений, например, текста. Возможный путь улучшения временный характеристик лежит в уменьшении зазора.

Проведем те же вычисления для d = 10 мкм. Аналогичная оценка для напряжения дает: 300 В. Проверив критерий «толщины», можно убедиться, что зазор также является «толстым», следовательно, сделанная оценка верна.

3. Другими технологиями создания «электронной бумаги» является использование двухцветных магнитных частиц, электрохромных материалов, жидких кристаллов и светоизлучающих диодов.

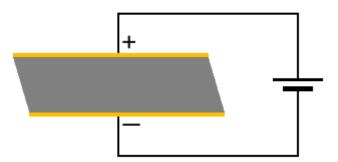
# Сколько вешать в нанограммах? (2009, школьники, физика)

1. Прямой пьезоэлектрический эффект заключается в возникновении поляризации диэлектрика (или электрического напряжения, если цепь незамкнута, на противоположных гранях кристалла) под действием механических напряжений.

Обратный пьезоэлектрический эффект — возникновение механических деформаций под действием электрического поля (электрического напряжения, приложенного к противоположным граням кристалла).

Наличие пьезоэлектрического эффекта объясняется особенностями кристаллической структуры вещества. Необходимым условием возникновения пьезоэффекта является наличие пространственного разделения зарядов (как кристаллах). Это позволяет правило, ионных мысленно разделить кристаллическую структуру на положительную и отрицательную подрешетки. Возникновение пьезоэффекта связано с различиями в деформациях этих подрешеток (реализуется при отсутствии центра симметрии в решетке) при приложении механического напряжения.

Приложение постоянного напряжения вызывает сдвиговую деформацию вследствие обратного пьезоэффекта, как показано на рис.1.



Puc.1. Сдвиговая деформация, возникающая под действием постоянного напряжения.

Переменное напряжение представляет собой периодическое изменение разности потенциалов. Через половину периода произойдет изменение полярностей, что вызовет противоположную деформацию. Периодическое чередование таких деформаций представляет собой механические колебания. Эти колебания совершаются на частоте переменного напряжения, как и в любой системе с вынужденными устоявшимися колебаниями.

Стеклообразный кварц, в отличие от кристаллического, не обладает пьезоэлектрическими свойствами вследствие изотропности свойств.

2. Подставляя все величины в формулу коэффициента чувствительности, получаем:

$$C = \frac{A\sqrt{\rho_{\rm ne}\,\mu_{\rm ne}}}{2\,f_0^2} = \frac{0.22\,{\rm cm}^2\,\sqrt{2.648\,{\rm s/cm}^2\times2.947\cdot10^{11}\,{\rm s/cm}^2}}{2\times(1.2\cdot10^7\,{\rm c}^{-1})^2} = 6.75\cdot10^{-10}\,{\rm s/f_{\rm ne}}\,\,(0.675\,{\rm ne/f_{\rm ne}})$$

- 3. Если  $\Delta f = -0.03~\Gamma$ ц (частота резонанса снижается), то  $\Delta m = -6.75 \cdot 10^{-10}~\Gamma/\Gamma$ ц × ( $-0.03~\Gamma$ ц) =  $2.02 \cdot 10^{-11}~\Gamma$ 
  - а) Первый путь решения:

В этой массе золота содержится:

$$N = \frac{\Delta m}{M} \times N_a = \frac{2.02 \cdot 10^{-11} \text{ s}}{197 \cdot \frac{2}{3} \text{ mode}} \times 6.02 \cdot 10^{23} \text{ another} = 6.19 \cdot 10^{10} \text{ amomor}$$

Атомарные слои золота представляют собой гексагональную упаковку атомов золота (рис.2a).

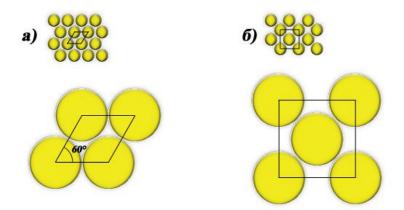


Рис. 2. Упаковка атомов в монослое золота. а) гексагональная упаковка, соответствующая грани <111>; б) упаковка, соответствующая грани <100>.

Рассмотрим элементарную ячейку такого слоя. Она представляет собой параллелограмм со стороной, равной двум атомарным радиусам золота (2  $\times$  0.144 нм) и углом при вершине 60°. Ячейка содержит 1 атом золота и имеет площадь

$$S_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} d_{Aa}^2 = 0.0718 \, \text{Hm}^2 (7.18 \cdot 10^{-16} \, \text{cm}^2)$$

Монослой золота, покрывающий всю площадь кристалла, будет содержать

$$N_{\text{monologier}} = \frac{S}{S_0} = \frac{0.22 \text{ cm}^2}{7.18 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{amom}} = 3.06 \cdot 10^{14} \text{ amomos}.$$

Следовательно, кварцевые микровесы способны «почувствовать» осаждение атомов золота задолго до того, как будет напылен хотя бы один монослой. Не забывая о том, что монослой – структура дискретная, вычислим эффективную чувствительность весов:

$$\frac{N}{N_{\textit{monolayer}}} = \frac{6.19 \cdot 10^{10}}{3.06 \cdot 10^{14}} = 0.0002 \; (0.02\% \; \textit{mohocrosity})$$

Так как кристаллографическое направление роста слоев золота в случае эпитаксиального роста задается типом кристаллической грани подложки, то вместо грани <111> можно рассмотреть грань <100> (рисунок 2б). Площадь, занимаемая одним атомом золота в таком монослое, равна

$$S_0 = \frac{a^2}{2} = \frac{(0.408 \, \text{HM})^2}{2} = 0.0832 \, \text{Hm}^2 \, (8.32 \cdot 10^{-16} \, \text{cm}^2)$$

Рассуждения, аналогичные вышеприведенным, дают

$$N_{monolayer} = \frac{S}{S_0} = \frac{0.22 \text{ cm}^2}{8.32 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{amom}} = 2.64 \cdot 10^{14} \text{ amomos}$$

и эффективная чувствительность весов

$$\frac{N}{N_{minolaner}} = \frac{6.19 \cdot 10^{10}}{2.64 \cdot 10^{14}} = 0.00023 (0.023\%$$
 монослоя)

б) Второй путь решения:

Исходя из плотности золота, рассчитаем его объем:

$$V = \frac{\Delta m}{\rho_{Au}} = \frac{2.02 \cdot 10^{-11} z}{19.32 \frac{2}{CM^3}} = 1.05 \cdot 10^{-12} cm^3$$

Разделив объем на площадь, получим эффективную толщину слоя золота:

$$d = \frac{V}{S_{\text{maximum}}} = \frac{1.05 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3}{0.22 \text{ cm}^2} = 4.75 \cdot 10^{-12} \text{cm} (4.75 \cdot 10^{-5} \text{ hm})$$

Принимая, что толщина монослоя золота имеет величину порядка двух атомных радиусов золота ( $2 \times 0.144$  нм), приходим к выводу, что чувствительность кварцевых весов много меньше монослоя,

$$\frac{d}{d_0} = \frac{4.75 \cdot 10^{-5} \text{нм}}{0.288 \text{ нм}} = 0.00017 \ (0.017\% \text{ монослоя})$$

- Для начала, стоит перечислить вообще, какие бывают классы биомолекул. Это биополимеры: белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды, и несчетное множество низкомолекулярных веществ, из которых, прежде всего, надо отметить липиды, моно- и олигосахариды, аминокислоты и пептиды, моно- и олигонуклеотиды.
  - а) Общее название для молекул, связывающихся с антителами, антигены. Но «антиген» является лишь исторически сложившимся названием для широкого

спектра молекул, способных вызывать иммунный ответ организма, в том числе выработку («genes», греч. – рождающий) антител. Так как взаимодействие антитела с антигеном реализуется по принципу геометрического соответствия участков поверхности антитела и антигена, то антигенами могут быть любые достаточно большие биомолекулы, т.е все классы биополимеров: белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты. Также в отдельных случаях антиген может представлять собой большую мономерную органическую молекулу, например стероидные гормоны или олигосахариды. Такие органические молекулы называются гаптенами.

Стоит отметить, что вирусы, упоминавшиеся многими участниками, не представляют собой какого-то класса биомолекул, а являются сложными комплексами, состоящими из белковой оболочки и упакованной в нее нуклеиновой кислоты.

б) Короткие одноцепочечные фрагменты ДНК используются для специфического распознавания комплементарных последовательностей в молекулах нуклеиновых кислот – ДНК и РНК.

В последнее время большое внимание уделяется изучению т.н. аптамеров -ДНК относительно коротких одноцепочечных фрагментов (или PHK), нуклеотидная последовательность которых подобрана так, чтобы за счет комплементарности отдаленных участков цепи образовывалась сложная трехмерная структура (рис. 3). Аптамеры, как и антитела, способны специфически связывать биомолекулы по принципу геометрического соответствия участков поверхности.  $(+0.2 \ экстра-балла)$ 

a) Type:RNA Length:27

1tob A 1 GGCACGAGGUUUAGCUACACUCGUGCC 27

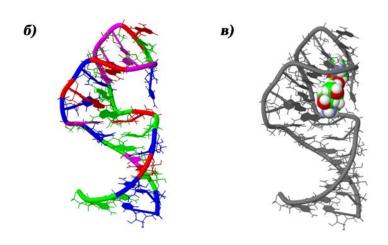


Рис. 3. РНК-аптамер, специфически связывающий олигосахарид. а) первичная последовательность нуклеотидов; б) трехмерная структура аптамера; в) комплекс аптамера с трисахаридом.

5. Используя рассчитанный в п.2 коэффициент чувствительности, получаем:

$$\Delta m = 6.75 \cdot 10^{-10}$$
 г/Г $y \times 0.1$  Г $y = 6.75 \cdot 10^{-11}$  г 
$$N = \frac{\Delta m}{M} \times N_a = \frac{6.75 \cdot 10^{-11} \text{г}}{150\,000} \times 6.02 \cdot 10^{23} \text{ мальекум}/_{\text{маль}} = 2.7 \cdot 10^8 \text{ молекул}$$

Стоит отметить, что при «взвешивании» биомолекул в жидкости при помощи кварцевых микровесов, молекулы воды, как структурно связанные с белковой глобулой, так и просто захваченные в полости белковой пленки, движутся с ней совместно. Это приводит к увеличению эффективной молекулярной массы биомолекулы, и, как следствие, к более высокой чувствительности.

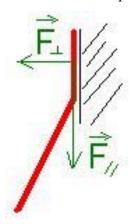
- 6. Помимо уже упомянутых применений в качестве устройства для контроля осаждения тонких пленок в микроэлектронике и сенсорных приложений (для определения концентраций веществ в газовой и жидкой фазе), кварцевые весы используются:
  - а) в науке: для получения кинетических характеристик (исследование, насколько быстро идет реакция) реакций между молекулами, для исследования процессов коррозии поверхностей, для изучения действия моющих средств на загрязняющие пленки, для изучения процессов трения в т.н. точечных контактах (соприкосновении частиц, площадь контакта между которыми много меньше площади частиц).
  - б) в технике: датчик загрязненности в чистых помещениях, датчик влажности.
  - в) в медицине: контроль процессов коагуляции крови, роста и разрушения т.н. биопленок (колоний бактерий, водорослей и грибков) на различных поверхностях. Поскольку кварцевые микровесы не являются весами в привычном нам понимании этого слова (вместо этого они, фактически, «взвешивают» самих себя вместе с веществом, прочно прикрепленным к их поверхности), то взвешивать на кварцевых микровесах лекарственные препараты для точной дозировки, наночастицы для раковой терапии и т.п. не получится.

Другие конструкции нановесов подразумевают использование кантилеверов – тонких гибких балок, способных изгибаться под действием сил порядка десятков пиконьютонов (как в кантилевере атомно-силовой микроскопии, только без иглы зонда). Для более точных и стабильных измерений их проводят в колебательном режиме, фиксируя смещение частоты резонанса, как и в случае с QCM. Наиболее

чувствительные на настоящий момент лабораторные прототипы нановесов получены на основе углеродных нанотрубок в качестве гибких балок.

# Человек-Паук: миф или реальность? (2009, школьники, физика)

Цель задания: самостоятельно разобраться в занимательной физике передвижения геккона. Оценить характеристики материала «липучки», возможности его применения для ботинок Человека-Паука, предсказать возникающие при этом проблемы.



1. Лапка геккона имеет особую структуру, обеспечивающую большую площадь контакта с поверхностью. «Липучка» на каждом пальце состоит из большого числа щетинок, на щетинках – более маленькие ворсинки с лопатообразными кончиками. Притяжение отдельных ворсинок к поверхности происходит за счёт сил Ван-дер-Ваальса, которые действуют на очень маленьких расстояниях и резко уменьшаются при увеличении расстояния между поверхностями. Эта сила универсальна и ее величина мало зависит от типа поверхности, а разветвленная структура ворсинок позволяет получить хороший контакт с поверхностью любой текстуры и разделить вес геккона на множество маленьких сил.

Щетинка «прилипает» к поверхности как лента скотча: ее сложно отклеить, прикладывая силу вдоль поверхности, но гораздо легче отсоединить, если потянуть перпендикулярно поверхности.

Количественные характеристики «липучек»:

14400 щетинок на 1 мм<sup>2</sup>,

длина щетинки 100 мкм,

на каждой щетинке 400 – 1000 ответвлений,

ширина лопаточек 200 нм,

силы притяжения отдельных ворсинок-лопаточек (десятки мкН)

<u>Примечание:</u> наиболее весомым аргументом при выставлении оценки являлось упоминание межмолекулярного взаимодействия – сил Ван-дер-Ваальса.

2. Расчет массы геккона.

Сила сцепления одной лапки с поверхностью:

$$F = S_{\text{папы}} \cdot F_{\text{удельная}} = 10H$$

(каждая лапка способна выдержать груз в 1 кг)

Масса геккона:

$$m = S_{\textit{nansi}} \cdot F_{\textit{ydensmax}} \cdot \frac{n \cdot \textit{эффективн} \textit{cmb}}{\textit{g}} = \frac{2 \cdot 1 \textit{cm}^2 \cdot 10 \frac{\textit{H}}{\textit{cm}^2} \cdot 0.03}{10 \frac{\textit{H}}{\textit{K2}}} = 0.06 \textit{к2} = 60 \textit{грамм}$$

n — минимальное количество точек опоры (при беге геккон в каждый момент времени опирается только на 2 лапки, две другие оторваны от поверхности).

<u>Примечание:</u> балл снижался за расчет для n = 1 (геккон не прыгает на одной лапке!) или n = 4 (при беге геккону все же приходится отрывать лапки от поверхности); расчет для 3-х лап (снижался в меньшей степени).

3. Для удержания геккона (60 г) используется лишь 0,04% щетинок. Оставшаяся часть щетинок либо не «приклеивается» к поверхности, либо служит «неиспользованным» запасом прочности. Поэтому, если к поверхности «прилипнут» и будут предельно нагружены все щетинки, то они смогут выдержать максимальный груз:

0,06 кг удерживают 0,04% щетинок

х кг удержат 100% щетинок

$$x = 0.06*100\%/0.04\% = 150 \text{ kg}$$

Для сравнения: в среднем, когда прилипают не все щетинки, но используется весь запас прочности прилипших щетинок, геккон способен выдержать груз:

$$m = F \cdot \frac{n}{g} - m_{\mathit{
m zekkoha}} = S_{\mathit{
m namel}} \cdot F_{\mathit{
m yden}\mathit{
m bhas}} \cdot \frac{n}{g} - m_{\mathit{
m zekkoha}}$$

То есть, при опоре на 4 лапки это примерно 4 кг.

<u>Примечание:</u> балл снижался за умножение на долю используемых ворсинок вместо деления на нее.

4. Для Человека-Паука примем массу равной 60 кг.

Считаем липучку квадратом, сторона которого будет равна:

$$\sqrt{\frac{m_{\text{человека}} \cdot g}{n \cdot F_{\text{удельная}} \cdot \ni \phi \phi \text{ективность}}} = \sqrt{\frac{60 \text{кг} \cdot 10^{\text{H}} / \text{кг}}{n \cdot 10^{\text{H}} / \text{см}^2 \cdot 0{,}03}} = \frac{45 \text{см}}{\sqrt{n}}$$

где *n* – минимальное число конечностей при передвижении.

Для n=1 (если считать, что основная нагрузка идет на 2 ноги Человека-Паука) минимальная сторона квадрата равна 45 см, для n=3 (если считать, что Человек-

Паук передвигается на 4-х конечностях с одинаковыми «липучками») минимальная сторона квадрата равна 26 см (засчитывался любой из ответов).

<u>Примечание:</u> балл снижался за расчет площади, без оценки линейных размеров из полученной величины; расчет на 2 либо 4 точки опоры (меньший запас прочности в момент, когда одна конечность отрывается); расчет без учета эффективности.

5. Один ботинок может выдержать параллельную поверхности нагрузку, равную:

$$\frac{S_{\text{ботинка}} \cdot F_{\text{// удельная}}}{g} = \frac{a^2 c M \cdot 10 H / c M^2}{10 H / \kappa \epsilon} = a^2 \kappa \epsilon$$

Что для стороны квадрата 26 см и 45 см составляет, соответственно, 376 и 2025 кг. Как было упомянуто в первом пункте, перпендикулярная нагрузка будет меньше (т.к. меньше). Ее можно оценить из следующих соображений: когда геккон бежит по потолку, то каждая его лапа выдерживает перпендикулярную нагрузку не меньше 0.06/2 = 0.03 кг. При этом

$$F_{\perp y \delta e \pi b H d R} = \frac{0.03 \kappa c \cdot 10 H / \kappa c}{1 c M^2} = 0.3 H / c M^2$$

что в 33 раза меньше. Поэтому минимальная предельная перпендикулярная нагрузка составит соответственно 11,3 и 60,8 кг.

Однако такой ботинок тяжело резко оторвать от поверхности, но можно отклеить, медленно потянув с небольшим усилием за край. Как же геккон ухитряется быстро бегать? Лапка геккона — сложный живой механизм. При «отклеивании» лапки отрываются не все щетинки сразу, лапка разбивается на отдельные маленькие одновременно и независимо открепляемые поверхности благодаря одновременному напряжению множества разных групп мышц. Поэтому, чтобы научиться быстро бегать, на ботинках Человека-Паука необходимо дополнительно создать специальный механизм «отлипания» от поверхности.

Таким образом, быстрое передвижение затрудняют либо большая сила отрыва от поверхности, либо большое время отрыва. Или необходимо особое строение лапок, как у геккона, и его особые навыки.

Все это не даст Человеку-Пауку возможности быстро передвигаться. Ситуация в некотором смысле эквивалентна передвижению человека по мокрой грязи, при котором сила отрыва конечности (за счет атмосферного давления,  $F = S^*p$ ) может доходить до нескольких тысяч ньютонов, что сравнимо с максимальными нагрузками, которые способна выдержать «липучка» Человека-Паука.

Еще одно «волшебное» свойство лапок геккона – способность к самоочищению: мелкие пылинки легко «стряхиваются» с лапок. Это дает геккону возможность

передвигаться по широко распространенным в природе пыльным поверхностям. Однако пылинки уменьшают площадь контакта с поверхностью, таким образом, уменьшая силу связывания с поверхностью. Поэтому «липучка» будет легче отрываться, что может привести к увеличению скорости передвижения, но при очень значительном загрязнении – к невозможности удержаться на поверхности.

6. Краткий рассказ про наноматериал с похожей иерархической структурой. Наиболее очевидный пример – искусственные «щетинки» на основе углеродных нанотрубок (есть на сайте <a href="www.nanometer.ru">www.nanometer.ru</a>)

<u>Примечание:</u> наиболее частым аргументом для снижения оценки было отсутствие описания конкретного материала, наличие только размытого описания принципа его работы.

# Общее примечание:

Баллы снимались за:

- отсутствие в расчетных пунктах решения каких-либо расчетных формул (непонятно, каким образом полученные цифры);
- арифметические ошибки, приводящие к кардинально другому результату, и, как следствие, к неверным выводам.

Авторам решений, продемонстрировавшим хорошее понимание сути вопроса или предложившим оригинальные идеи, за недочеты и ошибки снижалось меньше баллов.

Результаты идентичных решений делились на количество представивших их авторов.

#### Как измерить наносилы, нанопрофиль и нанотрение (2009, школьники, физика)

1. При производстве самих кантилеверов («микропружин») чаще всего используются два материала – кремний и нитрид кремния. Для улучшения светоотражающих свойств обратную сторону кантилевера часто покрывают алюминием или золотом. Значительно реже встречаются кантилеверы, изготовленные из металлов (золото, вольфрам, сплав платины с родием или иридием) или полимерных материалов (обычно – фоторезистов).

Для реализации различных режимов работы зонды, обычно предварительно изготовленные из кремния или нитрида кремния, часто покрывают слоями различных матриалов — нитрида титана, карбида вольфрама, алмаза, платины, золота, а также ферро- и ферримагнитных материалов (таких как кобальт, сплавы железа с никелем или самария с кобальтом).

Изготовление кантилеверов с зондами представляет собой достаточно сложный технологический процесс. Изготовление зондовых датчиков для АСМ представляет собой достаточно сложный технологический процесс, включающий в себя операции фотолитографии, ионной имплантации, химического и плазменного травления, а также нанесения покрытий. Покрытия чаще всего наносятся методами термического испарения в вакууме или магнетронного распыления.

Встречаются и гораздо более сложные кантилеверы, которые могут при соответствующем управляющем воздействии изменять свою форму и/или детектировать собственный изгиб. Для выполнения этих функций обычно используются дополнительно нанесенные на кантилевер пьезоэлектрические материалы – оксид цинка и цирконат-титанат свинца.

#### 2. Рассмотрим рис.1.

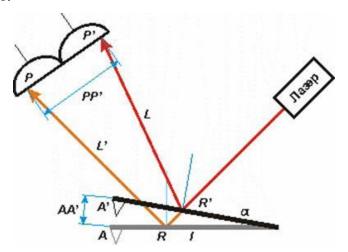


Рис. 1. Действие системы детектирования изгиба кантилевера схемой типа оптического рычага

Предположим, для определенности, что сила взаимодействия конца зонда с нанообъектом является силой отталкивания. В этом случае, при взаимодействии с нанообъектом зонд переместится из точки A в точку A', а кантилевер длиной l повернется на угол  $\alpha$ . Расстояние AA' по условию много меньше l и угол может быть определен из условия  $a \approx \sin\alpha \approx AA'/l$  (здесь использовано приближенное равенство  $a \approx \sin\alpha$  при a << 1; угол при этом измеряется, естественно, в радианах). Угол падения лазерного луча при этом изменится на тот же угол  $\alpha$ , а угол, под которым идет отражение лазерного луча (с R на R') можно пренебречь вследствие малости AA' по сравнению с l (по порядку величины  $RR' = AA'\alpha << AA' << l << L$ . Исходя из этого же условия можно считать, что длина оптического пути от кантилевера до фотодиода не изменяется, т.е.  $L' \approx L$ . С учетом этих упрощений заменим поворот кантилевера вокруг оси, проходящей по линии его крепления к основанию, поворотом кантилевера вокруг оси, проходящей через точку R, в которой отражается лазерный луч (см. рис.2).

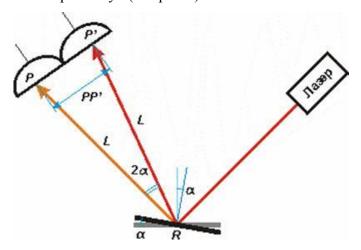


Рис. 2. Упрощенная схема оптического рычага

Считая смещение пятна лазерного луча на фотодиоде PP' малым по сравнению с L и учитывая малость углов  $\alpha$  и  $2\alpha$  и получаем  $PP'\approx\sin(2\alpha)L\approx 2\alpha L$ . Выразим угол через смещение зонда  $PP'\approx 2\alpha L\approx 2*AA'*L/l$ , откуда для соотношения смещения пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда получаем PP'/AA'=2L/l. Таким образом, отношение смещения пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда, вызванному взаимодействием зонда с нанообъектом, прямо пропорционально отношению расстояния от кантилевера до фотодиода к длине кантилевера.

<u>Ответ.</u> При выполнении предположений, перечисленных в вопросе, отношение смещения пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда, вызванному взаимодействием зонда с нанообъектом пропорционально отношению расстояния от кантилевера до фотодиода к длине кантилевера.

3. Используя соотношение между смещением пятна лазерного луча на фотодиоде к смещению зонда, вызванному взаимодействием зонда с нанообъектом, полученное в ответе на п.1, получим, что минимально детектируемое отклонение кантилевера составит  $AA' \approx PP'*l/2L = 100$  нм \* 300 мкм/2\*10 см = 1,5\*10-10 м = 0,15 нм. Учитывая жесткость кантилевера, получаем минимальную силу 0,15 нм \* 0,1 Н/м = 0,015 нН.

Ответ. Минимальная сила, которую можно зарегистрировать составляет 15 пН.

4. Наиболее распространенным способом разделения сигналов кручения кантилевера, обусловленных разницей в коэффициентах трения и особенностями рельефа является проведение второго сканирования поверхности в обратном направлении. Сила трения при этом меняет знак, а нормальная сила реакции образца остается прежней (см. рис.3). Разность результатов первого и второго проходов будет давать удвоенное значение силы трения, а среднее по двум проходам – наклон того или иного участка образца (см. рис.3).

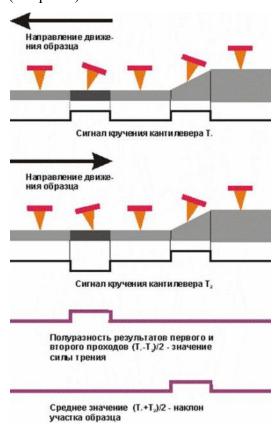


Рис. 3. Схема наиболее распространенного способа отделить информацию о локальном коэффициенте трении от информации рельефе образца

В качестве альтернативного способа можно предложить осуществить сканирование одного и того же участка в перпендикулярных направлениях — один раз поперек длинной стороны кантилевера, а другой — вдоль нее. При втором способе сигнал кручения кантилевера будет отражать только особенности рельефа и может быть вычтен из результата сканирования поперек длинной стороны кантилевера.

В принципе, вероятно, возможны и другие варианты – предложения будут рассматриваться.

<u>Ответ.</u> Разделение сигналов кручения кантилевера, обусловленных разницей в коэффициентах трения и особенностями рельефа возможно, например, путем проведения второго сканирования поверхности в обратном направлении. Разность результатов первого и второго проходов будет давать удвоенное значение силы трения, а среднее по двум проходам – наклон того или иного участка образца.

