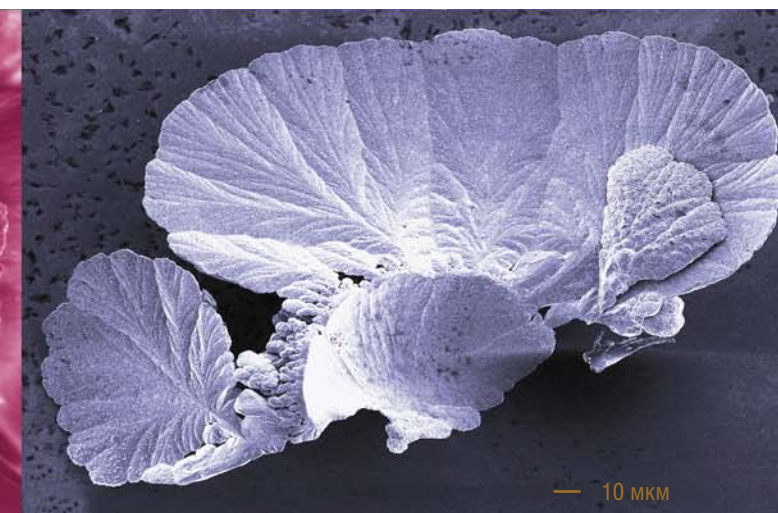


Г.К. СТРУКОВА, Г.В. СТРУКОВ

КОГДА металл растет как ЦВЕТОК



Как в каждой шутке есть доля шутки, так и в каждом случайном открытии есть только доля случайности. Для пессимиста стакан всегда наполовину пуст, для оптимиста же – наполовину полон. Оптимист от науки не отправит в мусорный ящик «грязь», оставшуюся на фильтре после осаждения металла, но под микроскопом, подобно Левенгуку, увидит в ней новый мир, где ветвятся фрактальные папоротники и распускаются наноструктурные цветы

Юрию Андреевичу Осипьяну – директору нашего института, Учителю и хорошему человеку

*Сотри случайные черты –
И ты увидишь: мир прекрасен.
Александр Блок*



СТРУКОВА Галина Кузьминична – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории сверхпроводимости Института физики твердого тела РАН (г. Черноголовка). Автор и соавтор более 120 научных работ, 15 изобретений и 2 патентов

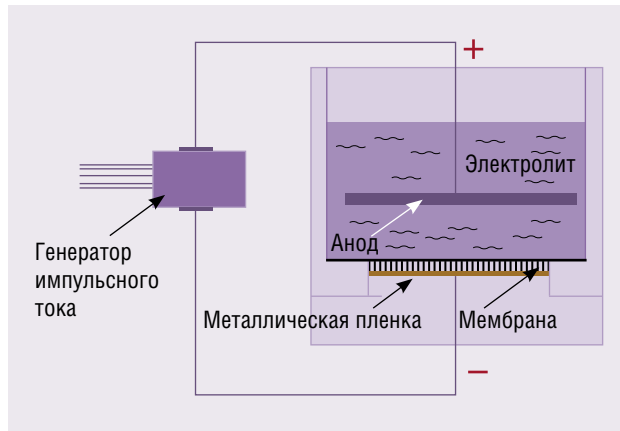
СТРУКОВ Геннадий Васильевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории сверхпроводимости Института физики твердого тела РАН (г. Черноголовка). Автор и соавтор более 80 научных работ, 15 изобретений и 5 патентов

Ключевые слова: электроосаждение пульсирующим током на темплатах; самоорганизация; металлические наноструктурные мезоструктуры; биомиметика.
Key words: pulse current electrodeposition on templates, self-organisation, metallic nanostructured mesostructures, biomimetics