5. В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств производится с помощью специальным образом приготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах составляет, по порядку величины, 0.1 – 10 нм. В основе работы всех зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью.

Единой классификации всех методов и методик сканирующей зондовой микроскопии в настоящее время, видимо, не существует. Например, на сайте ведущего российского производителя зондовых микроскопов – компании «НТ-МДТ» – приводятся данные о примерно сорока методиках сканирующей зондовой микроскопии (большая часть которых может быть определена как «режим съемки») и это далеко не все существующие методики. Поэтому ответ на вопрос предполагает описание наиболее часто встречающихся методик с кратким описанием их сути.

Среди всего разнообразия режимов можно выделить три исторически сложившиеся группы: сканирующая туннельная микроскопия, сканирующая силовая микроскопия и оптическая микроскопия ближнего поля.

Все методики туннельной микроскопии основаны на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом. Наиболее распространенными методиками сканирующей туннельной микроскопии являются: Метод постоянного тока (режим измерения топографии), который предполагает поддержание в процессе сканирования постоянной величины туннельного тока с

помощью системы обратной связи. При этом вертикальное смещение сканера (сигнал обратной связи) отражает рельеф поверхности.

Метод постоянной высоты (режим измерения вариаций туннельного тока), при котором сканер перемещает зонд в плоскости, так что изменения тока между острием зонда и поверхностью образца отражают рельеф поверхности.

Метод отображения работы выхода, позволяющий получать информацию о пространственном распределении микроскопической работы выхода поверхности. В этом методе в каждой точке измеряется чувствительность туннельного тока к изменениям расстояния зонд-образец и, таким образом, получается информация о локальной высоте потенциального барьера, который необходимо преодолеть электроны для туннелирования.

Метод отображения локальной плотности электронных состояний, регистрирующий чувствительность туннельного тока к изменениям разности потенциалов между зондом и поверхностью в каждой точке сканирования.

Все методики сканирующей силовой микроскопии основаны на детектировании сил той или иной природы, возникающих между острием зонда и поверхностью. По тому, какие силы – отталкивания или притяжения – используются при формировании полезного сигнала, силовую микроскопию обычно разделяют на контактные методики, при которых изгиб кантилевера отражает силу отталкивания между острием зонда и поверхностью образца; бесконтактные методики, при которых изгиб кантилевера отражает силу притяжения между острием зонда и поверхностью образца и полуконтактные методики, при которых зонд совершает колебания в каждом периоде которых его острие пребывает как в области, где преобладают силы притяжения, так и в области, где преобладают силы отталкивания. Прерывисто-контактные методики обладают определенными преимуществами по сравнению с контактными. При использовании этого метода давление кантилевера на поверхность образца существенно меньше, что позволяет работать с более мягкими и легко разрушающимися материалами, такими как полимеры биоматериалы. Прерывисто-контактные методики более чувствительны к различным взаимодействиям с поверхностью, что лает возможность ряд характеристик поверхности - распределение вязкости и упругости, электрических и магнитных доменов.

Наиболее распространенными методиками сканирующей силовой микроскопии являются:

Контактная методика постоянной силы, при которой величина изгиба кантилевера поддерживается в процессе сканирования постоянной при помощи системы обратной связи. При этом вертикальные смещения сканера отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

Контактная методика постоянной высоты, при которой сканер микроскопа поддерживает закрепленный конец кантилевера на постоянной высоте. При этом отклонения кантилевера отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

Методика измерения латеральных сил («сил трения»), при котором в процессе сканирования по контактной методике постоянной силы перпендикулярно продольной оси кантилевера помимо изгиба кантилевера в нормальном направлении измеряется также и его торсионный изгиб (закручивание). Он обусловлен моментом силы действующей на зонд. Для малых отклонений угол закручивания пропорционален поперечной (латеральной) силе. Торсионное закручивание кантилевера измеряется оптической следящей системой микроскопа. Методика позволяет различать области с различными коэффициентами трения, а также подчеркивать особенности рельефа поверхности.

Методика отображения сопротивления растекания, которая возможна при использовании проводящего зонда, находящегося в контакте с поверхностью образца. В этой методике между зондом и образцом прикладывается разность потенциалов и измеряется ток через образец в зависимости от положения зонда, одновременно с получением данных о рельефе по методике постоянной силы. В предположении постоянного контактного сопротивления зонд-поверхность при заданной разности потенциалов величина измеряемого тока пропорциональна локальному сопротивлению исследуемого образца.

Методика модуляции силы, при которой одновременно со сканированием образца в соответствии с контактной методикой постоянной силы сканер (или образец) совершает вертикальные периодические колебания. При периодическим движении кантилевер «чувствует» поверхность образца. При этом давление зонда на поверхность образца не остается постоянным, а содержит периодическую (обычно синусоидальную) компоненту. В соответствии с локальной жесткостью образца амплитуда колебаний зонда будет изменяться в процессе сканирования. На жестких участках поверхности образца амплитуда будет больше, а на мягких участках – меньше. Отслеживание рельефа поверхности образца при этом проводится с использованием усредненного изгиба кантилевера.

Прерывисто-контактная методика постоянной силы. В этой методике кантилевер колеблется и контакт зонда с поверхностью образца в процессе колебаний не является постоянным. Только в течение короткой части периода колебаний зонд «ощущает» контактные отталкивающие силы. Обратная связь стабилизирует значение силы, усредненной по периоду колебаний, и отслеживает, таким образом, рельеф поверхности.

Прерывисто-контактная методика отображения фазы. В процессе колебаний острие зонда касается поверхности образца и зонд испытывает не только отталкивающие, но и адгезионные, капиллярные и ряд других сил. При этом происходит сдвиг не только частоты, но и фазы колебаний. Если поверхность образца является неоднородной по свои свойствам, неоднородным будет и фазовый сдвиг. Распределение фазового сдвига по поверхности будет отражать распределение характеристик материала образца. Такая методика сканирования, является весьма полезной для исследований материалов.

Прерывисто-контактная методика отображения сигнала рассогласования, при которой измеряется распределение по поверхности сигнала ошибки обратной связи (сигнала рассогласования), возникающего при сканировании по прерывисто-контаткной методике. Этот сигнал содержит дополнительную информацию о рельефе поверхности, и может быть использован для получения более точных данных о рельефе.

Бесконтактная методика постоянной силы, которая аналогична прерывистоконтактному варианту за исключением того, что колебания кантилевера происходят таким образом, что острие зонда всегда находится в области, где преобладают силы притяжения. Отсутствие сил отталкивания позволяет использовать эту методику при исследованиях «мягких образцов».

Двухпроходная методика электро-силовой микроскопии. В этой методике, как и во всех двухпроходных, зонд проходит один и тот же участок поверхности дважды. При первом проходе получается информация о рельефе поверхности (обычно используется прерывисто-контактная методика постоянной средней силы). Полученная информация о рельефе используется при втором проходе, при котором кантилевер приводится в колебательное состояние на резонансной частоте. При этом кантилевер заземлен или между ним и образцом прилодена постоянная разность потенциалов. Емкостная сила взаимодействия зонд-образец (или скорее ее производная) приводит к сдвигу резонансной частоты. Соответственно амплитуда колебаний кантилевера уменьшается и фаза его колебаний сдвигается. При этом и

амплитуда и фаза колебаний могут быть измерены и использованы для отображения распределение электрического потенциала по поверхности образца. Отображение отклонений амплитуды или фазы определяются второй производной емкости зонд-образец. Бесконтактная электро-силовая микроскопия позволяет получать высокое разрешение, поскольку отношение паразитной емкости конуса зонда и плоской части кантилевера к полезной емкости кончик зонда-образец минимизируется.

Двухпроходная методика зонда Кельвина, при которой на втором проходе этот рельеф отслеживается при прохождении над образцом на некоторой высоте для определения поверхностного электрического потенциала. При втором проходе колебания кантилевера возбуждаются не механически, а электрически путем приложения к зонду разности потенциалов относительно поверхности образца. Эта разность потенциалов содержит статическую и динамическую компоненты. Система обратной связи изменяет переменную составляющую напряжения на зонде до тех пор, пока колебания кантилевера не прекратятся. В результате распределение напряжения будет отражать распределение поверхностного потенциала по поверхности образца. Если на зонд не подается постоянное смещение, то это распределение представляет распределение контактной разности потенциалов.

Двухпроходная методика динамической магнитно-силовой микроскопии. В этой методике на втором проходе каждой линии сканирования (или изображения в кантилевер приподнимается над поверхностью И сканирование целом) осуществляется в соответствии с запомненным рельефом. В результате на втором проходе расстояние между сканируемой поверхностью и закрепленным концом кантилевера поддерживается постоянным. При этом расстояние зонд-поверхность должно быть достаточно большим, чтобы пренебречь силами Ван-дер-Ваальса, так что на втором проходе кантилевер подвергается воздействию только дальнодействующей магнитной силы. В соответствии с этим методом и изображение рельефа и изображение МОГУТ магнитное быть получены одновременно. Получаемы помощью магнитно-силовой микроскопии изображения являются пространственным распределением параметра, характеризующего магнитное взаимодействие зонд-образец. Зонд при этом должен быть покрыт слоем магнитного материала.

Методика пропускания ближнепольной оптической микроскопии, в которой оптическое изображение со сверхвысоким разрешением получается путем

регистрации излучения, проходящего через отверстие с размерами менее длины волны при сканировании объекта. Отверстие такого размера в настоящее время обычно формируется на конце заостренного оптического волокна. Чтобы получить оптическое сверхразрешение необходимо, чтобы это отверстие (с размером, много меньшим, чем длина волны света) находилось вблизи поверхности образца. Чаще всего для этого используется измерение поперечно-силового взаимодействия ближнепольного зонда с образцом. В методике пропускания регистрируется локальное пропускание образца.

Методика отражения ближнепольной оптической микроскопии, аналогичная методике пропускания за исключение того, что детектируется отраженное излучение.

Люминесцентная методика ближнепольной оптической микроскопии, позволяющая получать информацию о распределение люминесценции вдоль поверхности образца. В этой методике при сканировании люминесценция образца возбуждается облучением его через отверстие с размерами, много меньшими длины волны. Излучение люминесценции фильтруется по длине волны от возбуждающего излучения и детектируется.

# Луч света в полупроводниковой сверхрешетке (2009, школьники, физика)

Пренебрегая потерями на отражение, можно записать закон Бугера – Ламберта – Бера, описывающий ослабление света в поглощающей среде:

$$I=I_0e^{-kx} ,$$

где  $I_o$  — интенсивность падающего света, I — интенсивность света после прохождения гетероструктуры, k — коэффициент поглощения, d — толщина слоя.

Тогда для данной задачи этот закон запишется в виде:

$$I = I_0 e^{-(k_1 N h_1 + k_2 N h_2)}$$

$$-N(k_{\!\scriptscriptstyle 1} h_{\!\scriptscriptstyle 1} \! + \! k_{\!\scriptscriptstyle 2} h_{\!\scriptscriptstyle 1}) \! = \! \ln(\frac{I}{I_{\!\scriptscriptstyle 0}}) \! = \! \ln\frac{1}{m} \! = \! - \! \ln m$$

Поскольку толщина сверхрешетки h, то можно записать второе уравнение:

$$N(h_1+h_2)=h ,$$

где N — число чередующихся пар слоев.

Имеем систему двух уравнений:

$$\begin{cases} k_1 h_1 + k_2 h_2 = \frac{\ln m}{N} \\ h_1 + h_2 = \frac{h}{N} \end{cases}$$

$$\begin{cases} k_1 \frac{h}{N} - h_2(k_1 - k_2) = \frac{\ln m}{N} \\ h_1 = \frac{h}{N} - h_2 \end{cases}$$

$$h_2 = \frac{1}{N(k_1 - k_2)} (k_1 h - \ln m) = \frac{1}{10 \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot 10^2 (3 - 1) m^{-1}} (6 \cdot 10^4 \cdot 10^2 \cdot 350 \cdot 10^{-9} - 1.1) \approx 25 \text{ HM}$$

$$h_1 = \frac{1}{N} \frac{(\ln m - k_2 h)}{(k_1 - k_2)} = \frac{1}{10} \frac{1 \cdot 1 - 350 \cdot 10^{-9} \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot 10^2}{2 \cdot 10^4 \cdot 10^2 (3 - 1) m^{-1}} \approx 10 \text{ HM}$$

Для нахождения расстояния, на которое сместится прошедший луч, запишем закон преломления на границе воздух-AlGaAs:

$$\begin{split} \frac{\sin\alpha}{\sin\gamma} &= n_2 \\ \sin\gamma &= \frac{\sin\alpha}{n_2}, tg\gamma = \frac{\sin\gamma}{\sqrt{1-\sin^2\gamma}} = \frac{\sin\alpha}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2\alpha}} \\ d_2 &= h_2 tg\gamma = h_2 \frac{\sin\alpha}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2\alpha}} \end{split}$$

и на границе AlGaAs-GaAs:

$$\frac{\sin \gamma}{\sin \beta} = \frac{n_1}{n_2}$$

$$\sin \beta = \frac{n_2 \sin \gamma}{n_1} = \frac{n_2 \sin \alpha}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{n_2} = \frac{\sin \alpha}{n_1}, tg\beta = \frac{\sin \beta}{\sqrt{1 - \sin^2 \beta}} = \frac{\sin \alpha}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha}}$$

$$d_1 = h_1 tg\beta = h_1 \frac{\sin \alpha}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha}}$$

Тогда общее смещение луча света равно:

$$d = Nd_2 + Nd_1 = N \sin \alpha \left(\frac{h_2}{\sqrt{n_2^2 - \sin^2 \alpha}} + \frac{h_1}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \alpha}}\right) = 10\frac{1}{2}\left(\frac{25}{\sqrt{3^2 - 1/4}} + \frac{10}{\sqrt{3.3^2 - 1/4}}\right)nm \approx 58\,\mathrm{HM}$$

# Локальное поле (2009, школьники, физика)

1. Сначала ответим на фундаментальную часть задачи, определив искомые соотношения сил. Заряженную наночастицу можно считать точечным зарядом, поскольку ее характерные размеры (10 нм) много меньше размеров всех остальных объектов, рассмотренных в задаче.

Определим сначала силу взаимодействия заряженной частицы с проводящей поверхностью. Здесь удобно воспользоваться методом электростатических изображений. Подробно описание этого метода можно найти, как в учебниках, так и в сети (http://www.abitura.com/open\_lessons/open\_lesson4.html).

Для случая однородной поверхности получим значение для силы (эквивалентно силе взаимодействия двух одинаковых по модулю точечных зарядов, расположенных на расстоянии

друг от друга):

$$F = k \frac{q^2}{4l^2} \tag{1}$$

Для случая зонда ситуация немного сложнее. Вблизи заряженной наночастицы металлический зонд поляризуется, при этом, поскольку, частица находится в непосредственной близи от закругления металлического зонда, последний можно аппроксимировать сферой. В итоге сведем задачу к определению силы взаимодействия между точечным зарядом и проводящим шаром. Эту задачу опять же можно свести к взаимодействию двух точечных зарядов. Получим:

$$F = k \frac{q \cdot q_2}{d^2} \tag{2}$$

где эффективный заряд:

$$q_2 = q \frac{R}{R+I} \tag{3}$$

а эффективное расстояние:

$$d = R + I - \frac{R^2}{R+I} = \frac{2RI + I^2}{R+I} = I\frac{2R+I}{R+I}$$
(4)

Теперь найдем искомое отношение сил (2)/(1):

$$F_{\text{3OHd}} / F_0 = \frac{4l^2 \frac{R}{R+l}}{\left[l \frac{2R+l}{R+l}\right]^2} = \frac{4\frac{R}{R+l}}{\frac{(2R+l)^2}{(R+l)^2}} = \frac{4R(R+l)}{(2R+l)^2} = \frac{4 \cdot 200 \text{hm}(200 \text{hm} + 100 \text{hm})}{\left[2 \cdot 200 \text{hm} + 100 \text{hm}\right]^2} =$$
(5)

= 0.96

Оказалось, что сила в случае зонда окажется меньше, чем в случае однородной металлической поверхности.

Однако, не все так плохо. Посчитаем теперь отношение напряженностей электрического поля вблизи рассмотренных металлических поверхностей. Максимальные значения напряженностей поля для поверхности и для зонда:

$$E_0 = k \frac{2q}{I^2} \tag{6}$$

$$E_{1} = k \frac{q}{l^{2}} + k \frac{q_{2}}{(d-l)^{2}} = k \frac{q}{l^{2}} \left( 1 + \frac{R}{R+l} \frac{R+l}{R} \right) = E_{0}$$
 (7)

2. Чем же тогда может оказаться полезным такой нанозонд? Оказывается, что будучи помещенным во внешнее электрическое поле, острие зонда локально усиливает электрическое поле. В этом нетрудно убедиться, опять же воспользовавшись методом электростатических изображений.

Подобные проводящие зонды применяются на практике при изучении микро и нанообъектов, поскольку позволяют концентрировать электромагнитное поле и локально его усиливать. К примеру, так добиваются усиления различных оптических эффектов, таких как генерация гармоник и гигантское комбинационное рассеяние света.

# Упругие свойства макромолекул (2009, школьники, физика)

- 1. Использование макромолекул в нанотехнологиях разнообразно, желательно, чтобы участники отметили хотя бы следующие моменты:
  - Создание композитов полимер наночастицы с различными оптическими и механическими характеристиками,
  - Стабилизация наночастиц (например, в растворе) и их самосборка (как вариант использование биомолекул ДНК)
  - Использование блоксополимеров для создания суспензий (в качестве поверхностно-активных веществ), мезопористых систем (в качестве «шаблонов»), создания «наношаблонов» при расслаивании систем, содержащих блоксополимеры
  - Применение полимеров для создания «микропечатей» в «мягкой литографии»
  - Использование специальных светочувствительных, электропроводящих и т.д. полимеров для создания микрокомпозитов и гибридных материалов
- 2. Рассмотрим сначала самое нижнее звено макромолекулы. Найдём величину его растяжения из закона Гука. F = kx, откуда x = F/k. Сила натяжения нижнего звена равна силе тяжести, действующей на нижний грузик массой m: F = mg. Получаем, что нижнее звено растянется на величину x = mg/k.

Второе снизу звено растянется на величину 2x (т.к. общая сила тяжести уже в 2 раза больше), третье — на 3x, четвёртое — на 4x, и так далее. Получается арифметическая прогрессия. Сумма n членов арифметической прогрессии равна  $S_n$ 

$$S_n = \frac{2a_1 + d(n-1)}{2}n$$

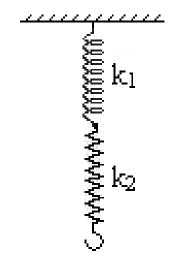
В нашей прогрессии и первый член  $a_1$ , и разность d равны величине x. Поэтому общее изменение длины равно:

$$S_n = \frac{2x + x(n-1)}{2}n \approx \frac{xn^2}{2} = \frac{mgn^2}{2k} \approx 9 \cdot 10^{-13} \, \text{M}.$$

Первое приближённое равенство выполняется потому, что n много больше единицы.

Такое растяжение трудно зафиксировать экспериментально, и более того, оно сравнимо с растяжениями от других факторов (например, теплового движения атомов макромолекулы). Поэтому данный метод измерения неприменим.

3. Обозначим коэффициент жёсткости одного звена за  $k_o$ . Чему равен общий коэффициент жёсткости молекулы из n звеньев? Решим вспомогательную задачу. Две пружины с коэффициентами жёсткости  $k_1$  и  $k_2$  соединены так, как показано на рисунке. Чему равен общий коэффициент жёсткости получившейся конструкции?



Представим, что конструкцию растянули некоторой силой F. Так как нижняя пружина находится в равновесии, то на неё со стороны верхней пружины действует сила, тоже равная F (массу пружин не учитываем, как и в предыдущих задачах). Значит, обе пружины растянуты с силой, равной F. Удлинение системы равно сумме удлинений каждой из пружин:  $x = x_1 + x_2$ . Пусть k – коэффициент жёсткости системы. По закону Гука,  $F = kx = K(x_1 + x_2)$ . Теперь  $x_1$  и  $x_2$  нужно выразить через F,  $k_1$  и  $k_2$ :  $x_1 = F/k_1$ ,  $x_2 = F/k_2$ . Эти выражения подставим в предыдущую формулу, F сократится, и можно будет выразить из получившегося равенства k. Получается следующее:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}$$

Этот результат можно сообщить и на случай, когда соединены не две, а *п* пружин:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots + \frac{1}{k_n}$$

В нашем случае коэффициенты жёсткости всех «пружин» (звеньев молекулы) одинаковы и равны  $k_o$ , и всего их n штук. Поэтому имеем:

$$\frac{1}{k} = \frac{n}{k_0}, \text{ with } k_0 = nk$$

Мы выразили коэффициент жёсткости одного звена через коэффициент жёсткости всей молекулы, который теперь надо найти.

Максимум амплитуды колебаний молекулы свидетельствует о резонансе: период собственных колебаний молекулы равен периоду звуковой волны. Период собственных колебаний пружинного маятника равен

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$$

Период звуковой волны равен

$$T = \frac{\lambda}{v}$$

где v — скорость звука в воздухе. Приравнивая эти величины и выражая k, имеем:

$$k = \frac{4\pi^2 m v^2}{\lambda^2}$$

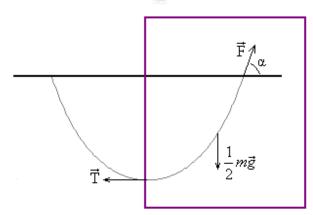
Тогда коэффициент жёсткости одного звена равен

$$\mathbf{k}_0 = \frac{4\pi^2 \mathbf{m} \mathbf{v}^2 \mathbf{n}}{\lambda^2} \approx 0,0046 \text{ H/M}$$

4. Нужно рассмотреть половину цепочки (левую или правую) и записать условие равновесия.

Рассмотрим правую половинку. Векторная сумма всех действующих на неё сил (это три силы, изображённые на рис.) равна нулю:

$$\vec{T} + \vec{F} + \frac{1}{2}m\vec{g} = 0$$



Спроецируем это векторное равенство на горизонтальную ось:  $T = F^*\cos\alpha$ , и на вертикальную ось:  $0.5*mg = F^*\sin\alpha$ . Деля одно уравнение на другое и выражая T, получим ответ:

$$T = \frac{1}{2} mgctg \alpha$$

5. Каждый грузик в дискретной модели приходится на длину L в непрерывной модели. По определению плотности, имеем:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{\pi d^2}{4}L} = \frac{4m}{\pi d^2 L}$$

Коэффициент жёсткости цилиндрического тела с площадью основания S и высотой L связан с модулем упругости материала, из которого оно сделано, следующим образом (это следует из определения модуля упругости): k = ES/L. Отсюда выражаем

$$E = \frac{kL}{S} = \frac{4kL}{\pi d^2}$$

6. Чтобы решить последнюю часть задачи, проще всего сделать обратный переход: от непрерывной модели к дискретной. Однако этот переход нельзя сделать однозначно. Например, покопавшись с формулами, вы могли убедиться, что нельзя однозначно определить длину дискретного звена *L* из параметров непрерывной модели. Как же заменить непрерывную модель дискретной? При этой замене длину структурного звена нужно устремить к нулю (или, что эквивалентно, число структурных звеньев устремить к бесконечности).

Введём сначала модель, в которой длина структурного звена равна L (а число звеньев равно  $n = L_o/L$ ), а потом устремим L к нулю.

Подобно первой части этой задачи, рассмотрим сначала нижнее звено. Его удлинение равно  $x_o = mg/k$ . Удлинение каждого звена на d = mg/k больше, чем удлинение предыдущего. Имеем арифметическую прогрессию. Сумма n членов арифметической прогрессии равна

$$S_n = \frac{2x_0 + d(n-1)}{2}n \approx \frac{dn^2}{2} = \frac{d}{2}\frac{L_0^2}{L^2} = \frac{mg}{2k}\frac{L_0^2}{L^2} = \frac{\rho LSg}{2\frac{ES}{L}}\frac{L_0^2}{L^2} = \frac{\rho L^2Sg}{2ES}\frac{L_0^2}{L^2} = \frac{\rho g}{2E}L_0^2$$

Видим, что L и S сократились. Поэтому сумма членов арифметической прогрессии при стремлении L к нулю не меняется. Она вообще не зависит от L, хотя число n членов прогрессии и сами эти члены от L зависят. Таким образом, полученная формула является окончательной, и остаётся подставить числа и посчитать.

Вычисления дают: 12,5 см.

#### Наноподшипник (2009, наноинженерия)

Рассмотрим всевозможные повороты однослойных трубок друг относительно друга в двухслойной нанотрубке. Положение каждой из трубок будем определять через углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , каждый из углов задает в пространстве положение выделенной (для определенности нулевой) ячейки трубки. Нетрудно понять, что энергия связи трубок как функция этих углов является двоякопериодической функцией от  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Это связано с тем, что при повороте каждой из трубок вдоль своей оси симметрии, не изменяется взаимная ориентация трубок. Соответственно раскладывая энергию связи в ряды Фурье, имеем

$$E_{b}(\phi_{l},\phi_{2}) = \sum_{m_{1},m_{2}} a_{m_{1},m_{2}} \exp(i(m_{l}n_{1}\phi_{l} + m_{2}n_{2}\phi_{2})) \tag{1}$$

где двойное суммирование проводится по всевозможным значениям целых чисел  $m_1$  и  $m_2$ , числа  $n_1$  и  $n_2$  определяют поворотные оси симметрии однослойных трубок. Заметим, что поворот внутренней трубки на произвольный угол  $\delta \varphi$  эквивалентен повороту внешней трубки на угол  $-\delta \varphi$ , или

$$\mathbf{E}_{\mathbf{b}}(\phi_1 + \delta \phi, \phi_2) = \mathbf{E}_{\mathbf{b}}(\phi_1, \phi_2 - \delta \phi) \tag{2}$$

Это условие из (2.7) приводит к отличным от нуля коэффициентам Фурье в энергии связи  $a_{m1,m2} \neq 0$  при условии  $m_1 n_1 = -m_2 n_2$ , которое сводит двойное суммирование в (1) к одинарному. Если числа  $n_1$ ,  $n_2$  не имеют общих делителей, то функция (1) является периодической с периодом

$$\frac{2\pi}{\mathbf{n}_1\mathbf{n}_2} \tag{3}$$

для аргумента ( $\varphi_1 - \varphi_2$ ). В случае, если числа  $n_1$  и  $n_2$  имеют общий делитель g, энергия связи (1) может быть записана в виде

$$E_b(\varphi_1, \varphi_2) = \sum_m a_m \exp\left(i \cdot m \frac{n_1 n_2}{g} (\varphi_1 - \varphi_2)\right) \tag{4}$$

где суммирование проводится по целым числам m.

Рассмотрим всевозможные сдвиги трубок друг относительно друга в двухслойной нанотрубке. Положение каждой из трубок в пространстве будем определять через  $z_1$  и  $z_2$ , каждый из этих параметров задает положение выделенной (для определенности нулевой) ячейки трубки. Нетрудно понять, что энергия связи трубок как функция этих параметров является двоякопериодической с периодами равными трансляциям вдоль каждой из трубок

$$E_{b}(z_{1},z_{2}) = \sum_{q_{1},q_{2}} a_{q_{1},q_{2}} \exp(i(q_{1}z_{1} + q_{2}z_{2}))$$
(5)

 $Tr_1$  и  $Tr_2$  — значения трансляций для внутренней и внешней трубки. Заметим, что сдвиг внутренней трубки на величину  $\delta z$  эквивалентен сдвигу внешней трубки на  $-\delta z$  или

$$q_1 = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr_1}, \pm \frac{4\pi}{Tr_1} \pm \frac{6\pi}{Tr_1}, \dots, q_2 = 0, \pm \frac{2\pi}{Tr_2}, \pm \frac{4\pi}{Tr_2} \pm \frac{6\pi}{Tr_2}, \dots,$$
(6)

Это условие из (5) приводит к отличным от нуля коэффициентам Фурье  $a_{q1,q2} \neq 0$  для  $q_1 = -q_2$  и формула (5) может быть преобразована к виду

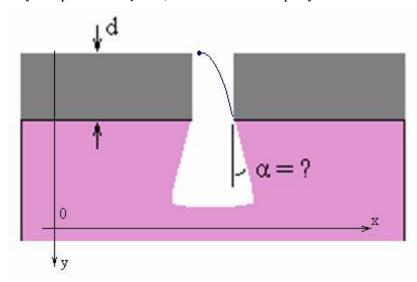
$$E_b(z_1, z_2) = \sum_{q} a_q \exp(iq(z_1 - z_2))$$
 (7),

где суммирование проводится по всем q, для которых  $q = q_1 = -q_2$ .

Если отношение трансляций однослойных трубок есть иррациональное число, то в сумме (4) имеется только одно слагаемое с q = 0 и энергия связи не зависит от параметров  $z_1$  и  $z_2$ , т.е. является константой, теоретически это обозначает, что две трубки мы можем рассматривать как наноподшипник продольного скольжения.

#### Плазменное травление (2009, наноинженерия)

1. Введём систему координат xOy так, как показано на рисунке.



Угол  $\alpha$  можно найти из равенства  $tg\alpha = v_x/v_y$ , где  $v_x$  и  $v_y$  – проекции скорости иона на координатные оси в момент попадания на подложку. Очевидно, что если модуль начальной скорости задан, то на максимальный угол  $\alpha$  от вертикального направления отклонятся ионы, начальная скорость которых направлена горизонтально. Поэтому будем рассматривать именно такие ионы. Начальная скорость ионов равна (для оценки) среднеквадратичной скорости их движения, которую можно выразить из уравнения

$$\frac{Mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT$$

где M – масса иона, T – температура в кельвинах. Имеем:

$$\upsilon = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$$

Для горизонтальной проекции скорости иона в момент попадания в подложку имеем:

$$\upsilon_{x}=\upsilon_{0x}=\upsilon=\sqrt{\frac{3kT}{M}}$$

Нолик в индексе означает, что это величина в начальный момент времени. Горизонтальная проекция скорости не меняется со временем.

Вертикальную проекцию скорости найдём из кинематической формулы

$$S_{y} = \frac{U_{y}^{2} - U_{0y}^{2}}{2a_{y}},$$

где  $S_{y}$  – проекция перемещения на вертикальную ось,  $a_{y}$  – проекция ускорения.

Имеем:

$$U_y = \sqrt{2a_y S_y} = \sqrt{2ad}$$

Осталось найти ускорение a. Применяем второй закон Ньютона и связываем силу с напряжённостью электростатического поля: a = F/M = eE/M, где e - заряд электрона, E - напряжённость электростатического поля. Применяем соотношение U = EL. Получаем: a = eU/ML. Для вертикальной проекции скорости имеем:

$$v_y = \sqrt{2 \frac{eU}{ML} d}$$

Собираем всё в одну формулу для тангенса угла

$$tg\alpha = \frac{\sqrt{\frac{3kT}{M}}}{\sqrt{2\frac{Ue}{ML}}d} = \sqrt{\frac{3kTL}{2Ued}}$$
(1)

 $tg\alpha = 0,44$ , откуда угол равен  $\alpha \approx 24^\circ$ .

- 2. Из формулы (1) видно, что уменьшения угла можно добиться:
  - уменьшением температуры установки (охлаждением),
  - уменьшением расстояния между электронами,
  - увеличением напряжения,
  - увеличением толщины маски.

Можно также изменять химический состав плазмы и маски, добиваясь желаемого эффекта.

3. -

# О лазерном диске (2009, наноматериалы)

1. По рис.1 условия задачи можно оценить размер одного бита около: длина 1000 нм (на самом деле 830 нм) и ширина 500 нм (на самом деле 600 нм). Площадь, которую занимает один бит, 5⋅10<sup>5</sup> нм<sup>2</sup>. Площадь программной зоны 86⋅10<sup>14</sup> нм<sup>2</sup>. Не вся эта площадь занята спиральной бороздкой с информацией, значительная часть уходит на промежуток, который отчетливо виден на рис.1. Оценим ширину этого промежутка и бороздки с информацией. Их отношение — это отношение свободной и занятой информацией площадей на поверхности. Из рисунка можно грубо оценить это отношение как 2:1 (на самом деле 10:6).

Теперь находим площадь, занятую информацией:  $28,7\cdot10^{14}$  нм<sup>2</sup>. На этой площади поместится  $5,7\cdot10^9$  питов.

- 1 байт информации это 8 бит. То есть  $5,7\cdot10^9$ питов = 716 705 000 байт = 684 Мбайт.
- 2. На диске может быть записано 700 Мбайт информации. У нас получилось немного меньше (хотя и с хорошей точностью). Ошибка связана с погрешностью измерений. На самом деле, на диске существуют контрольные суммы, то есть некоторое количество данных (процентов 10) используется для сохранности данных. Так что резонно ожидать большее число, около 770 Мбайт.
- 3. Объем информации, которую можно записать на DVD-диск 4,7 Гб. То есть в 6,88 раз больше, чем на CD. Естественно предположить, что питы в DVD-дисках просто уменьшены с соблюдением всех остальных пропорций, а программная зона имеет ту же площадь. Это значит, что площадь пита у DVD в 6,88 раз меньше, чем у CD и составляет 72723 нм<sup>2</sup>. То есть длина пита около 380 нм, а ширина 190 нм. (на самом деле длина пита в DVD около 140 нм, а ширина дорожки 320 нм)

#### Лазеры на квантовых ямах и точках (2009, нанофизика)

1. Длина волны излучения лазера.

Энергия фотонов, излучаемых лазером (в главной спектральной линии), равна

$$h\nu = E_g + E_e + E_h ,$$

где  $E_g$  — ширина запрещённой зоны в GaAs,  $E_e$  и  $E_h$  — энергии основных состояний электрона и дырки в потенциальной яме (взятые по модулю, отсчитываемые от границ запрещённой зоны), образуемой гетеропереходом, на котором основан данный лазер. Эта потенциальная яма, вообще говоря, имеет конечную глубину как для электрона, так и для дырки. Из условия задачи ясно, что глубина ямы по энергии по порядку величины равна

$$V_0 \sim \frac{E_g(AlAs) - E_g(GaAs)}{2} \sim 0.3 \text{ sB}.$$

Оценим, насколько глубока эта яма, и можно ли её считать бесконечно глубокой. Критерием такой оценки является (как известно из квантовой механики) безразмерный параметр B

$$B = \frac{2mV_0d^2}{\hbar^2} ,$$

где m — эффективная масса, d — ширина ямы (ширина гетероперехода). Яма считается глубокой, если B >> 1.

Расчёт показывает, что для электрона  $B \approx 50$ , а для дырки  $B \approx 340$ , то есть яму можно в обоих случаях считать бесконечно глубокой, что несколько облегчает нахождение уровней энергии. Уровни энергии бесконечно глубокой ямы даются выражением

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2md^2} n^2,$$

а энергии основного состояния соответствует n = 1. Значит, энергия фотона равна

$$h \, \nu = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m_1 d^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m_2 d^2} \; . \label{eq:hamiltonian}$$

Учитывая связь длины волны с частотой  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  , легко получить выражение для

длины волны:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2d^2} \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}$$

Расчёт даёт значение  $\lambda \approx 760$  нм.

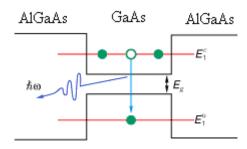
Вычислим также энергию фотона:  $E_{\phi} \approx 2,6 \cdot 10^{-19}$  Дж.

2. Оценка минимальной и максимальной интенсивности на выходе из лазера.

Введём следующие обозначения:  $N_g$  — концентрация электронов в «основном» состоянии (нижний уровень на рисунке 1),  $N_2$  — концентрация электронов в «возбуждённом» состоянии (верхний уровень на рисунке 1), n — концентрация фотонов в резонаторе (кристалле GaAs).

Такие обозначения часто вводятся в физике лазеров при рассмотрении четырёхуровневой схемы накачки (см. рис. 2).

«Быстрая релаксация» означает, что можно положить  $N3 \approx 0$  и  $N1 \approx 0$ . Наш лазер онжом приближённо считать работающим четырёхуровневой ПО Действительно, накачка осуществляется счёт напряжения за на полупроводниковых слоях AlGaAs, между которыми находится двойной гетеропереход. Тогда  $N_g$  и  $N_3$  – это уровни энергии, соответствующие слоям, а  $N_1$  и  $N_2$  – уровни, соответствующие рисунку 1 (уровни в GaAs). Для сравнения на рис. 3 приведена схема уровней лазера, почти такого же, как в данной задаче (отличается порядком размеров рабочей области), взятая из книги Звелто «Принципы лазеров».



Puc. 1.

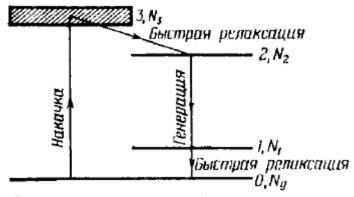
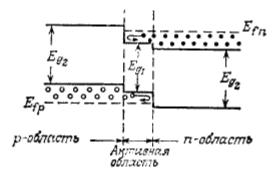


Схема энергетических уровней четырёхуровневого лазера

Puc. 2.



Puc. 3.

Для четырёхуровневой схемы накачки запишем так называемые скоростные уравнения:

$$\begin{split} N_{\rm g} + N_2 &= N \stackrel{(1)}{=} \\ \frac{dN_2}{dt} &= WN_{\rm g} - c\,\sigma_{\Phi} nN_2 - \frac{N_2}{\tau} \stackrel{(2)}{=} \\ \frac{dn}{dt} &= c\,\sigma_{\Phi} nN_2 - \frac{n}{\tau_c} \stackrel{(3)}{=} \end{split}$$

Смысл этих уравнений достаточно прост. Первое уравнение выражает полную концентрацию электронов N через  $N_g$  и  $N_2$ . Второе уравнение описывает баланс концентрации электронов в возбуждённом состоянии. Первый член в его правой части — это скорость накачки, второй — это скорость изменения концентрации за счёт вынужденных переходов (вынужденного излучения), а третий — за счёт спонтанных переходов. Здесь  $\tau$  — среднее время жизни электронов в состоянии  $N_2$ , а  $\sigma_{\phi}$  — сечение фотопоглощения (сечение перехода с нижнего уровня на верхний на рис. 1, равное сечению обратного перехода).

Третье уравнение описывает баланс концентрации n фотонов в резонаторе. В нём  $\tau_c$  — время жизни фотона в резонаторе.

Для оценки пороговой интенсивности рассмотрим стационарный режим, т.е. положим  $\frac{d}{dt} \equiv 0$  . Отметим также, что инверсия населённостей равна  $\Delta N \approx N_2$  .

Из (3) следует, что генерация возможна лишь при некотором пороговом значении населённости  $N_2$ 

$$N_{\rm 2mpor} = \frac{1}{c \, \sigma_{\Phi} \tau_c} \,, \quad (4)$$

которое в стационарном режиме не зависит от скорости накачки (при увеличении скорости накачки растёт концентрация фотонов, но не инверсия населённостей).

Подставляя (4) в (2), можно найти пороговую скорость накачки, при которой начинается генерация:

$$0 = WN_g - \frac{n}{\tau_c} - \frac{1}{c \, \sigma_b \, \tau_c \tau},$$

причём при малой (пороговой) скорости накачки вторым членом справа можно пренебречь, и тогда имеем:

$$(WN_g)_{\text{ropor}} = \frac{1}{c \,\sigma_h \tau_c \tau}$$
 (5)

Зная пороговую скорость накачки, можно оценить интенсивность на выходе. Действительно, мощность накачки имеет тот же порядок, что и мощность излучения, поэтому

$$WN_{\mathbf{g}} \cdot E_{\mathbf{b}} \cdot LS_{\mathbf{0}} = P$$

где  $E_{\phi}$  — энергия фотонов, которую мы оценили в предыдущем пункте,  $S_{o}$  — площадь поперечного сечения резонатора, P — мощность излучения. Значит, минимальная интенсивность равна

$$I_{\min} = (WN_g)_{\text{ropor}} \cdot E_{\Phi} L = \frac{1}{c \, \sigma_{\Phi} \, \tau_c \tau} E_{\Phi} L \tag{6}$$

Время жизни возбуждённого состояния в низкоразмерной структуре можно оценить из соотношения неопределённостей Гейзенберга:

$$\tau \sim \frac{\hbar}{E_{\rm th}} \qquad (7)$$

Время жизни фотона в резонаторе выражается через параметры резонатора (показатель преломления для оценки положим равным единице):

$$\tau_c = \frac{2L}{c(1-R)} \tag{8}$$

Сечение фотопоглощения в линейной среде с двумя уровнями можно найти по формуле

$$\sigma_{\Phi} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{\tau \cdot \Delta \nu} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{h}{\tau \cdot \Delta E} \approx \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 \frac{E_{\Phi}}{\Delta E} \quad ,$$

где  $\Delta E$  — ширина спектральной линии по энергии. Эту ширину можно оценить как глубину потенциальной ямы:  $\Delta E \sim \frac{\pi^2 \hbar^2}{md^2} \; .$ 

Расчёт показывает, что 
$$\frac{E_{\phi}}{\Delta E} \sim 15$$
 .

Тогда имеем:

$$\frac{1}{\sigma_{\Phi}} \approx \frac{2.6}{\lambda^2}$$
 (9)

Подставляя (7), (8) и (9) в (6), имеем:

$$I_{\min} \approx \frac{E_{\Phi}^2}{\hbar \lambda^2}$$

Вычисления дают  $I_{min} \sim 10^9 \, \text{Br/m}^2$ .

Теперь оценим максимально возможную интенсивность на выходе. Для этого учтём, что скорость накачки связана с плотностью тока накачки:

$$WN_g = \frac{j}{ed}$$
 , (10)

где e — заряд электрона. Тогда можно записать выражение, аналогичное выражению (6):

$$I_{\max} = \frac{j}{ed} E_{\Phi} L^{(11)}$$

Оценим максимальную плотность тока накачки:

$$j \sim \frac{I}{\pi a^2} = \frac{\frac{dq}{dt}}{\pi a^2} \sim \frac{e}{t\pi a^2} \sim \frac{e}{1000t\pi a_0^2} ,$$

где a – характерный период решётки,  $a_o$  – боровский радиус, а  $\tau$  – время жизни возбуждённого состояния, оцененное по (7); примерно тот же масштаб времени даёт деление размера молекулы на скорость теплового движения при 300 К. Собирая всё вместе, получаем:

$$I_{\text{max}} \sim \frac{E_{\Phi}^2 L}{1000 \hbar \pi a_0^2 d}$$

Вычисления дают  $I_{max} \sim 10^{13} \text{ Bt/m}^2$ .

3. Длина волны, спектр и мощность квантовоточечного лазера.

Введём следующие обозначения: r – размер (диаметр) квантовой точки, d – диаметр диска. Условие образования стоячей волны (моды «шепчущей галереи») для классической волны имеет вид  $\pi d = n\lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны, n – натуральное число (номер моды). Отсюда получаем спектр возможных длин волн:

$$\lambda = \frac{\pi d}{n}$$

Имеем длины волн в нанометрах: 5654; 2827; 1885; 1415; 1130; 942; 808; 707; ...

Однако если быть более точным, то нужно учитывать, что волна представляет собой набор квантовых осцилляторов, которые имеют нулевую моду колебаний, причём ей соответствует (с точки зрения энергетического спектра)

$$n_0 = \frac{1}{2}$$

Поэтому формула для спектра длин волн с квантовой поправкой будет иметь вид:

$$\lambda = \frac{\pi l}{n + \frac{1}{2}}$$

Имеем длины волн в нанометрах: 3758; 2260; 1615; 1256; 1027; 869; 754; ...

Нужно определить номер моды n волны, которая распространяется в лазере (очевидно, n > 1, поскольку волна распространяется вдоль края диска). Уточним механизм генерации излучения. Если предположить, что длина волны определяется чисто электронными переходами в квантовых точках InAs (где эффективная масса электрона  $m_e = 0.024 m_o$ ), то энергия фотонов равна

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} ,$$

и длина волны определяется выражением

$$\lambda = \frac{4\pi cmr^2}{\hbar}$$

Но расчёт показывает, что в этом случае  $\lambda > 100000$  нм, что не попадает в нужный диапазон длин волн. Квантовые точки, о которых говорится в задаче, имеют большие размеры (~25 нм), поэтому расстояние между уровнями энергии в них мало. Этим расстоянием (оно равно  $\hbar^2$ ) можно пренебречь по сравнению с

шириной запрещённой зоны в InAs и в GaAs. Значит, генерация излучения происходит за счёт гетероперехода между InAs и GaAs, подобно тому, как в предыдущей части задачи. Валентные орбитали в InAs лежат выше по энергии, чем в GaAs. Поэтому электронная плотность частично смещается в сторону GaAs, и энергия фотонов определяется шириной запрещённой зоны в GaAs, т.к. они испущены при переходе электронов через эту запрещённую зону. Известно, что  $E_g(\text{GaAs}) = 1,5$  эВ (это дано в первой части задачи).

Длина волны определяется выражением

$$\lambda \approx \frac{hc}{E_{\rm g}}$$

Расчёт даёт значение  $\lambda \approx 830$  нм (для получения более точного значения нужно рассматривать гетеропереход более подробно).

Это ближе всего к шестой моде стоячей волны (n = 6). Следовательно,  $\lambda = 869$  нм.

Оценим ширину спектральной линии. Ширина в шкале длин волн связана с шириной в шкале частот  $c = c \cdot c(v_1 - v_2)$ , т.е.

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \frac{c}{\nu_2} - \frac{c}{\nu_1} \approx \frac{c(\nu_1 - \nu_2)}{\nu^2}$$
, T.e.

$$\Delta \lambda = \frac{c \Delta v}{v^2} = \frac{ch \Delta E}{E^2} = \frac{\lambda^2 \Delta E}{hc}$$
 (12)

Оценим  $\Delta E$  для разных механизмов уширения.

а) Естественное уширение.

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} = \frac{\hbar c}{\pi d} = 0.02 \cdot 10^{-19}$$
Дж

б) Разность уровней энергии в квантовых точках.

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2mr^2} = 0.004 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

в) Тепловое уширение.  $\Delta E \sim kT = 0,007 \cdot 10^{-19}$  Дж при T = 50 К и  $0,04 \cdot 10^{-19}$  Дж при T = 300 К.

Видим, что при 50 К уширение является естественным, а при 300 К – тепловым.

В первом случае  $\Delta \lambda \approx 10$  нм, а во втором  $\Delta \lambda \approx 20$  нм.

Поскольку размеры квантовых точек столь велики, что не определяют длину волны излучения, то эта длина волны почти не зависит от дисперсии размеров и от тепловых флуктуаций размеров (тепловые флуктуации размеров точек можно оценить как  $\Delta r \sim \frac{ra_0kT}{k\ s^2} \sim 1\ {\rm hm}\ .$ 

От температуры зависит только ширина спектральной линии, и характер этой зависимости найден выше:  $\Delta \lambda \sim \frac{\lambda^2}{hc} \bigg( \frac{\hbar c}{\pi d} + kT \bigg) \; .$ 

Мощность лазера определяется числом квантовых точек, участвующих в генерации волны. Оценим вероятность отдельно взятой точки A участвовать в генерации волны. Пусть некоторая точка B испустила фотон. В этот момент (точнее, малый промежуток времени) в генерации этой же волны могут участвовать только те точки, которые испускают фотон синфазно с точкой B. Эти точки находятся в

малых сегментах рабочей поверхности, которые представляют собой участки длиной порядка  $\Delta\lambda$  около пучностей волны. Значит, вероятность точки A «попасть в волну» точки B равна

$$p = \frac{\Delta \lambda}{\lambda},$$

а полная вероятность испустить фотон вместе с какой-либо другой точкой равна

$$P = Nw \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$$
,

где N — число точек на рабочей поверхности, w — вероятность одной точки испустить фотон (зависит от мощности накачки). Тогда вероятность того, что в генерации участвуют x точек, равна

$$P_{x} = Nw \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda}\right)^{x}$$

она быстро падает с x и пропорциональна числу квантовых точек на рабочей поверхности (что достаточно очевидно); средняя мощность также пропорциональна числу точек и равна

$$M = Nw < xp^x >$$

4. Накачкой в данном лазере может служить излучение с частотой, кратной частоте излучения лазера, падающее на поверхность («колонну»), такое, чтобы сечение фотопоглощения для этой частоты было как можно большим. Для равномерного возбуждения точек будет лучше, если оно будет циркулярно поляризовано. Другой вариант — накачка акустической волной. Возможна также электрическая накачка (например, переменным потенциалом, подаваемым на «колонну»). В этом случае энергия будет поступать в квантовые точки подобно тому, как она поступает в светодиод индикаторной отвёртки (и других подобных приборов), приставленной к фазе электросети. Для этого точки должны иметь достаточную электроёмкость.

Выход лазерного импульса из резонатора обеспечивается такими длинами волн, которые максимально поляризуют участок рабочей поверхности диска. Для этого частота волны должна быть равна одной из собственных частот колебаний молекул GaAs в кристалле (условие резонанса).

Другие принципы работы лазеров на низкоразмерных структурах.
 Можно выделить, по крайней мере, три направления будущего развития лазеров на квантовых точках. Первый путь – создание лазера на основе одной квантовой точки, помещенной в микрорезонатор. Здесь возможны два режима: лазерный,

когда фотоны накапливаются в резонаторе, и режим фотонного турникета, когда фотоны по одному высвечиваются в течение каждого цикла накачки. Для периодической накачки используется поверхностная акустическая волна, а также резонансное туннелирование в режиме кулоновской блокады. На втором пути находится создание лазеров с распределенной обратной связью, когда в микрорезонаторе формируется периодическая структура квантовых точек с периодом, равным длине волны лазерного излучения. Предполагается, что это позволит значительно снизить пороговый ток и увеличить мощность. В качестве третьего пути можно выделить лазер дальнего ИК диапазона, в котором осуществляются оптические переходы между подуровнями в одной зоне. Весьма привлекательной выглядит также идея создания каскадного лазера на квантовых точках.

Одним из наиболее широко применяемых лазеров является инжекционный полупроводниковый лазер. Он применяется в лазерных принтерах, проигрывателях и дисководах для компакт-дисков. Полупроводниковые лазеры являются неотъемлемым элементом линий волоконной оптической связи. Такое широкое применение они нашли благодаря исключительно малым размерам и высокому КПД. Однако полупроводниковые лазеры генерируют сравнительно широкий спектр частот. Это обстоятельство ограничивает возможность их применений. Поэтому исследователи и инженеры разрабатывают методы сужения спектра генерации полупроводниковых лазеров с помощью внешних резонансных устройств. Моды шепчущей галереи в кварцевых микрошарах, а также асферических частицах являются одним из лучших кандидатов для решения проблемы частотной стабилизации полупроводникового лазера.

#### Фотонные кристаллы (2009, нанофизика)

1. Подход к описанию фотонных кристаллов.

Для описания фотонных кристаллов используется понятие разрешенных и запрещенных энергетических зон, хорошо известное в твердотельной электронике. В оптике твердого тела аналогичное понятие появилось в 1987 году, когда Эли Яблонович, ныне профессор Калифорнийского университета в Лос-Анджелесе, ввел понятие запрещенной зоны для электромагнитных волн (фотонная запрещённая зона, electromagnetic band gap). Оказалось, что поведение фотона в фотонном кристалле с хорошей точностью можно описать как поведение электрона в обычных кристаллах, если приписать электрону определённую эффективную массу.

С общей точки зрения, фотонный кристалл является сверхрешеткой (crystal superlattice) — средой, в которой искусственно создано дополнительное «поле» (подобно тому, как электроны в обычном кристалле находятся в электрическом поле ядер атомов) с периодом, на порядки превышающим период основной решетки.

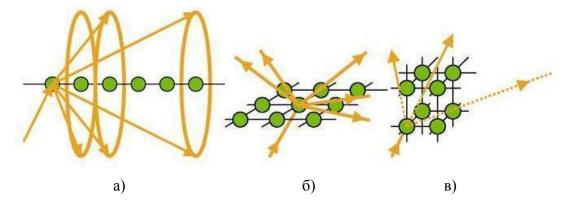
Для фотонов такое поле получают периодическим изменением показателя преломления среды — в одном, двух или трех измерениях (1D-, 2D-, 3D-фотонные структуры соответственно). Если период оптической сверхрешетки сравним с длиной электромагнитной волны, то поведение фотонов кардинально отличается от их поведения в решетке обычного кристалла, узлы которого находятся друг от друга на расстоянии, много меньшем длины волны света. Поэтому такие решетки и получили название «фотонные кристаллы».

2. Одномерные, двумерные и трёхмерные фотонные кристаллы. Фотонная запрещённая зона.

Распространение излучения в фотонных кристаллах определяется условием максимума интерференции волн (при рассмотрении отражения света от кристаллографических плоскостей сверхрешётки его можно приближённо заменить условием Вульфа-Брэгга), рассеянных на разных узлах решётки, и зависит от угла между направлением волнового вектора и осями фотонного кристалла.

На рисунке схематично показана дифракция света на периодических структурах различной размерности. При рассеянии фотонов на 1D- и 2D-структурах всегда находятся такие направления распространения дифрагировавших лучей, для которых условие максимума интерференции выполнено. Для одномерного кристалла – нити (а), такие направления образуют конические поверхности, а в

двумерном случае (б) – совокупность отдельных, изолированных друг от друга лучей.



Трехмерный случай (в) принципиально отличается от одномерного и двумерного тем, что условие максимума интерференции для данной длины волны может оказаться невыполнимым ни для одного из направлений в пространстве. Распространение фотонов с такими длинами волн в трехмерном кристалле невозможно, а соответствующие им энергии образуют запрещенные фотонные зоны.

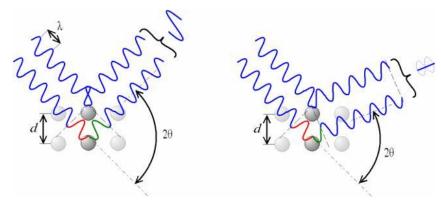
Условие Вульфа-Брэгга (оно, впрочем, для данной задачи имеет характер лишь грубой оценки и интерпретации рисунков типа (а), (б) и (в) выше, приводимых в ряде популярных статей) имеет вид:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$
,

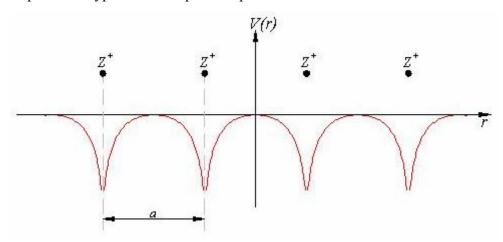
где d — межплоскостное расстояние (в случае фотонного кристалла — период сверхрешётки),  $\theta$  — угол скольжения падающего луча, n — порядок отражения,  $\lambda$  — длина волны. При выполнении этого условия волна отражается от плоскости.

А при выполнении условия минимума 
$$2d\sin\theta = (n+\frac{1}{2})\lambda$$
 волна не отражается

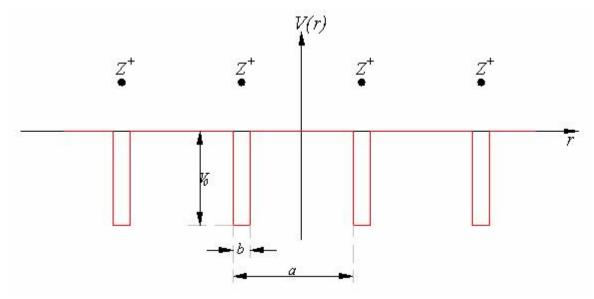
(полностью проходит сквозь данную плоскость). Этими условиями регулируется возможность прохождения или отражения волны в том или ином направлении, а следовательно – наличие разрешённых и запрещённых зон.



Для более точного нахождения разрешённых и запрещённых зон нужно провести аналогию с зонной теорией твёрдых тел. Основная задача (в одномерном случае) этой теории ставится так: рассматривается электрон в периодическом потенциале и для него решается уравнение Шредингера.



В самом простом случае потенциал можно считать прямоугольным (модель Кронига-Пенни)



или свести задачу к известной в квантовой механике задаче о дираковской гребёнке, которая является предельным случаем модели Кронига-Пенни при условиях

$$b \rightarrow 0 \,,\, V_0 \rightarrow \infty \,,\, V_0 b = const$$

Условием существования решений (волновых функций) в этой задаче, как известно, является уравнение

$$cos(ka) = cos(\alpha a) - P \frac{sin(\alpha a)}{\alpha a}$$
 (1), где

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$$\beta^2 = \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}$$

$$P = \frac{\beta^2 ab}{2}$$
(2)

Решения существуют не для любых  $\alpha$  и  $\beta$ . Те значения параметров, при которых решений нет, определяют границы запрещённой зоны электронов. Их можно вычислить, учитывая, что левая часть (1) по модулю не больше единицы, и преобразуя правую часть методом вспомогательного угла.

Проведём теперь аналогию между этой моделью и фотонными кристаллами. Очевидно, что b — это период основной решётки, а а — период сверхрешётки. Параметр V0 определяет энергию взаимодействия фотона с веществом кристалла, приходящуюся на один узел сверхрешётки. Плотность энергии взаимодействия (в случае линейной среды) можно оценить как

$$\rho = -\vec{d}\vec{E} = -pE^2 \; ,$$

где d – дипольный момент единицы объёма, p – поляризуемость среды. Тогда

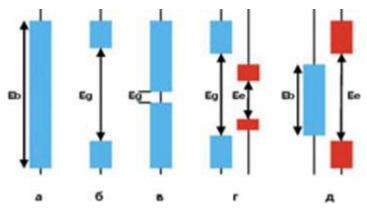
$$V_0 \approx \frac{pE^2}{n} \sim \frac{pE^2}{a^3}$$

В этой формуле E — напряжённость электрического поля фотонов в кристалле, а в формулах (2) E — это энергия частицы («тяжёлого фотона»), то есть фотона, взаимодействующего с кристаллом. Из условия разрешимости (1), с учётом (2) и проведённой аналогии, можно оценить ширину и набор возможных положений запрещённой зоны.

В более общем трёхмерном случае положение разрешённых и запрещённых зон определяется так называемыми зонами Бриллюэна. Возникновение запрещённых зон связано с тем, что для волн определённых длин на границе зоны Бриллюэна возникает условие брэгговского отражения, и электронная волна отражается от границы зоны. Это равносильно тому, что возникает стоячая волна, и групповая скорость данной волны равна нулю.

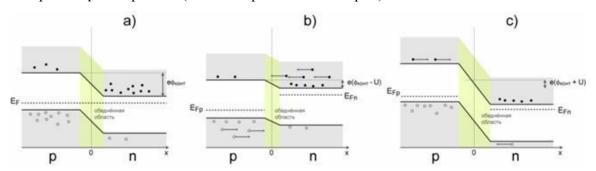
Фотонные проводники, полупроводники, сверхпроводники и изоляторы.
 Фотонные проводники обладают широкими разрешенными зонами. Это прозрачные тела, в которых свет пробегает большое расстояние, практически не поглощаясь.

Фотонные изоляторы обладает широкими запрещенными зонами. Фотонные полупроводники обладают более узкими по сравнению с изоляторами запрещенными зонами. Ha следующем рисунке показано соотношение разрешенных и запрещенных энергетических зон, соответствующих различным случаям: фотонного проводника (а), фотонного изолятора (б), фотонного полупроводника (в), подавителя спонтанного излучения (г) и фотонного идеального проводника (д). Здесь  $E_b$  – ширина разрешенной фотонной зоны,  $E_g$  – ширина запрещенной фотонной зоны,  $E_e$  — ширина запрещенной электронной зоны, голубым цветом показаны разрешённые фотонные зоны, красным – электронные.



## 4. Фотонный диод и транзистор.

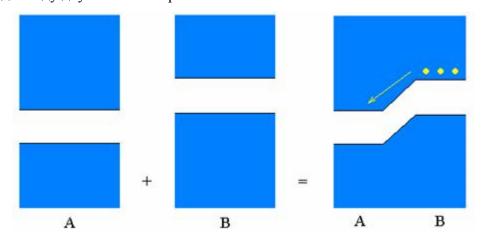
Чтобы объяснить возможные принципы их работы, продолжим аналогию с теорией твёрдого тела. Как известно, работа обычных диодов и транзисторов основана на p-n-переходе между двумя полупроводниками, один из которых имеет электронную проводимость, а другой — дырочную. На рисунке изображены энергетические диаграммы p-n-перехода (для электронов и для дырок).



- а) Состояние равновесия (разность уровней энергии соответствует так называемой контактной разности потенциалов);
- б) При приложенном прямом напряжении (переход открыт);
- в) При приложенном обратном напряжении (переход закрыт).

Как создать фотонный диод? Во-первых, это можно сделать просто соединением двух фотонных кристаллов-полупроводников (см. ответ на предыдущий вопрос) с

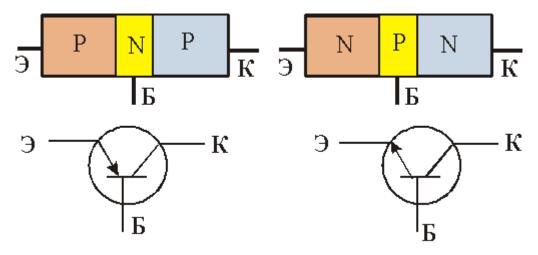
различными положениями запрещенной зоны. На следующем рисунке показан переход между двумя такими кристаллами A и B.



При этом никакой приложенной разности потенциалов, как в случае электронного диода, нет, но направление из B в A является прямым (фотон легко проходит через переход в этом направлении), а из A в B — обратным (фотон не проходит через переход, если разность энергий взаимодействия фотона с кристаллом достаточно велика).

Но можно пойти ещё дальше и создать полный аналог электронного диода, в котором энергетическая диаграмма будет зависеть от «приложенного напряжения» (то есть, от разности концентраций фотонов в кристаллах A и B вблизи перехода). Предположим, что кристаллы представляют собой нелинейную среду, параметры которой (в частности, нижняя граница запрещённой зоны) зависят от концентрации фотонов. Пусть с ростом концентрации фотонов в материале A запрещённая зона понижается, а в материале B — повышается. Тогда, если фотоны распространяются из B в A (в прямом направлении), они при подходе к границе окажутся выше по энергии, чем граница запрещённой зоны в A, и переход будет энергетически выгодным. При распространении фотонов в обратном направлении произойдёт обратное: их уровень энергии в A понизится, и переход будет энергетически невыгодным (причём запирающий эффект усиливается с концентрацией).

Имея возможность создания фотонных диодов, можно создать и аналог транзистора в полном соответствии с электронным устройством. Как известно, транзистор состоим из двух p-n-переходов (или, во введённых нами для фотонных кристаллов обозначениях, A-B-переходов). Принципы работы фотонных транзисторов полностью аналогичны принципам работы электронных.



Одним из примеров работ являются исследования, проведенные в университете Торонто, в которых использовалась кремниевая реплика искусственного опала (если узлы обычного опала представляют собой огромные по атомным меркам шары, то узлами реплики будут того же размера шарообразные пустоты). Полученный кристалл не пропускал свет в узкой полосе длин волн от 1,38 мкм до 1,62 мкм. Дополнительные свойства ему придали, покрыв внутреннюю поверхность узлов – пустот – тонким слоем вещества с другим коэффициентом преломления. В Торонто для этого использовали жидкокристаллическую композицию, что позволило управлять положением запрещенной зоны с помощью магнитного и электрического полей и таким путем - манипулировать световыми потоками в кристалле.

#### Преимущества.

В случае тяжелых фотонов, скорость которых можно понизить до необычайно малой величины, нелинейные процессы идут с большой эффективностью, и для реализации нелинейного режима требуется гораздо меньшая плотность излучения. При распространении света в фотонных кристаллах не происходит диссипации энергии, как при прохождении тока в обычных проводниках. Другими словами, в таких кристаллах легко реализовать «фотонную сверхпроводимость». Это позволяет создать из фотонных транзисторов интегральные схемы с высокой плотностью упаковки элементов. В случае электронных устройств этому

Ещё одно преимущество фотонных элементов — их быстродействие. Обычные сверхпроводники не могут работать при очень большой частоте переключения, так как она ограничена сравнительно малым значением ширины запрещенной зоны.

5. Световоды в фотонных кристаллах и управление световыми потоками.

препятствует выделение тепла в схеме.

Общий принцип работы световодов в фотонных кристаллах прост: световод представляет собой фотонный проводник, окружённых фотонным изолятором. Нежелательный выход света из такого проводника исключается тем, что уровень энергии фотона в проводнике приходится на запрещённую зону в изоляторе.

При управлении световыми потоками в фотонном кристалле важную роль играет нелинейность среды (об этом мы говорили выше). Управление потоками возможно за счёт:

- нелинейной зависимости поляризации или намагниченности среды от величины соответствующего поля (то есть, концентрация фотонов влияет на показатель преломления);
- нелинейной зависимости этих величин от внешних полей (электрического, т.е. от приложенного напряжения, или магнитного, т.е. от токов). Это позволяет создавать электронно-фотонные схемы.
- 6. Предельное снижение скорости фотона и предельная плотность информации.

Скорость фотона уменьшается тем больше, чем сильнее его когерентное взаимодействие с кристаллом и уменьшение длины волны. Но очевидно, что возможность уменьшения длины волны ограничена: фотон в кристалле нельзя сосредоточить в область, размеры которой меньше размера атома. Запишем связь между частотой и длиной волны (частота фотона при переходе из одной среды в другую не меняется):

$$u = \frac{c}{\lambda} = \frac{v_{\min}}{\lambda_{\min}} \sim \frac{v_{\min}}{a_0},$$

откуда

$$u_{\min} \sim \frac{a_0}{\lambda} c$$

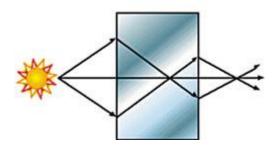
Здесь  $a_o$  — боровский радиус,  $v_{min}$  — минимальная скорость. Взяв длину волны из инфракрасного диапазона  $\lambda$  = 10000 нм, получим:  $v_{min}$  ~ 150 м/с. То есть, учёные из Гарварда замедлили свет практически до предела.

Оценим предельную плотность информации. Из сделанной оценки следует, что при предельной плотности на один атом кристалла приходится в среднем один фотон. Если бы каждый фотон мог хранить один бит информации, то предельная плотность информации была бы равна концентрации атомов в кристалле  $n_o$ . В принципе, фотон может хранить один бит информации (например, если считывающее устройство фиксирует киральность фотона, левую или правую). Но в гарвардском эксперименте запись информации осуществлялась другим

механизмом, и плотность информации определялась предельной частотой модуляции. Модуляция предполагает наличие в волне такой концентрации фотонов, чтобы её можно было приближённо считать классической (а не квантовой волной вероятности). Это означает, что число фотонов в объёме, равном кубу длины волны (в вакууме, где происходит запись информации), много больше единицы. Но минимальный акт модуляции производится с цугом, равным одной длине волны, и в одном акте модуляции может записываться порядка 1 бита информации. Это означает, что предельная плотность записи информации равна  $n = n_o/N$ , где N — число фотонов в объёме, равном кубу длины волны (в вакууме). Число N можно оценить как отношение частоты волны к частоте модуляции. В описанном эксперименте  $N \sim 109$ , тогда как концентрация атомов имеет порядок  $n_o \sim 20^3 \cdot 10^{27} = 10^{30}$  м $^{-3}$ . Значит, предельная плотность записи информации в таком эксперименте  $n \sim 10^{20}$  бит/м $^3$ .

## 7. Отрицательный показатель преломления и суперлинза.

Отрицательный показатель преломления обусловлен свойством некоторых сред изменять киральность фотонов, падающих на границу этой среды. В обычных средах векторы  $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$  и  $\vec{k}$  образуют правую тройку, но на некоторых границах раздела сред киральность может меняться. Так происходит в описываемых кристаллах. Схема распространения света в простейшей модели «суперлинзы» (простая пластина) следующая:



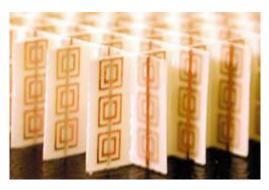
Свет распространяется так, как будто выполняется закон Снеллиуса с отрицательным показателем преломления n. Он действительно полагается отрицательным, что согласуется с уравнениями Максвелла, из которых следует, что

$$n = \pm \sqrt{\frac{\varepsilon \mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} ,$$

причём диэлектрическая и магнитная проницаемость среды в общем случае комплексны.

Для практической реализации такой необычной среды учеными Калифорнийского института (UCSD) была изготовлена структура, представляющая собой

периодический набор расшепленных медных круговых резонаторов и проводов, полученных методом масочного травления в стеклянном волокне толщиной 0.25 мм (см. рис.). Результаты измерений дали величину показателя преломления  $n=-2.7\pm0.1$ .



С помощью линзы из обычного материала (без дополнительных приспособлений) свет нельзя сфокусировать в область, много меньшую длины его волны, из-за различных видов аберрации (в частности, дифракции и хроматической аберрации).

8. Что может произойти с фотоном, если его сфокусировать в область, много меньшую длины волны? Естественно, он может поглотиться веществом или быть запертым (образовать стоячую или почти стоячую волну) в фотонном кристалле. Сечение взаимодействия фотона с веществом, как мы упоминали, увеличивается при уменьшении длины волны с помощью фотонных кристаллов. Может также происходить многофотонное поглощение (многофотонные переходы). В вакууме может происходить рождение пар безмассовых частиц (частица-античастица), например, нейтрино-антинейтрино, которые по современным представлениям безмассовы (хотя сечение и вероятность такого процесса остаются малыми и при сильном «сжатии» фотона). В присутствии других частиц или полей, а также в веществе возможно рождение пар массивных частиц (для этого нужны фотоны рентгеновского диапазона или выше по энергии). Другой интересный эффект — самофокусировка луча, которая может происходить как в среде, так и в вакууме. С точки зрения квантовой электродинамики, диаграмма распространения фотона может включать в себя фермионные петли.

9. -

# Memory technology of the future (2009, нанофизика)

1. Memory technologies are generally divided into volatile and non-volatile. The ideal answer would be the classification of the memory technologies, but naming the technologies with short description works as well.

	Technology	Volatile/	Product	State of development
		non-	examples	
		volatile		
1	Magnetic	non-volatile	hard disks,	In production
	recording		floppy-disks,	
	system		ZIP- drives	
			CD, DVD, Blue	
			Ray etc.	
2	Optical storage	non-volatile	flash cards	In production
			(USB, CF, SD	
			etc.), on-board	
			Flash memory	
			(FPGA)	
3	Flash	non-volatile	-	In production
4	Resistive	non-volatile	-	Prototype
	memory			
5	Ferroelectric	non-volatile	-	Prototype
	memory			
6	Millipede	non-volatile	-	Prototype (IBM), most
				likely will be shut down
7	Phase-change	non-volatile	-	Prototype
	memory			(Intel&STMicroelectronics,
				press release Feb. 2008)
8	Holographic	non-volatile	-	Development (InPhase
	memory			Technologies)
9	Molecular	-	-	Development (current
	memory			academic publications)
10	Transistor/diode	non-volatile	RAM, DRAM	In production
	memory		etc	

There are many more such as Racetrack memory, nano-RAM (carbon nanotube-based memory), paper data storage etc.

2. The question is about requirements for memory media. Many answers were related to memory packaging and memory product (for example power consumption, form factor).

## **Physical:**

- 1) Minimum bit size.
- 2) Write speed.
- 3) Read speed.
- 4) Durability (number of overwriting cycles)
- 5) Thermal stability of the bit.

## **Technological:**

- 6) Toxicity of the material.
- 7) Compliance with production processes.
- 8) Safety.
- 9) Manufacturing cost.
- 10) Recycling capabilities.
- 3. Let's consider 3 memory technologies: *optical, magnetic and Flash.*

Optical storage: The limitation for the bit size in optical memory is the diffraction limit (the wavelength of the reading/writing light and numerical aperture). Currently Blue ray technology is using blue laser, thus the min bit size is about 200 nm. The technological limit for this technology is air absorption. At the wavelength smaller than 200 nm the air becomes opaque, thus, **limiting bit size in optical memory to ~ 100nm.** 

*Magnetic storage*: The limiting factor in magnetic storage is superparamagnetism. This is the change in the direction of the magnetic domains because thermal fluctuations. The industry criterion for bit stability is one bit flip out of 1,000,000 in 10 years. After some the statistical analysis this requirement transforms into  $K_UV > 60 \ k_BT$ , where  $K_U$  – uniaxial anisotropy energy density  $[0.1-0.3 \ kJ/m^3]$  (S.O. Kasap, P. Capper, Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer, 2006)], V – volume,  $k_B$  – Boltzmann constant, T – temperature. Thus, the  $V > 60*1.37\cdot10^{-23}[J/K]*300[K]/300[J/m^3] \sim 8.2\cdot10^{-22}[m^3]$ . Let's calculate what's the size of the cube having this volume:  $a = (8.2\cdot10^{-22}[m^3])^{1/3} \sim 100 \ \text{nm}$ . However, the domain can have rod-shape form, thus, decreasing **the linear size of the domain to ~ 5 nm (~ 10 unit cells).** For more information see "magnetic perpendicular recording". This technology is now commonly used in commercial HDDs.

Flash memory: The technological limits for Flash memory are photolithography processes developed for manufacturing this memory. Currently this is 32 nm technology utilized by IMFlash (joint venture of Intel and Micron). However, this is NOT a fundamental limitation for the technology. The fundamental limitation for this technology is the minimum thickness of the layers in the structure, when leakage current will cause bit' instability. Using current technological materials the thickness of the layer **is on the order of 5 nm.** The use of high-k materials might decrease this number, but high-k materials were not used in Flash memory technology so far.

4. Optical storage: The processes limiting linear read speed are rotation speed and bit-size. It was shown that 10000 - 20000 rpm are maximum achievable in technology (the limiting factor is mechanical vibrations). Radius of the disc is  $\sim 5$  cm, the circumference is  $2pR \sim 30$  cm. Thus, linear speed 0.3[m]\*20,000 [rpm]/ $60[s/min] \sim 100m/s$ . Assuming the bit size 200 nm, the read speed will be  $\sim 500$  Mbits/s, which is close to estimations given in Wikipedia article for x12 Blue ray disks.

*Magnetic storage:* The same logic as optical storage, but min bit size is 5 nm, which increases read speed in 20 times to 10 Gbit/s.

Flash memory: Fundamental limits of the linear read speed are defined by electronics of any memory storage and it depends on the clock frequency, which cannot be very high because of transistor's capacities and electron mobility. Standard delays in TTL logic are about nanoseconds, so the clock frequencies are GHzs. Currently in state of the art systems clock frequencies up to 10 GHz are used. However, the fundamental limit is electron mobility in the material.

5. *Optical storage*: in terms of read speed the limits will probably be achieved in 2-3 years. In terms of bit size the limits will probably not b achieved, because UV lasers are too expensive for manufacturing.

*Magnetic storage:* in terms of read speed the limits will probably be achieved in 5-10 years, because it requires significant increase of the clock speed. In terms of bit size technology will approach these limits in 5-10 years.

*Flash memory:* for read speed clock speed in limiting factor. The clock speed up to the rates of electron mobility in the metal will never be achieved, because of the losses at the contacts. In terms of bit size technology will not approach these limits in the next 15 years due to lithographic limitations (see ITRS 2008 lithography).

6. There are at least two approaches for the estimation of market size. The first one is estimation based on the number of users, the second one is based on the estimation of market share of major player.

First approach: Let's look at the average family (assume your family to be the same). Average family uses ~ 100 CD/DVDs, 1 flash card, 1 HDD a year. The total cost of these goods is about ~0. Thus, it is about 0/person. There are ~7,000,000,000 people in the world (Wikipedia: world population). Let's assume the fraction of active memory product users ~ 60%. All other people are children and elders. Thus, total market is USD 100\*0.6\*7,000,000,000 = USD 420,000M.

Second approach: Hitachi is one of the major players on HDD market. In 2006 Hitachi had 14,4 percent of the market of memory technologies, annual sale was 86,8 billions of USD (21 percent of this annual sale cover information and telecommunication systems. So world annual sale of memory products was near 126,6 billions of USD. The size of HDD market was increased by 7-8 percent in 2007 and by 6-7 percent in 2008. That's why the current market HDD size of memory technologies is near 145,000 millions of USD. Let's assume that the market size for other memory technologies such as CD/DVD, USB, CF, SD etc is the same as for HDD. Thus, the total market is ~ USD 300,000 M.

#### Серебро – и только оно (2009, нанофизика)

- 1. Предполагаемый ответ:
  - Бактерицидные и фунгицидные применения
  - Антиопухолевые агенты (например, основанные на сильном оптическом поглощении в ближнем ИК)
  - Сенсоры, биосенсоры (основанные на плазмонном резонансе или SERS)
  - Электроника (нанопроводочки, вискеры, тонкие пленки, проводящие нанокомпозиты)
  - Оптика (метаматериалы, фотонные кристаллы) плазмоника (например, ближнепольная микроскопия)
  - Рамановская спектроскопия (SERS)
  - Катализ (особенно реакции окисления, например, алкенов в эпоксиды)

Максимальный ответ присуждался за упоминание большинства использований, а не столько за подробный ответ по одному/двум нанотехнологическим применениям.

2. Эффективное сечение рассеяния малой сферической частицы можно рассчитать по формуле:

$$\sigma_p = \frac{8\pi |\alpha|^2 \omega^4 V^2}{3c^4} \ . \tag{1}$$

3десь  $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$  – циклическая частота световой волны,  $\lambda$  – её длина волны, V – объём частицы, c – скорость света в вакууме.

Эффективное сечение поглощения той же частицы будет:

$$\sigma_n = \frac{12\pi \,\omega \, a^3 \varepsilon''}{c} \left( \frac{1}{|\varepsilon|^2} + \frac{\omega^2 a^2}{90 \, c^2} \right). \tag{2}$$

Здесь  $\mathcal{E}$  – комплексная диэлектрическая проницаемость среды,  $\mathcal{E}''$  – мнимая часть диэлектрической проницаемости, a – радиус частицы. a и  $\mathcal{E}$  малых частиц связаны соотношением [1]:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}.$$
 (3)

Известно также, что

$$\varepsilon = \varepsilon' + i \cdot \varepsilon'' = (n + i \cdot k)^2 = n^2 - k^2 + 2ink, \qquad (4)$$

где n и k - показатели преломления и поглощения, соответственно,  $\mathcal{E}'$ действительная часть диэлектрической проницаемости. Для серебра при длине
волны  $\lambda=589,3\,\text{нм}$  n=0,20, а k=3,44. Из выражения (4) при этих
значениях показателей преломления и поглощения следует, что

 $\varepsilon' = -11,8736$ ,  $\varepsilon'' = 1,376$ ,  $|\alpha| = 1,358$ . Используя полученные значения, а также (3) и (4), из (1) имеем:

$$\sigma_p = \frac{8\pi \cdot 1,844164 \cdot (2\pi)^4 \left(\frac{4}{3}\pi \cdot a^3\right)^2}{3 \cdot 589,3^4} \cdot 10^{-25} cm^2 = 3,50126 \cdot 10^{-20} cm^2$$

И

$$\sigma_n = \frac{12 \cdot 2 \cdot \pi^2 \cdot 1,376 \cdot 10^{-14}}{589.3} \left( \frac{1}{11,953^2} + \frac{10^{-7}}{90 \cdot 589,3^2} \right) cm^2 = 3,867 \cdot 10^{-17} cm^2$$

.

Отсюда видно, что ослабление света в основном определяется поглощением ( $\sigma_n$  >> $\sigma_p$ ). Оптическая плотность  $\tau=-lg\,T$ , где прозрачность плёнки  $T=1-\mathcal{L}$ , а  $\mathcal{L}=N\cdot (\sigma_p+\sigma_n)$ , N - число осаждённых наночастиц. При максимально возможном однослойном расположении наночастиц на поверхности в  $1cM^2$   $N=0.25\cdot 10^{14}\,$  для T=0.9990332. Следовательно,  $\tau=0.00042\,$  и однослойная плёнка наночастиц серебра при их радиусе в 1 нм не может иметь оптическую плотность, равную 1. Надо отметить, что при плотной упаковке частиц необходимо учитывать взаимодействие между ними. Если же число частиц взять меньше, так чтобы они не взаимодействовали, то оптическая плотность плёнки будет ещё меньше.

Следует отметить, что использование параметров металлического серебра является значительным упрощением для малых частиц, особенно с радиусом 1 нм, которые по существу близки к «кластерам» или «суператомам». Поэтому принимались также ответы, связанные с примерными расчетами на основе плазмонов (и даже свободных электронов) и разумные аргументы качественного анализа.

3. Это происходит потому, что дисперсия диэлектрической проницаемости металлов очень велика, т.е. оптические постоянные сильно зависят от длины волны. Эта

зависимость и определяет рассеяние. Дисперсия связана с поверхностным плазмонным резонансом металлических наночастиц. Серебро имеет наименьший показатель поглощения из всех металлов и поэтому имеет наиболее яркие выраженные цвета дисперсий в силу хорошо выраженных пиков плазмонных резонансов.

- 4. Спектральные свойства таких растворов в основном определяются рассеянием света. Интенсивность рассеянных лучей зависит от длины волны. Поэтому рассеянный свет и прошедший имеют изменённый спектральный состав по сравнению с падающим. Их спектральный состав отличается, дополняя друг друга. Например, если наночастицы серебра обладают узким плазмонным резонансом в области 500-520 нм, тогда они красные «на просвет» и зеленые «сбоку».
- 5. Это происходит потому, что при проявлении фотоматериала каждая частица серебра формируются в виде клубка тонких нанонитей, который обладают оптическими свойствами, приближающимися к свойствам абсолютно чёрного тела. Также хороший вариант: денритные частицы серебра эффективно взаимодействующие с фотонами различных энергий. Не совсем правилен ответ о «смеси» частиц различных цветов. Такое не наблюдается для фотоэмульсий, и может быть показано оптической микроспектроскопией.

## 6. Предполагаемый ответ:

Стабилизация (100) плоскостей/граней позволит получить кубы из октаэдров (и кубооктаэдры, как переходную форму), додекаэдры из икосаэдров (и усеченный икосаэдр с формой фуллерена типа  $C_{60}$ , как переходную форму), и пентагональную призму из декаэдров. Стабилизация (110) плоскостей (граней) позволит получить ромбододекаэдры из бездефектных октаэдрических частиц с ГЦК.

#### Оптические свойства пористого кремния (2009, нанофизика)

1. Зная значение порядка интерференции m максимума или минимума интерференции на некоторой длине волны  $\lambda$  показатель преломления пленки, спектр которой показан на рис.1, можно выполнить по следующим формулам (соответственно для максимальных или минимальных значений интенсивности):

$$n = \frac{m \cdot \lambda}{2 d} \text{ (Max)}; \quad n = \frac{\left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \lambda}{2 d} \text{ (MUH)}$$
 (1)

Т.к. волновое число n = 1/l, то (1) можно представить в виде:

$$n 2 d v = m \tag{2}$$

(ограничимся условием для максимумов интенсивности).

Тогда, используя рисунок, возьмем  $n_i = 4000$  см<sup>-1</sup>, положим  $m_i = m_o$ ,  $n_k = 5000$  см<sup>-1</sup>,  $m_k = m_o + 3$ , тогда можно записать конечную формулу для показателя преломления:

$$n = \frac{m_k - m_i}{2 d \left(v_k - v_i\right)} \tag{3}$$

Подставляя в (3) значения всех известных величин, имеем:

$$n = \frac{3}{2 * 10^{-3} c m * 1000 c m^{-1}} = \frac{3}{2} = 1.5$$
(4)

Итак, получаем показатель преломления пленки пористого кремния n=1.5. Данный показатель преломления значительно меньше значения для объемного кристаллического кремния, которое в анализируемом спектральном интервале равно примерно 3.5. Уменьшение значения показателя преломления пористого кремния связано главным образом с тем, что он состоит как из кремниевых остатков, так и из пустот (пор), показатель преломления которых равен 1. Результирующий нанокомпозитный материал, очевидно, имеет промежуточное значение показателя преломления, которое может быть рассчитано по теории эффективной среды.

2. Биения в спектре на рис.2 получаются за счет сложения интерференционных спектров с различными периодами осцилляций интенсивности прошедшего света. Известно, что вследствие преимущественного травления (образования пор) в кремнии в кристаллографических направлениях {100}, в пористых слоях, выращенных на кремниевых пластинах с ориентацией поверхности (110) возникает сильная оптическая анизотропия (двулучепреломление). При этом, оптическая ось лежит в плоскости слоя и обычно совпадает с кристаллографическим

направлением [001]. Тогда для падающего по нормали неполяризованного света возникает разделение на обыкновенную и необыкновенную волны, которые распространяются в одном направлении, но с разными скоростями. В результате интерференции в тонкой пленке каждая из волн формирует интерференционную картину в спектре пропускания, подобную той, что показана на рис.1. Однако, периоды такой интерференционной картины несколько отличаются для каждой из волн. Сложение двух картин с близкими периодами приводит к появлению биений, как показано на рис.2. Из анализа малого и большого периодов биений можно получить показатель преломления для обыкновенной и необыкновенной волн.

3. При термическом окислении пленки пористого кремния ее показатель преломления уменьшается. Это связано с образованием оксида кремния SiO<sub>2</sub> сначала на поверхности, а затем (при высокотемпературном продолжительном отжиге) и в объеме нанокристаллов. Так как для SiO<sub>2</sub>, например, аморфного кварца, показатель преломления в анализируемой области прозрачности составляет около 1.4, то с учетом сохранения нанокомпозитности и вклада оставшихся пустот (пор) с показателем преломления 1, результирующий показатель преломления может быть в диапазоне от 1 до 1.4.

# Оптическое сверхразрешение (2009, нанофизика)

1. Для начала, рассмотрим оптический отклик одного отверстия в непрозрачном экране в дальней оптической зоне. Решение задачи дифракции на круглом отверстии дает следующее угловое распределение интенсивности (<a href="http://en.wikipedia.org/wiki/Airy\_disc">http://en.wikipedia.org/wiki/Airy\_disc</a>):

$$I(\theta) = I_0 \left( \frac{2J_1(ka\sin\theta)}{ka\sin\theta} \right)^2$$

Здесь a – радиус отверстия,  $k = 2\pi/\lambda$  – волновое число,  $J_I(x)$  – функция Бесселя 1-го рода,  $I_o$  – постоянная, имеющая размерность интенсивности. Такое распределение носит название "пятно Эйри".

Для большого отверстия a=1 мкм и отверстия с a=100 нм и излучения  $\lambda=500$  нм угловые распределения будут иметь следующий вид (рис. 1):

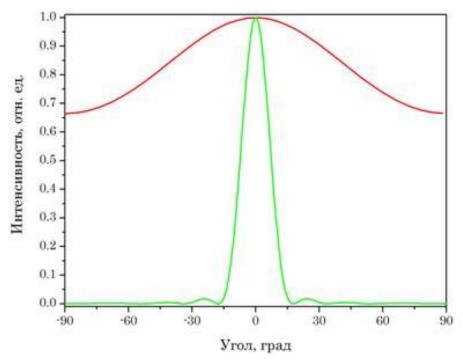


Рис.1. Угловые распределения интенсивности света, рассеянного на микронном отверстии (зеленая линия) и субдлинноволновом отверстии (красная линия.

В случае маленького отверстия излучение рассеивается во все стороны, причем довольно однородным образом. Мы имеем дело с излучением почти точечного источника. Оптической системой можно построить изображение двух точечных источников на экране, причем разрешающая способность системы будет ограничена снизу так называемым критерием Рэлея (<a href="http://en.wikipedia.org/wiki/Angular\_resolution">http://en.wikipedia.org/wiki/Angular\_resolution</a>). Если излучение от двух источников, которые надо разрешить, есть сумма двух пятен Эйри, то эти источники можно

считать разрешенными, если центральный максимум пятна Эйри одного источника находится в первом минимуме пятна Эйри второго источника или дальше. Для системы с числовой апертурой NA=0.95 и освещением с  $\lambda=500$  нм разрешающая способность равна:

$$R = \frac{1.22\lambda}{2NA} \approx 320 \text{ HM}$$

Это означает, что на экране, на котором оптической системой сформировано изображение двух отверстий, расстояние от центра изображения одного из отверстий до первого темного кольца пятна Эйри этого же отверстия будет равно 320 нм x M, где M — оптическое увеличение системы, расстояние между центрами изображений отверстий 400 нм x M. Изображение, которое можно получить в оптическом микроскопе с помощью идеальной оптической системы без аберраций с числовой апертурой NA = 0.95, представлено на рис.2.

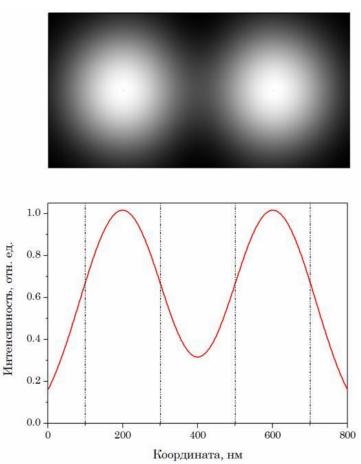


Рис.2. Сверху: изображение отверстий в непрозрачном экране, полученное в идеальном оптическом микроскопе. Числовая апертура оптической системы NA = 0.95. Снизу: сечение распределения прямой, проходящей через центры отверстий. Штрих-пунктирными линиями обозначены положения границ отверстий.

В двух из предложенных решений было приведено распределение поля в плоскости экрана с учетом интерференции двух точечных источников. Поскольку о когерентности пучка в условии ничего не сказано, предполагалось, что задача будет решаться при условии отсутствия интерференции, однако рассмотренный в приведенных решениях случай интерферирующих источников сообразен с экспериментом и приносил конкурсантам дополнительные баллы.

2. Увеличить разрешающую способность оптического микроскопа можно уменьшая длину волны излучения, оставаясь в видимом диапазоне, а также используя масляную иммерсию для увеличения числовой апертуры. В современных микроскопах возможно использование иммерсии с показателем преломления n=1.5, а максимальный угол обзора составляет примерно  $\theta=72^{\circ}$ ,  $\sin\theta\approx0.95$ , тогда  $NA=n\sin\theta\approx1.43$ . При использовании света с  $\lambda=450$  нм получим максимально возможную в современных оптических микроскопах разрешающую способность:

$$R = \frac{1.22\lambda}{2NA} \approx 190 \text{ HM}$$

3. Прежде чем решать задачу о ближнепольной микроскопии рассматриваемого объекта, необходимо сделать несколько допущений. Во-первых, поскольку расстояние между иглой и поверхностью образца составляет величину малую по сравнению диаметром отверстия волокна, пренебрежем угловой расходимостью излучения. Во-вторых, будем считать волновой фронт сразу после отверстий в точности повторяющим форму отверстий. То есть, поле над отверстием и внутри отверстия будем считать однородным по интенсивности, а поле вблизи непрозрачного экрана равным нулю. В реальной системе, где играет роль толщина экрана, материал, из которого он изготовлен, поляризация излучения и множество других факторов, это приближение не всегда можно использовать. Однако наша идеальная система требует принятия такого соглашения для решения задачи. Втретьих, будем считать, что отклик структуры на поле является локальным. Это означает, что рассеяние на каждом отверстии происходит независимо, и отклик одного отверстия не зависит от наличия электромагнитного поля вблизи второго.

При расположении острия оптоволокна относительно отверстия в экране, как показано на рис.3, интенсивность попадающего внутрь волокна света прямо пропорциональна площади перекрытия окружностей.

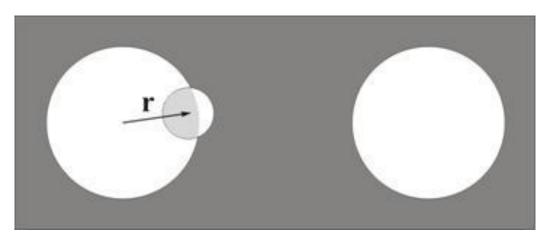


Рис.3. Геометрия задачи определения ближнепольного отклика отверстий в экране. Маленькой окружностью обозначено одно из положений отверстия зонда относительно образца. Сигнал, полученный ближнепольным микроскопом в этой точке положения зонда, пропорционален площади заштрихованной области.

Таким образом, задача сводится к установлению вида зависимости площади перекрытия двух окружностей от координат S(x,y). Эта задача решается методами школьной геометрии. Не будем приводить здесь подробное ее решение, а сразу запишем ответ:

$$S = \pi r_0^2 - r_0^2 (\alpha - \frac{1}{2}\sin 2\alpha) + a^2(\beta - \frac{1}{2}\sin 2\beta),$$

где  $r_o$  — радиус отверстия волокна, a — радиус отверстия в экране, и введены вспомогательные углы, равные:

$$\alpha = \arccos\left(\frac{r^2 + a^2 - r_0^2}{2ra}\right)$$
$$\beta = \pi - \arccos\left(\frac{r^2 - a^2 + r_0^2}{2rr_0}\right)$$

Подставляя  $r_o = 25$  нм, a = 100 нм и делая замену  $r^2 = x^2 + y^2$ , построим растровое изображение объектов в ближнепольном микроскопе, изображенное на рис.4.

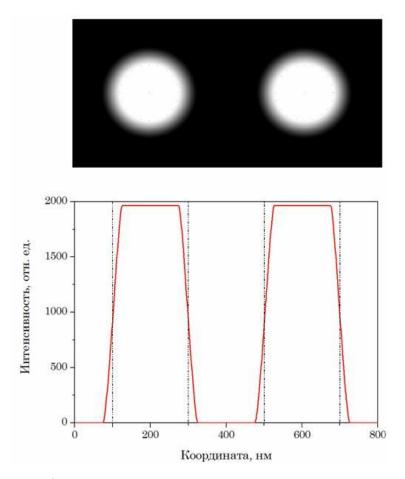


Рис.4. Сверху: изображение отверстий в непрозрачном экране, которое может быть получено с помощью ближнепольного микроскопа. Снизу: сечение распределения поля прямой, соединяющей центы отверстий. Штрих-пунктирными линиями обозначены положения границ отверстий.

Видим, что объекты разрешены лучше, чем в случае дальнепольной микроскопии отверстий. Однако изображение является размытым. Ясно, что использование иглы оптоволокна с меньшим диаметром отверстия позволит получать более контрастные изображения субдлинноволновых объектов. Таким образом, основной ограничивающий разрешающую способность ближнепольной микроскопии в такой геометрии эксперимента, является размер отверстия зонда. Ширина графика распределения интенсивности на полувысоте дает значение размера отверсия 198 нм (что в реальной ситуации в точностью до ошибки эксперимента совпадает с реальным значением); отклонение от реального значения связано с тем, что площадь перекрытия равна половине площади окружности отверстия волокна в точке, находящейся внутри отверстия в экране, а не на его границе.

#### Плазмонные пиксели (2009, нанофизика)

1. Найдем закон дисперсии волны, локализованной вблизи границы раздела металлвоздух ("Поверхностные поляритоны" под ред. В.М.Аграновича и Д.Л.Миллса, Москва "Наука", 1985). Локализация означает то, что максимум поля достигается непосредственно на границе раздела двух сред (пронумеруем их числами 1 и 2), а при удалении от нее поле спадает по экспоненциальному закону.

Направим оси декартовой системы координат так, чтобы Ox и Oy лежали на границе раздела, т.е. z=0 соответствовало точкам границы. Предположим, что поверхностный плазмон-поляритон (ПП) распространяется вдоль Ox.

Будем искать решение в виде:

$$H = H_{-}e^{ik_{x}x + \kappa_{1}z}, z < 0 \tag{1}$$

$$H = H_{\perp} e^{ik_{x}x - \kappa_{2}z}, z < 0 \tag{2}$$

Рассмотрим два случая.

1) Поле E направлено вдоль оси Oy (ТЕ-мода). Уравнения Максвелла накладывают ограничения на граничные значения  $E_{1y}$ ,  $E_{2y}$ ,  $H_{1z}$  и  $H_{2z}$ :

$$E_{1y} = E_{2y}, \quad H_{1z} = H_{2z}. \tag{3}$$

Однако из одного из уравнений Максвелла следует:

$$k_{x}H_{1,2z} = \frac{\varepsilon_{1,2}\omega}{c}E_{1,2y} \tag{4}$$

что в случае скачка входит в противоречие с граничными условиями. Таким образом, поверхностного плазмона с ТЕ-поляризацией на существует.

2) Поле E направлено вдоль оси Ox (ТМ-мода). Граничные условия в этом случае:

$$\varepsilon_1 E_{1z} = \varepsilon_2 E_{2z} \tag{5}$$

$$H_{1\nu} = H_{2\nu} \tag{6}$$

что не противоречит уравнениям Максвелла.

Подставляя решение в виде локализованной ТМ-волны в уравнения Максвелла, получим условия:

$$H_{-} = H_{+} \tag{7}$$

$$\frac{\kappa_1}{\varepsilon_1} = -\frac{\kappa_2}{\varepsilon_2} \tag{8}$$

Условие (1) выполняется только в случае, если диэлектрические проницаемости имеют разные знаки. В нашем случае  $\varepsilon_1 = 1$  (вакуум), а  $\varepsilon_2 < 0$  (металл).

Также, из уравнений Максвелла получим, что:

$$\kappa_1 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2} \tag{9}$$

$$\kappa_2 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_2 \omega^2 / c^2} \tag{10}$$

Исключая из (7), (9) и (10) величины  $k_1$  и  $k_2$ , получим закон дисперсии ПП:

$$k_{x} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{1} \varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}}}$$
 (11)

2. Используя базы экспериментальных данных для диэлектрической проницаемости серебра (например, <a href="http://refractiveindex.info/">http://refractiveindex.info/</a>), поточечно построим закон дисперсии ПП на границе раздела серебро-воздух (рис.1):

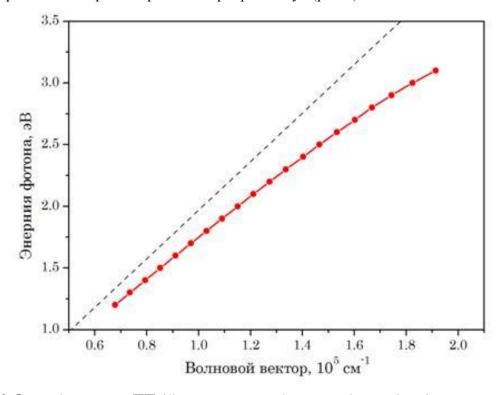


Рис.1. Закон дисперсии ПП (4) на границе раздела серебро-воздух (красная кривая), построенный на основе экспериментальных данных (красные точки), в диапазоне

от  $\lambda = 400$  нм,  $E \approx 3.1$  эВ) до  $\lambda = 1000$  нм ( $E \approx 1.2$  эВ). Штрихованная линия изображает закон дисперсии фотона в вакууме  $E = c\hbar k$ .

Также можно построить закон дисперсии в модели диэлектрической проницаемости плазмы, используя экспериментальные данные для плазменной частоты серебра. Такое построение хорошо приближает вышеупомянутое и также засчитывалось как правильное при оценке решения задачи.

При появлении периодической модуляции поверхности металла (например, в виде сквозных щелей) ПП уже не может распространяться свободно — он претерпевает многочисленные отражения от щелей. Аналогично закону дисперсии электрона в кристалле, закон дисперсии ПП можно привести к первой зоне

$$k \in \left[ -\frac{\pi}{a_0}; \frac{\pi}{a_0} \right] \tag{12}$$

аналогичной 1-ой зоне Бриллюэна в кристалле (рис.2):

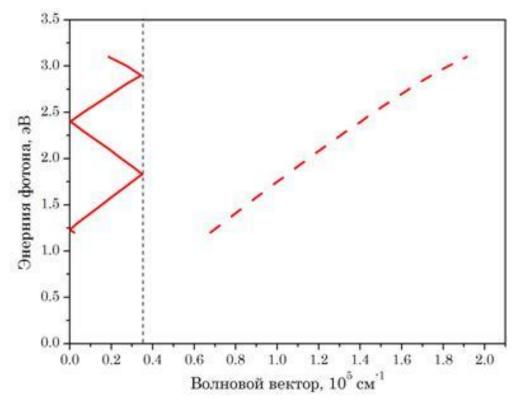


Рис. 2. Закон дисперсии ПП на границе раздела серебро-воздух при наличии модуляции поверхности серебра (красная кривая, схематично). Штрихованная линия изображает закон дисперсии ПП на гладкой поверхности металла.

3. Для эффективного возбуждения ПП при нормальном падении света на модулированную поверхность необходимо, чтобы все отраженные от щелей волны ПП конструктивно интерферировали. В этом случае образуется стоячая волна,

причем между щелями должно укладываться целое число плазмонных длин волн. На языке волновых векторов это условие записывается так (это условие называют условием фазового синхронизма):

$$k_{x} = nG = n\frac{2\pi}{a_{0}}, \quad n \in \mathbf{Z}$$
(13)

где G — т.н. вектор обратной решетки. Из рис. 2 видно, что это условие соответствует точкам пересечения закона дисперсии E(kx) с осью ординат. Из графика получим, что длины волн, на которых возбуждение ПП (а значит и пропускание) будет наиболее эффективным, составляют  $\lambda$  = 1015 нм (E  $\approx$ 1.23 эВ) до  $\lambda$  = 530 нм (E  $\approx$ 2.4 эВ).

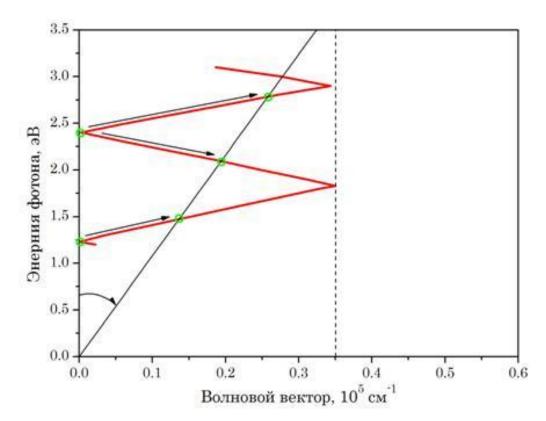
Рассмотрим подробнее резонанс  $\lambda = 530$  нм. При ненормальном падении света на поверхность металла в условии фазового синхронизма появится еще один член, отвечающий за проекцию волнового вектора  $k_o$  падающей волны на ось Ox:

$$k_x \pm k_{0x} = k_x \pm k_0 \sin \theta = nG, \quad n \in \mathbf{Z}$$
 (14)

где  $\theta$  — угол падения. Знак означает, что ПП может распространяться как в направлении  $k_o$ , так и в противоположном. Осталось заметить, что ненулевой угол падения смещает положение резонансов — теперь они находятся не на пересечении kx(E) и k(E) = 0, а на пересечении kx(E) и

$$k = \frac{E}{\hbar c} \sin \theta \tag{15}$$

На рис. 3 изображено перемещение резонансов при угле падения  $\theta = 10^{\circ}$ .



Puc.3. Смещение положения резонансов при изменении угла падения с  $\theta=10^{\circ}$  на  $\theta=10^{\circ}.$  Зелеными кружками обозначены положения резонансов. Сплошная черная

прямая имеет вид 
$$E = k \frac{\hbar c}{\sin \theta}$$
 (16)

Рассмотрим отдельно резонанс, реализуемый при условии:

$$k_x + k_0 \sin \theta = 2G \tag{17}$$

На рис. 3 при  $\theta=10^{\circ}$  этот резонанс находится на E=2.1 эВ. Ранее мы выяснили, что при  $\theta=0^{\circ}$  этот резонанс находится на  $\lambda=530$  нм. При  $\theta=60^{\circ}$  получим  $\lambda=920$  нм ( $E\approx1.36$  эВ), а значит, что путем изменения угла с  $0^{\circ}$  до  $60^{\circ}$ , свет, пропущенный благодаря этому резонансу, покрывает диапазон от зеленого до красного цвета, а также позволяет пропускать излучение ближнего ИК-диапазона.

#### Нанофлуктуации в фотонно-силовом микроскопе (2009, нанофизика)

Идея задачи заключается в оценке сил светового давления. Отдельно стоит отметить слово «оценка». В задаче не требовалось точно определить все необходимые значения, хотя такие попытки, конечно, поощрялись.

- 1. Частица, согласно условию, захвачена излучением ИК лазера. При включении зеленого лазера возникают дополнительные силы, смещающие частицу из положения равновесия. Какова природа этих сил? Поскольку поглощение в прозрачном диоксиде кремния ничтожно мало, дополнительные силы могут быть вызваны давлением света при:
  - поглощении в металлических наночастицах;
  - отражении от поверхности диэлектрической сферы.

Частица вращается случайным образом, при этом число серебряных наночастиц, попадающих в луч лазера, флуктуирует. Это и будет вызывать флуктуационные колебания частицы.

Регулярное смещение частицы обусловлено двумя факторами.

- Из-за отражения от диэлектрической поверхности:

$$F_1 = P_1 S_1 \sim \frac{I}{c} 2r S_1 \sim \frac{I}{c} \left(\frac{\Delta n}{n_1 + n_2}\right)^2 S_1 \sim 0.004 \frac{I}{c} S_1 = 0.004 \cdot 4 \Pi a \cdot (8E - 13) \approx 0.01 \, \text{mH}$$

Эта сила определяется освещенной площадью, контрастом показателей преломления (определяющим коэффициент отражения) и освещенной площадью. Соответствующее смещение – 10 нм – меньше температурных флуктуаций (100 нм).

- Из-за поглощения и рассеяния на металлических частицах:

$$F_2 = P_2 S_2 \sim 0.1 \frac{I}{c} S_1 \sim 0.1 \cdot 4 \Pi a \cdot (8E - 13) \approx 0.3 \, \text{mH}$$

(0.1 – доля площади поверхности, в среднем покрытая наночастицами).

Поскольку коэффициент отражения примерно равен 0.002, решающий вклад вносит вторая сила, а характерное регулярное смещение равно 300 нм, что превышает температурные флуктуации.

2. Теперь проведем численные оценки. Для начала определим интенсивность зеленого лазера в перетяжке (это значение нам пригодится в дальнейшем):

$$I \approx W / S_1 \approx \frac{10^{-3} \text{BT}}{\pi \cdot (0.5 \text{E} - 6)^2} \approx (1.3E9) \text{ BT/M}^2 = (1.3E5) \text{ BT/cM}^2, \quad S_1 = (8E - 13) \text{ M}^2,$$

$$P_0 = \frac{I}{c} = \frac{(1.3E9) \text{ BT/M}^2}{3E8 \text{ M/c}} \approx 4 \text{ \Pia}$$

Флуктуации, вызванные броуновским движением:

$$rac{k_z z^2}{2} \sim k_{\scriptscriptstyle B} T \Longrightarrow z \sim \sqrt{2 k_{\scriptscriptstyle B} T \, / \, k_z} pprox 100$$
нм

3. Определимся теперь с флуктуациями частицы в луче лазера.

Поскольку смещение частицы в луче зеленого лазера вызвано главным образом наличием серебряных наночастиц, то флуктуации вызваны случайным изменением их числа в луче при «дрожании» микрочастицы. Считая, что частицы случайно распределены по поверхности, получим оценку для средней флуктуации числа частиц в луче:

$$\delta \! N = \sqrt{N_1} = \sqrt{0.1 \frac{{D_1}^2}{d^2}} pprox 0.3 \frac{D_1}{d} pprox 4$$
  $\delta \! F_{mean} \sim P \delta \! N \! S_{nano} \sim 4 \pi \, \frac{d^2}{4} \, \frac{I}{c} \sim 0.045 \, \mathrm{nH}$ 

Оценка величины смещения получается 45 нм, что уже сравнимо с температурными флуктуациями.

Из предыдущего пункта очевидно, чем вызваны флуктуации. Минимально возможная флуктуация – при изменении числа наночастиц в луче на единицу:

$$\delta F_{\min} \sim PS_{nano} \sim \pi \, \frac{d^2}{4} \, \frac{I}{c} \sim 0.015 \, \mathrm{nH}$$
  $\delta F_{\max} \sim PNS_{nano} \sim 0.1 \pi R^2 \, \frac{I}{c} \sim 0.3 \, \mathrm{nH}$ 

Смещение, соответственно, 15 нм и 300 нм.

4. Чтобы флуктуации были максимальны, нужно, чтобы все наночастицы собрались «комком», чем равномернее они распределены – тем меньше флуктуации.

#### Фотонные волны гасят ветер (2009, нанофизика)

Идея задачи заключается в оценке сил светового давления. Отдельно стоит отметить слово «оценка». В задаче не требовалось точно определить все необходимые значения, хотя такие попытки, конечно, поощрялись.

1. Проверив условия падения излучения на призму можно убедиться, что угол падения больше угла полного внутреннего отражения. Поэтому излучение за поверхностью призмы экспоненциально затухает, имея лишь горизонтальную составляющую волнового вектора. Поэтому на частицу будет действовать сила давления света, направленная вдоль поверхности призмы. Чтобы определить эту силу, надо оценить характерную интенсивность в точке, где находится частица.

$$\begin{split} H_2O: \qquad k_z^2 &= n_{H2O}^2 k_0^2 - k_x^2 = n_{H2O}^2 k_0^2 - n_{prism}^2 \cdot \sin^2\alpha \cdot k_0^2 = -k_0^2 \Big(-1.33^2 + 1.44^2 \cdot 0.97^2\Big) = \star \\ &= -0.17 k_0^2 = -\kappa_z^2 \end{split}$$

где  $\kappa_z$  — показатель затухания электромагнитной волны. Тогда для зависимости интенсивности от координаты получим:

$$I(z) = I_0 \exp(-2\kappa z)$$

Силу давления света, оценим как:

$$F = \frac{I(L) \cdot \pi d^2}{4c} = \frac{I_0 \exp(-0.8k_0 L) \cdot \pi d^2}{4c} \approx \frac{I_0 \exp(-\frac{5.2L}{\lambda}) \cdot \pi d^2}{4c} \approx \frac{0.15 \cdot 10^9 \cdot 3.14 \cdot 0.04}{4 \cdot 3 \cdot 10^8} \cdot 10^{-12} \approx 16 \Phi H$$

Установившаяся скорость движения определится компенсацией силы вязкого трения:

$$6\pi \frac{d}{2}\eta V = F_{\text{cBeta}} \Rightarrow V = \frac{2F_{\text{cBeta}}}{6\pi d\eta} = \frac{2 \cdot 16 \cdot 10^{-15}}{6 \cdot 3.14 \cdot 0.2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-5} \text{m/c} = 10 \text{m/m/c}$$

2. На частицы действуют силы давления света. Именно эти силы являются определяющими в данной задаче. При движении частиц в воде они компенсируются силой вязкого трения. Силу давления света оценим следующим образом (поглощением пренебрежем):

$$F = 2\frac{I}{c} \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 - n_2}\right)^2 S_{\text{eff}} \approx 30 \text{фH}$$

Установившиеся скорости будут равны:

$$6\pi \frac{d}{2}\eta V = F_{\text{cBeta}} \Rightarrow V = \frac{2F_{\text{cBeta}}}{6\pi d\eta} = \frac{2 \cdot 30 \cdot 10^{-15}}{6 \cdot 3.14 \cdot 10 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-6} \,\text{m/c} = 1 \,\text{mkm/c}$$

Поскольку частица обладает дихроизмом, она начнет вращаться вследствие закона сохранения момента импульса. Импульс фотона равен h. Импульс, передаваемый частице в единицу времени, равен разнице числа поглощенных право- и левополяризованных фотонов в единицу времени. Получим:

$$dM/dt = \frac{Ih}{h\omega_{habt}} S_{eff} (\kappa_{+} - \kappa_{-}) \approx \frac{I}{\omega_{habt}} S_{eff} \kappa \cdot 0.1 = 0.1I \frac{S_{eff} \lambda \kappa}{2\pi c} = 0.1 \frac{IR^{2} \lambda \kappa}{2c}$$

На вращающуюся частицу будет действовать момент сил вязкого трения. Можно точно решить задачу о гидродинамике вращающегося шара. Однако для оценки этой величины можно поступить проще:

$$K \sim R \cdot S_{eff} \cdot \frac{dV}{dr} \sim R \cdot 2\pi R^2 \cdot \frac{\omega R}{R} = 2\pi \omega R^3$$

где  $\omega$  — угловая скорость вращения шара. Приравняв эти два соотношения, определяем угловую скорость вращения и момент импульса:

$$dM/dt = K \Rightarrow \omega = 0.1 \frac{I\lambda\kappa}{4\pi Rc} \Rightarrow M_{\text{\tiny MACT}} = J\omega = \frac{2}{5}mR^2 \cdot 0.1 \frac{I\lambda\kappa}{4\pi Rc} = \frac{1}{75}\rho R^4 \frac{I\lambda\kappa}{c}$$

Теперь оценим, какой импульс передается второй частице. Пусть первая частица вращается с угловой скоростью  $\omega_1$ , а вторая –  $\omega_2$ . Грубая оценка момента силы вязкого трения для второй частицы дает:

$$K \sim RF \sim R\eta \left(S_1 \frac{\partial V_1}{\partial r} - S_2 \frac{\partial V_2}{\partial r}\right) \sim R\eta \pi R^2 \left(\omega_1 - \omega_2 - 3\omega_2\right) / 4 = 0 \Rightarrow \omega_2 \approx \frac{\omega_1}{4}$$

Такая оценка справедлива как для расстояния в 1 мкм, так и для расстояния в 5 мкм, рассмотренные в задаче, поскольку основной вклад в обоих случаях вносит центральная часть шара (расстояние между частицами меньше их размеров).

3. Числовая апертура определяет угол сходимости лучей после объектива. Поскольку перетяжка лазерного луча находится на верхнем стекле, зная толщину зазора между стеклами и ЧА, можно определить диаметр пятна на нижнем стекле.

На наночастицу действуют три силы:

- сила тяжести
- сила светового давления
- сила вязкого трения

Максимальная толщина зазора, при которой частицы все еще будут собираться на верхней грани, определяется из следующих соображений. Чтобы частицы тащило вверх, силам светового давления необходимо скомпенсировать силу тяжести.

$$m = \rho \frac{1}{6} \pi d^3 \sim 1.6 \cdot 10^{-18} \text{ Kg}$$

Масса частицы:

Характерную высоту от нижней грани образца, на которой собрано большинство частиц, оценим из распределения Больцмана:

$$H \sim \frac{kT}{mg - \rho_0 Vg} = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{10^{-17}} \sim 400 \text{MKM}$$

Получается, что частицы практически равномерно распределены по толщине образца, составляющей порядка 400 мкм. Поэтому вопрос о критической толщине образца, при которой частицы еще будут собираться на верхней поверхности, получается с подвохом. Если бы все частицы были собраны на нижней поверхности, тогда критическая толщина оценивалась бы из соображений, что сила тяжести (за вычетом архимедовой силы) уравновешивается силой давления света:

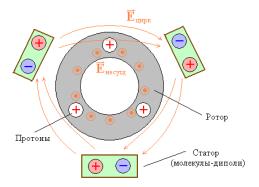
$$mg - \rho_0 Vg \sim \frac{I_{\min}}{c} \frac{\pi d^2}{4}$$
, где  $I_{\min} = \frac{W}{S_{\max}} = \frac{W}{\pi R^2} = \frac{W}{\pi R^2}$ 

В нашем же случае, характерную толщину можно оценить как 400 мкм. Если толщина будет больше, то рядом с перетяжкой не найдется частиц, а с расстояния в 400 мкм сил давления света не хватит, чтобы преодолеть силу тяжести.

Для этой толщины и оценим временную зависимость. Размер перетяжки — 1.5 мкм, получается, что в перетяжке помещается порядка 100 частиц. В конусе фокусировки луча число частиц ~1E4, что много больше. Следовательно, можно считать, что дойдя до насыщения (100 частиц в ловушке), распределение частиц в луче не успеет сильно измениться. Получается, что характерная зависимость числа «захваченных» частиц имеет следующий вид: сначала линейный рост, затем выход на насыщение (~100 частиц). Проведя более аккуратные расчеты, в принципе, можно оценить и характерный наклон этой прямой.

#### Молекулярные моторы (2009, нанофизика)

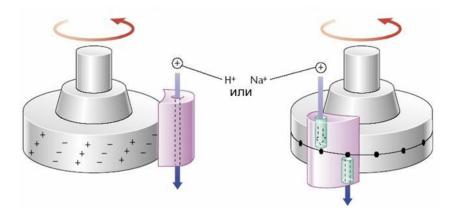
1. Принцип работы. Устройство молекулярных моторов во многом сходно с устройством обычных моторов, но есть и существенное различие: ротор обычных электромоторов приводится в движение силами магнитного взаимодействия электромагнитных катушек (соленоидов), тогда как ротор молекулярных моторов движется за счёт электрического (кулоновского) взаимодействия молекул. Ротор состоит из каналов, по которым движутся протоны, а статор – из молекул-диполей, которые создают кулоновское поле (назовём его условно «циркулярным полем» Ецирк). Циркулярное поле, действуя на протоны внутри ротора, заставляет ротор вращаться. Исследования показали (об этом сказано в условии задачи), что ротор совершает поворот на дискретный угол 120°. Из этого следует схема строения ротора и статора АТФ-синтазы (несколько упрощённая схема показана на рисунке). Она напоминает устройство трёхфазного двигателя, но роль электромагнитных катушек играют протоны и молекулы-диполи. На рисунке изображено три протонных канала, создающие вращающий момент в данный момент времени. На самом деле, как показано на одном из рисунков в условии задачи, каналов десять.



Протоны движутся под действием двух полей: «циркулярного поля»  $\overline{E_{\text{цирк}}}$  и «несущего поля»  $\overline{E_{\text{несущ}}}$ , которое перпендикулярно плоскости рисунка. Это поле поддерживает протонный ток через каналы ротора. Если бы тока не было, ротор бы «застыл» в положении, в котором потенциальная энергия системы минимальна.

На следующем рисунке показана структурная модель другого молекулярного мотора, в котором ротор и статор поменялись ролями (по сравнению с АТФ-синтазой). Из этого рисунка видна также возможность работы молекулярного мотора в обратном режиме – в режиме генератора. Если вращение ротора поддерживается извне (гидролизом АТФ, при котором выделяется энергия), протоны втягиваются в каналы цепочками «минусов» (отрицательных полюсов молекул-диполей), а затем выталкиваются цепочкой «плюсов». Так возникает

протонный ток, и энергия макроэргических связей АТФ преобразуется в электрическую энергию.



### 2. Ток равен

$$I = \frac{\Delta q}{\Delta t} = \frac{q}{T} = \frac{eN}{T} = eN\nu \ ,$$

где q — заряд, протекающий через ротор за один оборот, T — период обращения, v — частота обращения, e — заряд протона, N — число протонов, проходящих через ротор за один оборот. В условии задачи сказано, что вращение ротора представляет собой дискретные изменения угла на  $120^\circ$ . За одно такое движение через ротор проходят 10 протонов, а в одном обороте 3 таких движения. Следовательно, N=30. Из условия задачи также ясно, что v=4 Гц. Подставляя это в формулу для силы тока, имеем:  $I\approx 1,9\cdot 10^{-17}$  А.

Напряжение оценим из энергетических соображений. Работа тока за один оборот ротора равна A = UIT, где U — искомое напряжение. С другой стороны, эта работа равна  $A = E\eta$ , где E — энергия, выделяющаяся при распаде АТФ за один оборот,  $\eta$  — КПД генератора. Для оценки положим  $\eta$  = 1 (КПД 100 %). Тогда  $UIT = E = E_o \cdot K/N_A$ , где  $E_o$  — энергия, выделяющаяся при распаде одного моля АТФ,  $N_A$  — число Авогадро, K — число молекул АТФ, распадающихся за один оборот. Оно не равно N. Как видно из рисунков, приведённых в задаче, K = 9. Отсюда имеем:

$$U = \frac{E_0 K}{ITN_A} = \frac{E_0 K \nu}{IN_A}$$

Расчёт даёт  $U \approx 0,15$  В. Чтобы получить более точное значение, нужно это число умножить на КПД генератора, выраженный в частях.

3. Вращающий момент будем оценивать также из энергетических соображений. Заметим, что момент силы и энергия измеряются в одних и тех же единицах: 1 H·м = 1 Дж. Значит, работа силы за один оборот ротора пропорциональна моменту этой силы. Действительно, пусть плечо силы равно d, а сила равна F.

Момент равен M=Fd, а работа за один оборот, как нетрудно убедиться, равна  $A=2\pi dF$ . Из этих равенств следует:  $A=2\pi M$ , или  $M=A/(2\pi)$ . Но  $A\approx E_o\cdot K/N_A$ . Значит,  $M\approx E_oK/(2\pi\cdot N_A)$ . Расчёт даёт  $M\approx 1,2\cdot 10^{-19}$  Н·м.

#### 4. Вычислим КПД кинезина

$$\eta = \frac{A_{\text{mon}}}{A_{\text{samp}}} = \frac{FL}{\frac{E_0}{N_A}} = \frac{FLN_A}{E_0},$$

где F — тяговая сила, L — длина шага,  $E_o/N_A$  — энергия, затрачиваемая на один шаг (распад одной молекулы АТФ). Расчёт даёт  $\eta \approx 0.57$  (57%).

# 5. Достоинства, недостатки и применение молекулярных моторов.

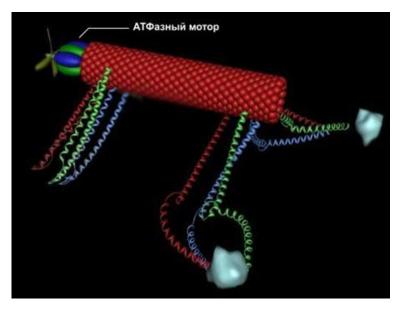
Биологические молекулярные моторы имеют достаточно хорошие технические характеристики (соотношение размера, массы, генерируемого механического момента и потребляемой энергии). АТФ-синтаза является рекордсменом среди молекулярных моторов своей "весовой категории". По эффективности работы и развиваемой ею силе она существенно превосходит все известные в природе молекулярные моторы. Так, например, молекула АТФ-синтазы приблизительно в раз сильнее актомиозинового комплекса молекулярной специализирующейся В клетках мышц различных органах на "профессиональном" выполнении механической работы.

Искусственных аналогов подобных биологических моторов до сих пор не создано. Алексом Зеттлом был продемонстрирован рабочий наномотор с размером ротора около 500 нанометров, но конструктивное исполнение мотора затрудняет его использование в наноустройствах. Мотор был изготовлен на основе кремниевой подложки и золотых электродов. В качестве оси для ротора использовалась нанотрубка.

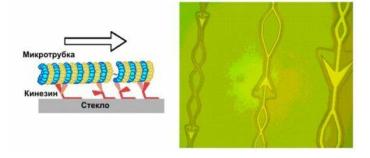
В то же время можно наладить массовое производство биологических моторов методами генной инженерии и биотехнологий уже сейчас. Это дешевле искусственных наномоторов.

Исследователи заинтересованы в использовании бактериальных жгутиковых моторов в качестве актюаторов и двигателей для наноробототехники. Существуют проекты интеграции моторов на основе АТФ-азы (или АТФ-синтазы) в будущую наноробототехнику. На следующем рисунке показана схема одного из простейших нанороботов, который использует такой мотор. Тело наноробота состоит из нанотрубки, манипуляторы выполнены в виде сложных пептидных цепей.

Пропеллер (правда, по последним данным математического моделирования, пропеллерные системы актюации в нано- и микроразмерных вязких средах неэффективны), обеспечивающий передвижение в вязких средах, расположен на ATФ-азе.



Ученые из института Макса Планка продемонстрировали наноконвейер на основе кинезина. Для этого они покрыли молекулами кинезина гладкую стеклянную поверхность, создав что-то вроде ковра, ворсинки которого представляли собой молекулы кинезина. Потом исследователи разместили на этой поверхности ряд микротрубок и микросфер. Исследователи добавили к среде раствор АТФ – и получился огромный "трубочный" конвейер. Если в клетке кинезин шагает вдоль микротрубки сам, то в искусственной системе молекула была жестко закреплена, и свободные концы молекул "шагали" по микротрубкам, передвигая их.

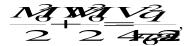


Главный недостаток молекулярных моторов – трудность управления ими. Если мы захотим использовать  $AT\Phi$ -азный мотор для управления наноманипулятором, то задать перемещение ротора в  $10-20^\circ$  будет практически невозможно, так как дискретность угла поворота равна  $120^\circ$ . Конечно, можно воспользоваться редукторами и прочими преобразователями движения, но это усложнит конструкцию и увеличит размер устройства. Также один из недостатков

биомоторов – условие работы в жидкой среде, что существенно ограничивает их круг применения.

#### Заряженные наночастицы (2010, школьники, физика)

- 1. Зарядить наночастицы можно 1) при освещении светом с энергией фотонов, достаточной для фотоэффекта, 2) при обмене зарядом с растворителем, что управляется, в частности, уровнем кислотности среды рН.
- Минимальный заряд наночастиц равен по модулю заряду электрона, а максимальный в принципе не ограничен, но на практике редко может превышать 1 2 заряда электрона в электрически нейтральным в целом коллоидном растворе, вследствие динамического равновесия с ионами в растворе.
- 3. Столкновение частиц и, как следствие, образование агломератов возможно, если кинетическая энергия их теплового движения превышает потенциальную энергию кулоновского отталкивания. Для сферических нанокристаллов кремния, приняв плотность с-Si равную  $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ , можно рассчитать массу  $M = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{\text{ и}}$  оценить минимальную скорость  $V_o$ , при которой возможно столкновение:



где  $\varepsilon_o$  – диэлектрическая постоянная,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды. Тогда для наночастиц с R=1 нм и зарядом q=2e ( $e=1.6*10^{-19}$  Кл) в бензоле ( $\varepsilon=2.3$ ) получим  $\approx 155$  м/с.

Среднюю скорость теплового движения  $V_{\rm T}$  оценим из следующего соотношения:

$$\frac{M_T^2}{2} = \frac{3}{2}k \quad ,$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура в градусах Кельвина.

Тогда получим 
$$V_T = \sqrt{\frac{3kT}{M}} = \frac{3}{R} \sqrt{\frac{kT}{4\pi R \rho}} \approx 40$$
 м/с при  $T = 300$  K, что намного

меньше, чем рассчитанное выше значение  $V_o$ , а значит столкновение наночастиц в бензоле и последующая их агломерация маловероятны.

- 4. В то же время для коллоидного раствора аналогичных нанокристаллов в воде  $(\varepsilon = 80)$  получим  $V_o \approx 26$  м/с  $< V_{\rm T}$ , что означает высокую вероятность контакта наночастиц, а, следовательно, их агломерации.
- 5. Возможность агломерации, очевидно, зависит от размеров наночастиц и увеличивается с ростом R ввиду более сильной зависимости от данного параметра величины  $V_o$ .

В сильно разбавленных коллоидных растворах в рассмотренном 2-х частичном приближении возможность контакта наночастиц при столкновении не зависит от концентрации частиц. Однако, с ростом последней вероятность столкновения частиц, очевидно, возрастает, а значит и увеличивается вероятность агломерации. Более того, если учесть зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от концентрации наночастиц, то с ростом последней вероятность столкновения заряженных частиц может измениться, возрастая, в частности, для нанокристаллов кремния ( $\varepsilon = 12$ ) в бензоле.

В соответствии с проведенным выше анализом возможность столкновения наночастиц, очевидно, зависит от температуры и возрастает с ростом T, ввиду увеличения  $V_{\rm T}$ , что должно привести к росту вероятности агломерации. В то же время, при повышении температуры агломераты могут разрушаться за счет теплового движения частиц. Все это приводит к немонотонной зависимости вероятности агломерации от температуры.

### Да будет свет! (2010, школьники, физика)

- 1. Площадь сечения сфера равна  $\pi r^2$ . Для наночастиц данного радиуса эта величина составляет  $3.14 \times (50 \times 10^{-9} \text{ м})^2 = 7.85 \times 10^{-15} \text{ м}^2$ . Тогда по формуле, записанной в условии задачи,  $v = (2 \times 0.72 \times 0.4 \text{ H} / (1170 \text{ кг/м}^3 \times 10^7 \times 7.85 \times 10^{-15} \text{ м}^2))^{1/2} = 79.2 \text{ м/c}$
- 2. Нанокластер имеет ионное строение  $[W_6I_8]^{4+}(\Gamma)_4$ . Осадить при помощи раствора нитрата серебра можно только внешнесферный иод.

$$[W_6I_8]I_4 + 4AgNO_3 = 4AgI\downarrow + [W_6I_8](NO_3)_4$$

Катион представляет собой октаэдр из атомов вольфрама, над каждой гранью которого располагается атом иода.

- 3. Принимаются любые разумные способы. В частности, можно рассмотреть вариант дробления компактной ртути на наночастицы с большой площадью поверхности с последующим их распылением в расплавленную серу (так будет обеспечена полнота протекания реакции) с образованием нерастворимого в воде и большинстве кислот сульфида ртути, который, к тому же, можно использовать как компонент красок.
- 4. Расчет по приведенной формуле дает  $(E_g)^2=1.468\times 10^{-37}~\rm Дж^2,$  откуда  $E_g=3.83\times 10^{-19}~\rm Дж.$

Это соответствует длине волны  $\lambda = hc/E_g = 6.62 \times 10^{-34}$  Дж $\times$ с $\times$  3  $\times$  10<sup>8</sup> м/с / (3.83 $\times$ 10<sup>-19</sup> Дж) = 5.2 $\times$ 10<sup>-7</sup> м = 520 нм, что отвечает зеленому цвету.

#### Наноавтомобиль (2010, школьники, физика)

1. Постоянная составляющая,  $m_1$  — масса кузова грузовика (с грузом или без него). Колеса же состоят из двух частей: цилиндрической поверхности и полусфер. Масса цилиндрической части прямо пропорциональна радиусу, а масса полусфер — квадрату радиуса. Т.к. периметр колеса, а следовательно и радиус, пропорционален числу N, то получаем:

 $m_2N$  — масса цилиндрической части колеса;  $m_3N^2$  — масса полусфер.

2. В поперечном сечении колесо наногрузовика представляет из себя правильный Nугольник. Сторона этого N-угольника равна диаметру окружности, вписанной в
шестиугольник со стороной a = 1.4 Å, или же большей стороне равностороннего
треугольника с углом  $120^{\circ}$ :

$$b = \sqrt{f + \hat{a} + 2 \cdot a \cdot a \cdot \cos 120} = a \sqrt{\beta}$$

При вращении такого колеса, положение его центра совершает колебания от минимальной высоты, равной радиусу окружности, вписанной в N-угольник со стороной b, до максимальной высоты равной радиусу описанной окружности:

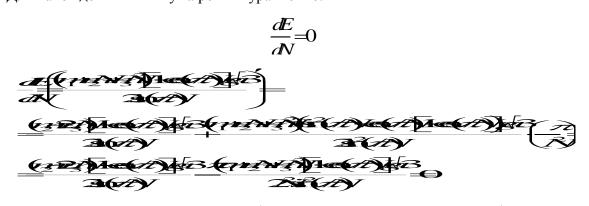


Следовательно, высота прыжка равна:

$$h = h_{\text{max}} - h_{\text{min}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \left( \frac{1}{\sin(\pi/N)} - \frac{1}{tg(\pi/N)} \right) = \frac{a\sqrt{3}(1 - \cos(\pi/N))}{2\sin(\pi/N)}$$

$$E = mgh = \frac{(m_1 + m_2N + m_3N^2)[1 - \cos(\pi/N)]ga\sqrt{\beta}}{2\sin(\pi/N)}$$

3. Для нахождения минимума решим уравнение:



Далее используем асимптотические формулы для тригонометрических функций:

$$\frac{\left(m_2 + 2m_3N\right)\frac{\pi^2}{2N^2}ga\sqrt{3}}{2\left(\pi/N\right)} - \frac{\pi\left(m_1 + m_2N + m_3N^2\right)\frac{\pi^2}{2N^2}ga\sqrt{3}}{2N^2\left(\pi/N\right)^2} = 0$$

$$\frac{\left(m_2 + 2m_3N\right)\frac{\pi^2}{2N^2}}{2\left(\pi/N\right)} - \frac{\pi\left(m_1 + m_2N + m_3N^2\right)\frac{\pi^2}{2N^2}}{2N^2\left(\pi/N\right)^2} = 0$$

$$\frac{\left(m_2 + 2m_3N\right)\pi}{4N} - \frac{\pi\left(m_1 + m_2N + m_3N^2\right)}{4N^2} = 0$$

$$\frac{m_2 + 2m_3N}{N} - \frac{m_1 + m_2N + m_3N^2}{N^2} = 0$$

$$\frac{-m_1 + m_3N^2}{N^2} = 0$$

Найдем *N*:

$$N = \sqrt{\frac{m_1}{m_3}} = \sqrt{\frac{10000}{25}} = 20$$

Найдем энергию:

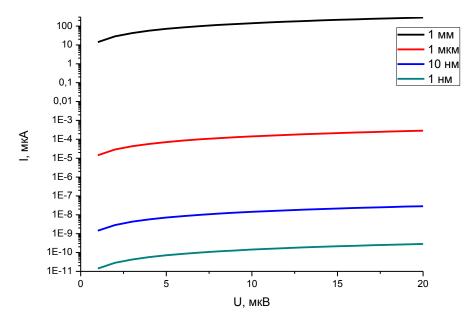
$$E = \frac{\left(\frac{10000 + 700 \cdot 20 + 25 \cdot 20^{2}}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot 10^{-3} \kappa \varepsilon\right) \left[1 - \cos\left(\pi/20\right)\right] \cdot 9.8 \frac{H}{\kappa \varepsilon} \cdot 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot \sqrt{3}}{2 \sin\left(\pi/20\right)} = 5.2 \cdot 10^{-33} \text{ Дж}$$

# Такой неправильный закон Ома (2010, школьники, физика)

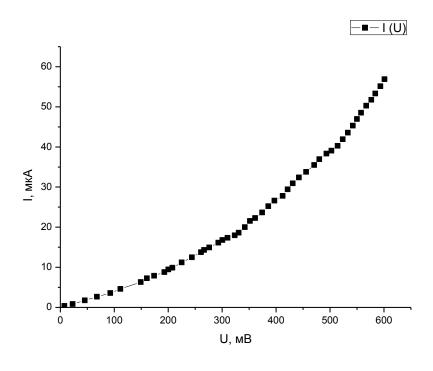
- Так как золото обладает высокой удельной проводимостью (~ 4,3\*10<sup>7</sup> См) и из него можно получать довольно тонкие контакты (пластическая деформации при не очень больших температурах). Для вольфрама − высокая проводимость (~ 1,2\*10<sup>7</sup> См), отработанные методики получения тонких иглы для СТМ.
- 2. Физики наблюдали эффект квантования проводимости. Это видно из кусочнолинейного характера ВАХ. Уменьшение размеров проводника приводит к уменьшению уровней, которые обуславливают проводимость. Таким образом, ниже уровня Ферми оказывается не полностью заполненная зона, а некоторый набор подзон, которые разделены "запрещёнными" минизонами.
- 3. Удельная электропроводность вольфрама  $G_W = 18200000 \, \text{См/м}$  (http://ru.wikipedia.org/wiki/Удельная электропроводность). Следовательно, удельное сопротивление  $\rho_W = 1/G_W = 5,4945*10^{-8} \, \text{Ом*м}$ . Формулы для расчёта:  $S_{cev} = \pi^* r^2 = (\pi^* d^2)/4$ ;  $R = \rho^* 1/S_{cev}$ . Пусть  $l = 1 \, \text{м}$ .

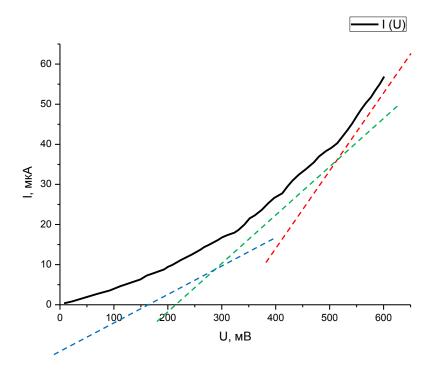
Диаметр	Диаметр, м	$S_{cey}$ , $M^2$	<i>R</i> , Ом
1 мм	1*10 <sup>-3</sup>	7,85*10 <sup>-7</sup>	7*10 <sup>-2</sup>
1 мкм	1*10 <sup>-6</sup>	7,85*10 <sup>-13</sup>	7*10 <sup>4</sup>
10 нм	1*10 <sup>-8</sup>	7,85*10 <sup>-17</sup>	7*10 <sup>8</sup>
1 нм	1*10 <sup>-9</sup>	7,85*10 <sup>-19</sup>	7*10 <sup>10</sup>

Используя формулу U = I\*R, строим следующий график.



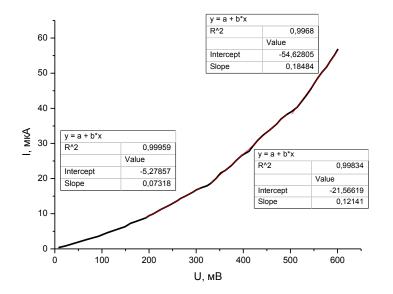
4. На представленном графике чётко можно выделить как минимум 3 области с различными углами наклона кривой (отмечено красным, зелёным и синим).



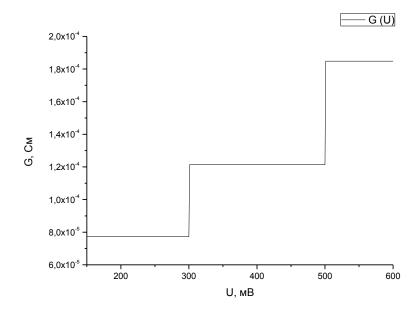


Рассчитаем углы наклона для 3-х участков:

от 150 до 300 мВ - 0,07318 мкА/мВ = 7,7318\*10<sup>-5</sup> См =  $G_o$ ; от 300 до 500 мВ - 0,12141 мкА/мВ = 12,141\*10<sup>-5</sup> См = 1,5\* $G_o$ ; от 500 до 600 мВ - 0,18484 мкА/мВ = 18,484\*10<sup>-5</sup> См = 2,3\* $G_o$  (в данном случае должно получиться ровно 2\* $G_o$ , однако из-за ошибок при расчёте касательной получается несколько завышенное значение).



Далее строим график G(U) по рассчитанным данным:



5.  $G_o = 2e^2/h$  – квант проводимости.  $e = 1,6*10^{-19} \; \mathrm{K\pi}, \, h = 6,6*10^{-34} \; \mathrm{Дж*c}, \, \mathrm{следовательно} \; \mathrm{получаем} \; G_o = 7,75*10^{-5} \; \mathrm{Cm}.$  Она (точнее обратная ей) используется для калибровки сопротивлений и с 1990 года является эталоном измерения сопротивления.

# Зондовая микроскопия биологических объектов (2010, нанобиотехнологии и медицина)

- 1. Многие типы клеток мягкие, изменяющие свои свойства, в частности, морфологию, при оказании локального давления зонда кантиллевера. Кроме того, в некоторых клетках, например, нейронах с механочувствительными рецепторами при давлении зонда будут изменяться мембранные и цитоплазматические процессы (активность ионных каналов и транспорт ионов через мембрану, перестройки цитоскелета и проч.). Другая особенность разная способность клеток в прикреплению к подложке. Клетки, которые по своей натуре не прикрепляются или слабо иммобилизуются на подложках при сканировании будут отрываться и переходить в раствор.
- 2. В зависимости от типа клеток полуконтактная мода с низкой амплитудой раскачивания кантиллевера, с мягким кантиллевером и слабой степенью прижатия зонда к клетке (для уменьшения давления на клетку), бесконтактная мода, прыгающая мода (jumping-mode). Возможна работа с мягкими кантиллеверами в контактной моде при слабой степени прижатия зонда к клетке. Кроме того, для мягких клеток, которые повреждаются зондом, можно снимать не полностью все изображение, а регистрировать кривые отрыва зонда.
- 3. В "живом" виде не могут быть исследованы очень мягкие и легко повреждающиеся клетки, как, например, дендритные клетки иммунной системы и некоторые типы нейронов; механочувствительные клетки, которые будут значительно изменять свои свойства при сканировании, например, механочувствительные нейроны или тучные клетки, в которых при сканировании будет активироваться экзоцитоз; клетки, которые в организме существуют в неприкрепленном состоянии (эритроциты, лимфоциты и др.). Все перечисленные типы клеток могут быть исследованы методом АСМ только при фиксации специальными агентами (глутаровым альдегидом, метанолом и проч.)
- 4. Любые поверхностные структуры (ворсинки и любые выросты), если они достаточно жесткие и не будут втягиваться или повреждаться при сканировании. Кроме того, на относительно жестких клетках, таких как макрофаги или фибробласты, можно исследовать подмембранный цитоскелет, усиливая степень прижатия зонда к клетке и, таким образом, проминая клетку в местах, где нет цитоскелета.
- 5. Изменение формы клетки при давлении зонда, маленькие или большие смещения клетки из-за движения зонда (зонд "тянет" за собой клетку), повреждение клетки

зондом и вытекание цитоплазмы. Получаемое изображение может зависеть не только от морфологии клетки, но и от локальных вязкости и упругости клетки, силы трения и т.д. При сканировании на зонд могут "налипать" белки или кусочки ткани, что тоже будет влияеть на изображение. Повреждение зонда, например, трещинка или скол кончика могут приводить к появлению нетипичных повторяющихся структур на всей области сканирования. Способы проверки артефактов: сканирование клетки в одном направлении, потом – в другом; сканирования, замена уменьшение скорости кантиллевера, смена моды сканирования или изменение степени прижатия зонда к сканируемой поверхности или амплитуды раскачивания зонда (в полуконтакной моде).

6. Возможной альтернативой АСМ для визуализации клетки является сканирующая микроскопия ионной проводимости (англ. Scanning ion conductance microscopy), в которой вместо кантиллевера используется стекляный микроэлектрод, заполненный буферным раствором. При приближении кончика электрода к клетке уменьшается ток ионов через кончик электрода (из-за стерических препятствий) и по падению силы тока восстанавливается геометрия поверхности.

#### Парадоксы микромира (2010, физика наносистем и наноустройства)

1. Для начала разъясним более подробно, в чём состоит предложенный «парадокс». Напомним, в чём заключается концепция корпускулярно-волнового дуализма: «Всем микрообъектам присущи как волновые, так и корпускулярные свойства. Их движение пространстве должно в описываться волновой теорией. Соответствующее волновое поле распределено в пространстве. Однако при измерении микрочастица регистрируется в некоторой точке пространства как единое целое со всеми присущими этой частице характеристиками (массой, зарядом, энергией и т.п.). Результат измерения носит вероятностный характер; предсказать, где будет обнаружена частица с достоверностью единица, вообще говоря, невозможно. Можно говорить лишь о вероятности того или иного события и эта вероятность, в конечном счете, определяется волновым полем, которое описывает движение частицы в пространстве. В интерференционных опытах (см. парадокс «Присутствие наблюдателя», прим. авт.) частица, оставаясь неделимой или нерасщепляемой, способна проходить сразу через две (несколько) щелей».

Такую формулировку можно найти, например, в лекциях профессора физического факультета МГУ А. М. Попова.

Если говорить упрощённо, то «измерение» представляет собой в некотором смысле мгновенную фотографию, на которой электрон (или какая-то другая частица) фиксируется как одна точка в пространстве, как точечная частица с характерными для неё массой, зарядом и другими характеристиками. Поэтому, казалось бы, на «фотографиях» микромира мы должны увидеть не сплошное «электронное облако», а отдельную точку или несколько точек, положение которых определяется случайно с некоторым распределением вероятностей. Почему мы видим непрерывное облако? Ответ достаточно прост: в реальности мы имеем дело не с мгновенной фотографией, а с «фотографией с большой выдержкой». Мгновенных фотографий (как и мгновенных квантовых измерений) не бывает, это лишь идеализация, а реальная фотография всегда имеет конечную выдержку (конечное время формирования изображения). Реальное «измерение» – это в нашем случае взаимодействие атома с зондом микроскопа (в сканирующей зондовой микроскопии), или с внешним электронным пучком (в просвечивающей электронной микроскопии). Не вдаваясь в детали взаимодействия атома с измерительным прибором, можно выделить общее свойство микроскопов всех рассматриваемых в данной задаче типов: характерное время, за которое

формируются изображения (те, которые вы видели на картинках), много больше характерного атомного времени, поэтому такие изображения формируются статистически в результате огромного множества взаимодействий атома с микроскопом. Например, просвечивающей электронной изображение формируется множеством электронов электронного пучка, которые взаимодействуют с атомами исследуемого образца и затем регистрируются приёмником. Каждый электрон в отдельности несёт мало информации и не может сформировать картинку. То же самое можно сказать и про другие типы микроскопии. В атомно-силовой микроскопии изображение формируется в результате обработки большого числа колебаний кантилевера, но даже период одного колебания (которое уже представляет собой весьма сложный процесс) много больше, чем характерное атомное время. Поэтому измерение потенциала взаимодействия кантилевера с атомом представляет собой «съёмку с большой выдержкой», и сам этот потенциал формируется статистически из элементарных актов электромагнитного взаимодействия, которое, с точки зрения квантовой теории поля, представляет собой обмен квантами электромагнитного поля фотонами.

Если электрон обнаружен в некоторой точке (точнее, в достаточно малой окрестности точки), то волновое поле, описывающее этот электрон, локализуется (сосредотачивается) внутри этой окрестности. Для того, чтобы волновое поле снова «расплылось» и заняло весь характерный объём атома, требуется время порядка атомного. Оценить атомное время можно по формуле

$$t_{a\ t} \approx \frac{\hbar}{E_{a\ t}}(*)$$

где  $\mathcal{L}$  Дж·с – постоянная Планка с чертой,  $E_{at}$  – характерная энергия электрона в атоме (взятая по модулю). Формулу (\*) можно получить из соотношения неопределённостей Гейзенберга, записанного для энергии и времени:

Её можно получить также из тех соображений, что фаза волновой функции содержит в себе слагаемое  $\omega$ , где  $\omega$  – циклическая частота, и поэтому фаза изменяется на  $2\pi$  за время

$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi\hbar}{E}$$

Характерную энергию электрона можно оценить как энергию электрона в основном состоянии простейшего атома — атома водорода. Эта величина носит название ридберг (обозначается Ry) и равна  $E_{at} = \text{Ry} = 13,6$  эВ =  $2,18 \cdot 10^{-18}$  Дж. Подставляя это значение в формулу (\*), получаем оценку для атомного времени:

$$t_{at} \approx 5 \cdot 10^{-17} \text{ c.}$$

Очевидно, что это чрезвычайно малое время по сравнению со временем формирования изображений, данных в качестве примеров в условии задачи. Для сравнения, максимальная частота колебаний кантилевера имеет порядок нескольких мегагерц, что соответствует периоду колебаний  $T \sim 10^{-6}$  с. В сканирующей электронной микроскопии изображение формируется в результате множества взаимодействий электронов с матрицей приёмника, каждое из которых имеет длительность, большую, чем атомное время. Отметим также, что минимальная длительность лазерного импульса имеет порядок нескольких фемтосекунд, что также много больше атомного времени.

2. В этой задаче кажущееся противоречие возникает из-за того, что в рассуждениях первого друга перепутаны понятия фазовой и групповой скорости. В записанных им формулах фигурирует фазовая скорость  $\upsilon_{\rm ф}$  и групповая скорость  $\upsilon_{\rm rp}$ , но он не различал эти скорости и обозначал их одной и той же буквой  $\upsilon$ . Из-за этого возникла «завуалированная» ошибка.

В формулу связи периода с длиной волны входит фазовая скорость:  $T = \frac{\lambda}{\upsilon_{\phi}}$  ,

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi v_{\rm o}}{\lambda}.$$
 поэтому в формуле (1) также стоит фазовая скорость:

В то же время в выражении для импульса фигурирует групповая скорость:  $\vec{p} = m\vec{v}_{\text{a}\delta}$ 

Поскольку фазовая и групповая скорости электрона не равны друг другу, в цепочке равенств (2) присутствует ошибка (нарушение равенства обозначено восклицательными знаками):

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi \upsilon}{\lambda} = \frac{2\pi \upsilon p}{h} = \frac{p\upsilon}{\hbar} = \frac{pm\upsilon}{\hbar m} = !!! = \frac{\hbar^2 k^2}{\hbar m} = \frac{\hbar k^2}{m}$$
(2)

Слева в числителе стоит произведение импульса на массу на фазовую скорость, а справа в числителе стоит квадрат импульса, и эти выражения не равны друг другу. Поэтому формула, полученная первым другом, не верна.

Второй друг получил правильную формулу (3) для связи частоты с волновым вектором, приводимую в ряде учебников. Однако, он тоже допустил неточность в рассуждениях. Дело в том, что в формуле  $E=\hbar\omega$  фигурирует полная энергия, а второй друг записал выражение  $E=\frac{p^2}{2m}$ , представляющее собой кинетическую энергию в нерелятивистском приближении. Если быть более точным, то для полной энергии следует записать релятивистское выражение:

где  $m_0$  – масса покоя электрона, а m – его полная масса. Раскладывая правую часть (\*\*) в ряд Тейлора, имеем:

$$\hbar\omega = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} + \dots$$

где многоточием обозначен ряд из слагаемых более высокого порядка малости. Учитывая, что  $p = \hbar k$ ; имеем:

$$\omega = \frac{m_0 c^2}{\hbar} + \frac{\hbar k^2}{2m_0} + \dots$$
(3')

Таким образом, частота и волновой вектор связаны формулой (3'), которая отлична от формулы (3) второго друга. Отличие заключается в присутствии большого слагаемого в правой части, соответствующего энергии покоя, и поправками, которые в нерелятивистском пределе можно считать малыми (обозначены многоточием). Однако, на практике частота волны де Бройля электронов не измеряется напрямую в экспериментах, а измеряется лишь *разность частот*, соответствующая разности энергий. Поэтому частоту волны де Бройля можно, как и энергию, отсчитывать не от абсолютного нуля, а от произвольного нулевого уровня. Это позволяет выбрать за начало отсчёта частоты величину  $\frac{m_0c^2}{\hbar}$ . Тогда в нерелятивистском приближении справедлива формула, полученная вторым другом:

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}(3)$$

3. Для начала отметим, что в этом парадоксе присутствует элемент классической софистики: при изложении материала одно понятие подменяется другим. В задаче фигурируют понятия «кулоновские силы» и «электромагнитное взаимодействие», а

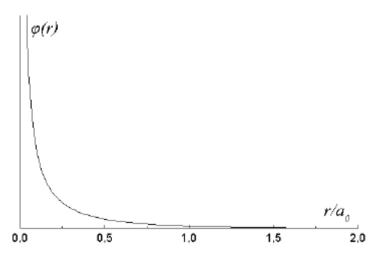
это разные понятия. Кулоновское взаимодействие – лишь частный случай электромагнитного взаимодействия, имеющий место в статическом, стационарном или квазистационарном случае. Электромагнитное взаимодействие, в свою очередь, может пониматься как классическое, или, в более общем случае, квантовое. Сторонние силы в источниках тока, разумеется, представляют собой электромагнитное взаимодействие. Но оно отличается от кулоновского главным образом тем, что оно не классическое, а существенно квантовое.

Выявить принципиальные отличия классического описания электромагнитного взаимодействия от квантового можно на примере ЭДС в химических источниках тока в самом общем случае. Если источник включен в цепь и в цепи течёт ток, то полюса источника поддерживаются заряженными за счёт того, что внутри источника протекают химические реакции, то есть, превращения одних молекул в другие. Известно, что само существование молекул, а также их превращения — это принципиально квантовые явления, которые не описываются классической механикой и электродинамикой.

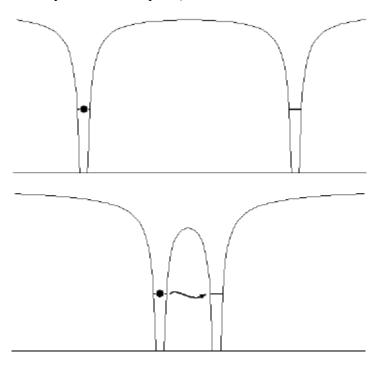
Действительно, рассмотрим возможность образования простейшей молекулярной системы — иона  $H_2^+$ , состоящей из двух протонов и одного электрона. Будем считать, что у нас имеется атом водорода в основном состоянии (1s). Пусть на расстоянии R от атома находится протон. Для того, чтобы образование молекулы было возможно, между атомом водорода и протоном (хотя бы в некотором диапазоне изменения величины R) должны возникнуть силы притяжения. Известно, однако, что атом водорода в основном состоянии создаёт электростатической потенциал



который является отталкивающим для протона при любых значениях r (см. график):



Электростатический потенциал, создаваемый атомом водорода в пространстве Как и почему при приближении «из бесконечности» протона к атому водорода в системе все-таки возникает притяжение, несмотря на то, что нейтральный атом водорода создает в пространстве короткодействующий положительный потенциал, который, казалось бы, приводит к возникновению отталкивания? Оказывается, это возможно благодаря явлению туннелирования (см. следующий рисунок, где изображён потенциал уже для электрона).



Образование химической связи как результат туннелирования электрона от одного атома к другому

При сближении протонов электрон, который первоначально находится около одного из них, оказывается способен протуннелировать в другую потенциальную яму. В результате электронная плотность (в том смысле, в котором это понятие обсуждалось в парадоксе «Атомы – не шарики!») окажется распределенной сразу

по двум ядерным центрам, что, как мы видели, и может обеспечить возникновение сил притяжения в системе. Таким образом, в конечном счете, именно явление туннелирования обуславливает возможность связывания атомов в молекулы, то есть, образование молекул есть чисто квантовый эффект, который не может быть объяснен в рамках классической физики.

Итак, наличие туннелирования – первый и наиболее важный момент, отличающий кулоновское взаимодействие от квантового описания явления. Квантовое взаимодействие «непотенциально» в том смысле, что имеется туннелирование сквозь потенциальный барьер. Благодаря туннелированию, которое происходит на коротких расстояниях, полюса источника тока остаются подзаряженными. На больших расстояниях туннелирование не происходит, поэтому во внешней цепи (за пределами источника) движение происходит за счёт кулоновских сил (хотя, опять же, кулоновскими они являются лишь в некотором приближении). Именно это является главным отличием сторонних сил в химических источниках тока от кулоновских.

Различие между квантовым и классическим описанием электростатического взаимодействия не исчерпывается наличием туннелирования. Как известно, взаимодействие между электрически нейтральными молекулами или атомами во многих случаях описывается силами Ван-дер-Ваальса (потенциалом Леннарда-Джонса). Этот потенциал включает в себя как притяжение, так и отталкивание, и имеет минимум, соответствующий равновесному положению молекулы.

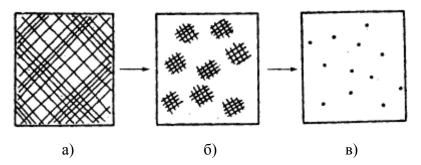
$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right]$$

Притяжение включает в себя ориентационные силы (это, по сути, взаимодействие двух электрических диполей), индукционные (поляризационные) силы (возникновение дипольного момента у одного из атомов под действием внешнего поля) и дисперсионные силы (спонтанное возникновение дипольного момента у молекул, средний дипольный момент которых равен нулю, т.е. взаимодействие

мгновенных диполей). Все эти силы, описываемые квантовой теорией, имеют классические аналоги. В то же время, наличие отталкивающего члена в потенциале Леннарда-Джонса — явление существенно квантовое. Силы отталкивания между атомами возникают на очень малых расстояниях, когда электронные оболочки атомов сильно перекрываются. Это происходит благодаря принципу Паули, который запрещает проникновение электронных оболочек друг в друга.

Таким образом, туннелирование и принцип Паули – две главные особенности, отличающие квантовое описание взаимодействия молекул и атомов от классического.

4. Чем больше концентрация электронного газа (т.е. чем больше его плотность), тем он ближе к идеальному. Причина этого кажущегося противоречия состоит в том, что повышение плотности приводит за счёт принципа запрета Паули к большому росту кинетической энергии, перевешивающему рост потенциальной энергии взаимодействия. Ситуация аналогична предыдущему парадоксу (о природе ЭДС), где принцип Паули приводит к дополнительному (по сравнению с кулоновским) отталкиванию электронных оболочек. Увеличение кинетической энергии приводит к тому, что уменьшается длина волны де Бройля электронов, и волновые пакеты (волновые функции, описывающие электроны) оказываются локализованными в небольших областях пространства и практически не перекрываются между собой. Именно поэтому газ электронов становится ближе к идеальному с увеличением плотности. Если волновые функции электронов сильно перекрываются, то такой электронный газ уже не идеальный. Этот вопрос обсуждается в известном учебнике И. А. Квасникова (И. А. Квасников, Термодинамика и статистическая физика, том 2: теория равновесных систем. Глава 2), а также в лекциях А. Н. Соболевского. Переход от неидеального газа к идеальному проиллюстрирован на следующем рисунке.



Переход от единой волновой функции (вырожденный случай – а) к картине пространственно локализованных волновых пакетов (невырожденный случай – в)

При малой кинетической энергии электронов их газ представляет собой единое волновое поле, в котором, вообще говоря, нельзя выделить отдельные электроны. При увеличении кинетической энергии происходит локализация волновых пакетов, и состояние газа приближается к идеальному.

Но как же быть с предельным переходом к классическому случаю? Ведь в классическом пределе газ тем более идеальный, чем меньше его плотность. Это касается как газа из нейтральных атомов или молекул, так и газа электронов, поскольку при увеличении плотности возрастает сила кулоновского взаимодействия электронов, и газ становится неидеальным. Ответ заключается в том, что в классическом пределе кинетическая энергия электронов не равна по порядку величины энергии Ферми, и, следовательно, она определяется не плотностью газа, а другими факторами. Утверждение о том, что кинетическая энергия по порядку величины равна энергии Ферми  $\varepsilon_{\scriptscriptstyle F}$ , справедливо лишь в области достаточно низких температур газа электронов, когда газ является существенно квантовой (а не классической) системой. Следовательно, оценка (7), полученная в условии задачи, в классическом пределе уже неприменима, поэтому никакого противоречия на самом деле нет.

5. В рассматриваемом знаменитом эксперименте электрон находится не в чистом, а в смешанном состоянии. Чистое состояние – это состояние изолированной системы, но, как известно, единственной изолированной системой в мире может быть только вся вселенная (вопрос о том, можно ли считать вселенную такой системой, на сегодняшний день не решён). Квантовые системы, которые находятся в чистом состоянии и описываются уравнением Шредингера – это лишь идеализированные модели, а реальные физические системы всегда взаимодействуют с окружающим миром. Системы, находящиеся в смешанном состоянии, описываются матрицей плотности. Пусть H – гамильтониан системы, а наблюдаемая A характеризует взаимодействие этой системы cокружающим миром (например, рассматриваемом эксперименте системой является электрон, и он взаимодействует с экраном и с детекторами, если таковые имеются). Тогда эволюция матрицы плотности  $\rho$  описывается уравнением



где величина  $\kappa$  называется жесткостью измерения. Подробно о формализме матрицы плотности и современном состоянии квантовой теории измерений можно прочитать в книге М. Б. Менского Квантовые измерения и декогеренция. Модели и

феноменология. М.: Физматлит. 2001. В рамках решения данной задачи достаточно отметить тот факт, что взаимодействие электрона с детектором отличается от взаимодействия с экраном прежде всего значением жёсткости измерения  $\kappa$ . Взаимодействие с экраном является «мягким измерением», характеризующимся малым значением параметра  $\kappa$ , тогда как взаимодействие с детектором является «жёстким измерением» и характеризуется большим  $\kappa$ . С этой точки зрения, различие между взаимодействием с экраном и с детектором является количественным. Редукция волнового пакета имеет место не только в случае взаимодействия электрона с детектором, но и при взаимодействии с экраном. Существует, вообще говоря, отличная от нуля вероятность того, что электрон будет поглощён экраном. Но эта вероятность мала по сравнению с вероятностью регистрации электрона детектором, поэтому она практически не влияет на интерференционную картину.

В случае, когда установлен только один детектор около одной из щелей (только  $D_1$  или только  $D_2$ ), результат будет таким же, как и в случае двух детекторов: интерференционной картины не будет. Это связано с тем, что до редукции волнового пакета электрон проходит одновременно через обе щели и, таким образом, он обязательно взаимодействует с детектором. Но взаимодействие с детектором является жёстким и почти неминуемо (точнее, с вероятностью, очень близкой к единице) приводит к редукции волнового пакета.

С точки зрения квантовой теории поля, элементарный акт взаимодействия электрона с фотоном детектора осуществляется реальным фотоном, и в этом случае мы получаем информацию о состоянии электрона (это приводит к редукции волновой функции), тогда как взаимодействие электрона с атомами экрана происходит в основном за счёт обмена виртуальными фотонами.

# Свободные носители заряда в пористом кремнии (2010, физика наносистем и наноустройства)

- 1. Известно, что пленки мезопористого кремния обладают огромной удельной поверхностью, в пределе достигающей величины около 800 м<sup>2</sup>/г. Наличие развитой поверхности пористого кремния обуславливает присутствие на ней огромного числа дефектов оборванных кремниевых связей, которые в свою очередь являются центрами захвата СНЗ. Здесь также следует принять во внимание тот факт, что в процессе электрохимического травления кристаллического кремния, атомы легирующей примеси не "вымываются" вместе с атомами кремния. Поэтому уменьшение концентрации СНЗ в мезо-ПК нельзя связать с "выносом" вещества.
- 2. Используя выражение (2) можно записать для кристаллического кремния:



для пористого кремния:

$$N_{c} (\Pi K) = \frac{A \alpha_{\Pi} n_{\Pi K}}{\lambda^{2} \tau (1 - p)}$$
(20)

где , p = 0.6,  $\alpha_{c-Si}$ ,  $\alpha_{Me30-IIK}$  — коэффициент поглощения для кристаллического и пористого кремния, измеренные на одной длине волны  $\lambda$  (см. рис.1),  $n_{c-Si} = 3.4$ ,  $n_{Me30-IIK} = 1.7$  — показатель преломления для кристаллического и пористого кремния соответственно. Используя (10) и (20) для расчета концентрации свободных носителей заряда в мезо-ПК, получаем:



где  $N_{c\text{-}Si}$ по условию задачи равна  $10^{20}\,\mathrm{cm}^{\text{-}3}$ .

Подставляя численные значения в (30) имеем:

$$N_{\tilde{n}i\varsigma}(\ddot{I}\hat{E}) \approx \frac{130\tilde{n}i^{-1} * 1.7 * 10^{20}\tilde{n}i^{-3}}{(1-0.6) * 620\tilde{n}i^{-1} * 3.4} \approx 2.6 * 10^{19}\tilde{n}i^{-3}$$
(40)

3. При термическом окислении кремниевых нанокристаллов концентрация в них СНЗ падает. Это связано с ростом числа дефектов – оборванных кремниевых связей, которые образуются при окислении образцов. Известно, что данные оборванные связи являются центрами захвата СНЗ.

4. Пленки микропористого кремния получаются путем электрохимического травления слаболегированных кремниевых подложек. Концентрация СНЗ в таких подложках равна примерно 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>. Также известно, при уменьшении размеров кремниевых нанокристаллов до нескольких нанометров (как в случае микропористого кремния), электронный спектр носителей заряда претерпевает значительные изменения вследствие квантового размерного эффекта. Поэтому можно сказать, что данный материал практически полностью обеднен равновесными носителями заряда.

#### Ошибочки и погрешности (2010, физика наносистем и наноустройства)

1. Кантилевер представляется в виде прямоугольной балки, которая изгибается под действием силы F, приложенной по нормали к свободному концу балки. Теория изгиба балки была разработана Я. Бернулли и Л. Эйлером. Ясно, что верхняя поверхность в результате деформации сживается, а верхняя растягивается. Для простоты балка заменяется отрезком, который искривляется под действием нагрузки и в каждой точке кривизна пропорциональна моменту внешних сил. При малых прогибах кривизна практически равна второй производной.

Итак, в невозмущенном положении наш отрезок описывается Z(x) = 0, а при приложении нагрузке имеется некая зависимость Z(x), которую нам и надо найти.

Итак

$$EJ\frac{d^2Z}{dx^2} = F(L-X)$$

Коэффициент пропорциональности *EJ* называется изгибной жесткостью и равен произведению модуля упругости материала балки на момент инерции.

Модуль Юнга дан в условии задачи, а момент инерции находится по формуле

$$J=\frac{wt^3}{12}.$$

Итак мы имеем дифференциальное уравнение с граничными условиями:

$$\begin{cases} EJ \frac{d^2Z}{dx^2} = F(L - X) \\ Z(x = 0) = 0 \\ \frac{dZ}{dx}(x = 0) = 0 \end{cases}$$

Решение этой системы:  $Z=\frac{F}{2EJ}\Big(Lx^2-\frac{x^3}{3}\Big)$  или  $Z'=\frac{F}{EJ}\Big(Lx-\frac{x^2}{2}\Big)$ 

При x = L имеем настоящую высоту объекта:  $Z(L) = \frac{4FL^3}{F_{DL}r^3}$ 

Вообще говоря, сигнал Отклонение в ACM пропорционален отклонению кантилевера, то есть  $\mathbf{Z}'$ , но при решении задачи можно было также упростить это и считать, что сигнал пропорционален высоте. Оба варианта решения считались правильными.

Оценим по порядку величины полученные величины.

Типичная сила при работе на ACM имеет порядок F=1 нH. По нашей формуле это соответствует

$$Z = \frac{4*10^{-9}*8*10^{6}*10^{-18}}{2*10^{10}*40*10^{-6}\frac{1}{5}*10^{-18}} = \frac{32*10^{-8}}{10^{5}} = 32*10^{-8} pprox 300$$
 нм

Посмотрим, что получается, если мы поместили луч в середине кантилевера:

$$Z = \frac{12*10^{-9}}{2*2*10^{10}*40*10^{-6}*\frac{1}{8}*10^{-18}} * \left(200*10000 - \frac{1000000}{3}\right) * 10^{-18} = 10^7*10^{-14} = 10^{-7} = 100 \text{ hm}$$

То есть мы получили большую ошибку в 60%!

При вычислении через производную ошибка составляет 25%.

Разница между ответами большая, но поскольку в первом вопросе в первую очередь важно сделать расчеты, то они оба засчитывались как правильные.

Так как Z' линейно зависит от силы, то мы будем получать одну и ту же относительную ошибку при разных силах (т.е. высотах).

2. Данные в топографическом изображении, как правило, формируются следующим образом. Обратная связь отслеживает изменения в сигнале Deflection и формирует такой сигнал для перемещения пьезокерамики, чтобы все время компенсировать Отклонение. Пьезокерамика калибрована и именно ее перемещение (точно известное нам в нм) и дает высотное изображение.

Таким образом, неправильное положение луча на кантилевере напрямую не приводит к искажению высоты объектов на топографическом изображении, но существенно уменьшает отношение сигнал/шум. Это более критично для маленьких объектов (ДНК, тонкие пленки и т.п.).

3. Чтобы минимизировать эту ошибку надо правильно настраивать лазерную систему ©

Но если вы не уверены, что сможете аккуратно настроить лазер, то стоит выбрать более короткий и жесткий кантилевер.

# Левитация наночастиц (2010, физика наносистем и наноустройства, инженерно физическая)

- 1. Размер наночастиц можно изменять путем выбора необходимой мощности лазера (порога абляции), продолжительности импульса и среды, окружающей мишень. Лазерную абляцию применяют для получения наночастиц золота, серебра, железа, углерода, кремния, арсенида галия, фосфида индия и многих других соединений. Основное преимущество метода – это его универсальность: фундаментальные механизмы абляции и формирования наночастиц не зависят от вещества подложки, меняются лишь численные значения порогов абляции и другие характеристики. Например, нанокристаллы кремния фотолюминесцируют, т.е. светятся красным светом при их облучении коротоковолновым лазером, в то время, кристаллический кремний таким свойством не обладает. Вторым примером являются квантовые точки, люминесценция которых зависит от размера: при уменьшении последнего цвет люминесценции меняется красного на синий. Уменьшения дефектов можно добиться путем высокотемпературного отжига в инертной среде. Подвижность молекул при повышении температуры возрастает, поэтому они занимают более выгодные с энергетической точки зрения места и структура кристалла улучшается. Возможно также применение активных веществ, например, кислот, которые химически реагируют с дефектами, тем самым, уничтожая их.
- 2. Теперь перейдем к решению задачи.

Сначала найдем скорость восходящего потока газа V.

$$V = \omega nh$$
, где

 ω – скорость вращения насоса, n – количество лопастей, а h – толщина турбины. При такой скорости вращения частица будет увлекаться с силой, определяемой по формуле Стокса:

$$F_{st}$$
=6 $\pi \mu RV \frac{p}{p_{atm}}$ , где

 µ – коэффициент динамической вязкости при атмосферном давлении, для водорода равный 8.8  $10^{-6}$  H\*cek/м<sup>2</sup>, R – радиус наночастицы (2.5 нм), р – искомое давление,  $p_{atm}$  – атмосферное давление. Стоксовская сила уравновешивается силой тяжести, поэтому из второго законы Ньютона следует, что

$$6\pi\mu RV \frac{p}{p_{atm}} = \frac{4}{3}\rho\pi R^3$$
, здесь  $\rho$  - плотность кремния, равная 2.33 г/см<sup>3</sup>. Отсюда легко находим  $p$ :

$$p = \frac{2 \rho R^2 p_{atm}}{9 \mu \omega nh} = \frac{2 * 2.33 * 2.5^2 * 10^{-16} * 10^5 * 60}{9 * 8.8 * 10^{-6} * 6 * 10^2 * 5 * 5 * 10^{-3}} = 1.5 * 10^{-3} \Pi a$$

При таком давлении теплопередача не описывается уравнением Фурье, так длина свободного пробега составляет около 1м, поэтому для оценки времени применим подход микромира. Чтобы найти мощность тепловых потерь необходимо количество соударений с наночастицей за единицу времени умножить на энергию, уносимую одной молекулой:

$$P = \frac{p n_0 \, C_{hyd} \, \pi \, R^2 \, v \, \Delta \, T_1}{p_{atm} \, N_A}$$
 , здесь  $n_0$  – концентрация молекул водорода при

атмосферном давлении, v-иx скорость,  $C_{hyd}-$  молярная теплоемкость водорода,  $\Delta T_1-$  разность температур наночастицы и окружающей среды,  $N_A-$  число Авогадро.  $\Delta T_1$  положим равным 1400К (температура плавления кремния 1688 К). Теперь вычислим энергию кристаллизации E.

$$E=q~
ho rac{4\,\pi~R^3}{3\,\mu_{{\scriptscriptstyle Si}}}~$$
 , где q = 50.6 кДж/моль - удельная теплота плавления, а  $\mu_{{\scriptscriptstyle Si}}$  – молярная

масса кремния. Величины E и P связаны соотношением E=Pt, где t – искомое время. Отсюда t:

$$t = \frac{E}{P} = \frac{4q \rho R p_{atm} N_A}{3 \mu_{Si} p n_0 C_{hyd} v \Delta T} = \frac{50 * 10^3 * 2.33 * 3.14 * 5 * 10^{-8} * 10^5 * 22.4}{2.8 * 10^{-2} * 1.5 * 10^{-3} * 10^3 * 1.7 * 10^3 * 1.4 * 10^3} = 170 \text{ MC}$$

Теперь найдем скорость движения фронта кристаллизации монокристалла в методе Чохральского. Для этого разделим длину кристалла на полное время кристаллизации выраженное в секундах:

$$v_{ch} = \frac{1}{40*24*60*60} = 2.8*10^{-7} \,\text{m/c} = 280 \,\text{Hm/c}$$

Отсюда следует, что объем эквивалентный 50-ти нанометровой наночастице закристаллизуется за время равное:

$$t_{ch} = \frac{50}{280} = 180 \text{ MC}$$

Проведенная оценка показывает, что скорость кристаллизации наночастицы близка к скорости роста в методе Чохральского, а, значит, качество кристаллической структуры и концентрация дефектов должна быть близка к материалам, используемым в современной микроэлектронике.

#### Джедай (2010, конструкционные материалы)

- 1. В задаче рассматривались любые условия, задаваемые участниками для размера атома. Он должен был быть от 0,5 Å до 2,5 Å. Давление *n*\*10ГПа Основные ошибки неверно выбранный размер атома (в ответах участников он колебался от 0,1 до 1000 Å) и ошибки при переведении величин (сантиметры в метры, граммы в килограммы).
- В задаче рассматривались любые условия, задаваемые участниками для размера атома. Он должен был быть от 0,5 Å до 2,5 Å. Толщина n\*10 мкм.
   С этой частью задачи участники в основном справились. Наиболее частая ошибка не учёт того факта, что у меча 2 стороны. Соответственно, ошибка при расчёте получалась в два раза.
- 3. Первый материал, который напрашивается это графен. Он очень похож на описание кромки плоскостного меча, то есть имеет плоскость и практически не имеет толщины. Второй чешуйки слюды или иных слоистых гидроксидов. Правда, они существенно толще, чем один атом.

Технология изготовления:

Первый вариант — это правильный монокристалл графита, со строго параллельными слоями. При аккуратном выжигании кромки можно получить заточку до одного атома.

Второй вариант – основа меча из металла, на который наклеены чешуйки графена. Упорядочивать их возможно электрическим полем или "приглаживая" пучком низкоэнергетических ионов.

Третий — по принципу заточки иглы СТМ из вольфрама. Берётся фольга из вольфрама и электролизом перетравливается до обрыва. Толщина фольги в момент обрыва - порядка атома. Естественно, это должна быть идеально ровная фольга, что надо подчёркивать, кроме того, это должен быть аморфный или стеклообразный вольфрам.

В ответах участников встречались и описания дамасской стали (что крупнее, чем меч), и суперстали, и мартенситные стали, и ряд экзотических вариантов типа спечённой керамики с наноприсадками. Все варианты, которые описывали материал с размерностью больше чем толщина меча, не принимались. Остальные опенивались в полный балл.

4. Меч не должен касаться ножен, иначе он их прорежет. Значит, должен использоваться принцип электростатического или магнитного удержания меча в центре ножен. Ножны, таким образом, превращаются в конденсатор (меч и ножны

заряжены одинаково), или систему магнитов. В общем-то, возможно запирание меча захватом за плоскость клинка.

- В решениях участников были описаны все варианты, приведённые выше и добавлены некоторые оригинальные, такие как удержание клинка захватом за рукоять или удержание в акустическом поле определённой частоты.
- 5. Кромка в один атом толщиной химически очень активна. Значит, защита должна представлять собой нечто, активно химически реагирующее с материалом меча. Это может быть окислитель (например, перманганат калия, пероксиды металлов) или восстановитель (растворы щелочных металлов). Если меч металлический то отличной защитой будет слой ртути, которая образует амальгаму и растворит клинок. Подойдёт также система заряженного конденсатора, которая при замыкании контактов на меч испаряет его.

Наиболее частая ошибка участников — цитирование романа Сергея Лукьяненко, где защитой являлась фиксация тканей в месте рассечения до их срастания. В данном случае это неприменимо, так как при толщине меча порядка 10 мкм ширина разреза не может быть меньше. Рассечение такой ширины приводит к полному разрушению клеток в зоне ранения и регенерация будет протекать с обычной скоростью (не менее 1-2 суток). Также малопригодны схемы защиты с использованием композитов нанотрубок; покрытий, от которых меч рикошетит или вязнет в них. Из наиболее оригинальных методов защиты были следующие: сильная струя воздуха в направлении меча, которая сжигает его трением, разрушение меча лазером или антиматерией, разрушение электрическим разрядом.

#### Под крышей дома твоего... (2010, конструкционные материалы)

1. Основной принцип работы состоит в том, что перфорированный ПВХ не является препятствием для пара, при потоке влажного воздуха из здания, но в случае попадания на него капли воды сверху — за счёт гидрофобности ПВХ он становится непроницаем. Капиллярные эффекты (а именно, давление необходимое для продавливания воды через гидрофобную мембрану) делают такую плёнку гидроизоляцией.

#### Одно из часто встречающихся решений участников:

«Паропроницаемая ПВХ гидроизоляция – это высокотехнологичный мембранный материал, который состоит из миллионов тонких непрерывных волокон полиэтилена низкого давления, полученных методом сверхскоростного формования и скрепленных под воздействием температур. Уникальная нетканая структура материала обеспечивает сочетание прочности, защитных свойств и высокой паропроницаемости по всей поверхности полотна. Таким образом, материал является постоянно паропроницаемым и гидроизоляционным».

Достаточно легко заметить, что участник вообще не имел представления о том, что писал. Фрагмент текста, вставленный в решение, выхвачен из рекламы подобной плёнки на одном из сайтов. По сочетанию слов, поиском в Google достаточно легко определить и источник подобного «решения». Основных "источников" было примерно три. Разумеется, подобное решение обычно не засчитывалось. Исключения составляли те решения, где участник всё-таки вставлял собственные комментарии (естественно, если комментарии были верными)

2. Получение подобных материалов состоит из двух принципиальных стадий: формование плёнки и формование системы пор. Плёнка может быть сформована методами распыла раствора полимера, экструзии, вытягивания из расплава.

Система пор формируется следующими способами:

- введением и последующим вымыванием порообразующего агента,
- ядерными трековыми следами,
- наноперфорацией (не промышленный метод),
- непосредственно в процессе напыления плёнки (при распыле раствора полимера формируются шарики, которые слипаются в плёнку. При этом пространство между ними образует систему пор).

Основной ошибкой участников было описание процесса производства самого ПВХ и получение плотной плёнки из него. Было предложено также решение, отличное от авторского, а именно: получение подобной плёнки по типу нетканых материалов

- с частичным спеканием нитей полимера в пористую структуру. Оно также засчитывалось.
- 3. Для решения необходимо учесть краевые эффекты, которые обусловлены силами поверхностного натяжения. Их действие определяет силы капиллярного давления и связанные с этим эффекты.

Для этого используется следующая формула:

$$H = 2\sigma\cos\theta/\Delta\rho rg$$

где H – высота подъёма жидкости,  $\sigma$  – поверхностное натяжение (72,75 мН/м при 20 градусах), r – радиус капилляра (50 нм), g – ускорение свободного падения (9,81),  $\cos\theta$  – краевой угол между каплей и поверхностью, характеризующий смачивание (равен –1),  $\Delta\rho$  – разность плотности газа и жидкости (пренебрежём плотностью газа и примем равной 1000 кг/м³).

Подставив в выражение справочные величины, определим, что высота подъёма равна:

$$H = 2*72,75*(-1)/1000*50*10^{-9}*9,81 = -296,636 \text{ (метров)}$$

Расчёт показывает, что при площади дна в 400 см<sup>2</sup> объём воды равен 11,865 м<sup>3</sup>.

Задача имеет теоретическое решение. Разумеется, такого количества воды ни одно ведро не выдержит и не вместит. В основном оценивалось правильное составление и использование формулы. Основные ошибки участников: при расчётах получалось 4,5 литра или было просто указано без расчётов, что полное ведро.

4. Полиэтилен – материал гидрофобный. Для уменьшения его сопротивления воде его необходимо сделать гидрофильным. Это достигается изменением свойств поверхности ПЭ химическим, физическим или физико-химическим способом.

#### Химический способ:

Например, окисление хромовой смесью, чёртовой смесью или пираньей (бихромат калия, перманганат калия и перекись водорода в серной кислоте соответственно)

Реакции написать затруднительно, но безусловный эффект — появление гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности полимера.

#### Физический способ (хотя тут возможен спор):

Использование ПАВ. ПАВ сорбируется гидрофобным хвостом на поверхности ПЭ, а выступающие гидрофильные хвосты обеспечивают хорошее смачивание.

#### Физико-химический способ:

Обработка поверхности тлеющим разрядом в среде азота или аммиака. При этом на поверхность прививаются аминогруппы.

Данный пункт задачи решали считанные единицы и в основном решали правильно.

5. Вирусы – некоторые могут пройти;

Бактерии – не проходят,

Споры – не проходят;

Нативный декстран - не проходит (масса – несколько миллионов, "диаметр" молекулы до полумикрона);

Биологические токсины – проходят;

Амёбы – не проходят;

Мицелий грибов - не проходит;

Пыльца растений – не проходит;

Волокна целлюлозы - не проходит;

Нативный лигнин - не проходит;

Малярийный плазмодий - не проходит.

Объяснение решения – сопоставление размеров пор (100 нм) и размеров фильтруемых объектов. Менее 100 нм только некоторые вирусы и токсины (практически все).

Большинство участников, решавших этот пункт задачи, справились с ним. Некоторая потеря баллов была у тех, кто рассортировал фильтруемые объекты без объяснений.

#### Как напечатать материнскую плату (2010, школьники, региональный тур)

Эта задача на теорию вероятности, а точнее, это даже некая демонстрация известного численного метода – метода Монте-Карло, то есть метода "случайного тыка". Реально нужно найти соотношение площади и сумму площадей сечений. В первом случае высохшей капли (объем капли, данный по условию, делим на толщину "кляксы", тоже данную по условию), во втором случае через заданный объем капли и плотность воды (вряд ли золь, суспензия сильно плотнее) находим массу всего, что есть в капле (несколько приблизительно, но уточнения дадут небольшие приращения в точности), затем берем нужный процент по массе (это уже масса квантовых точек), делим на плотность сухого остатка чужеродных частиц (квантовых точек), находя суммарный объем, потом в приближении монодисперсности (у всех одинаковый диаметр, кто - то путал в решениях диаметр и радиус) находим объем одной квантовой точки и затем делением - число частиц. А зная число частиц с известным радиусом, нетрудно найти суммарную площадь уже "кругов" с таким радиусом (то есть, собственно, сумму наибольших по площади сечений). Когда тончайшая иголка случайно тыкает во всю эту "кашу", она может попасть либо в вещество квантовой точки, либо мимо, как "пальцем в небо", то есть в пустую подложку. Поэтому искомая величина - просто соотношение найденных площадей, в 26 случаях из 1000 удастся попасть именно в квантовую точку.

## Фотозагадка (2010, школьники, региональный тур)

Эта задача на достаточно творческих и эрудированных школьников, увлекающихся криминалистикой и детективными историями. Начинать ее решать нужно с конца. Если из-за эффекта Тиндаля лазерный луч становится виден, значит, этот раствор не истинный и содержит наночастицы. Очевидно, что частицы магнитные и из перечисленных вариантов более всего подходит железо, точнее, его соединения (а в водной среде это будут, скорее всего, простые или сложные оксиды). Они не притягиваются сразу к магниту, поскольку что-то их "стабилизирует в растворе". Так как по условию в растворе нет органических соединений, поэтому, скорее всего, нет никаких поверхностно-активных веществ, которые обычно стабилизируют такие частицы. Другая состоит в том, ЧТО частицы достаточно маленькие (собственно, возможность наночастицы) и несут на поверхности небольшой заряд, из-за которого они все отталкиваются друг от друга (одноименные заряды отталкиваются) и не выпадают в осадок. Изменение прозрачности раствора при вращении магнита – самая большая загадка. Однако можно предположить, что это могут быть наночастицы анизотропной формы, которые образуют вдоль линий магнитного поля определенные структуры, строение которых изменяется при повороте магнита. На самом деле в баночке находятся гексагональные пластинки субмикронного размера (толщиной около 10 – 30 нанометров) (ферро)магнетика, гексаферрит такого жесткого как стронция (http://www.nanometer.ru/2010/03/30/12699293498238 208826.html), полученного П.Е.Казиным, к.х.н. Л.А.Трусовым и их коллегами (МГУ). Последнее явно было не угадать, если только очень внимательно не читать материалы сайта Нанометр. Мы на это не рассчитывали и принимали любые разумные гипотезы.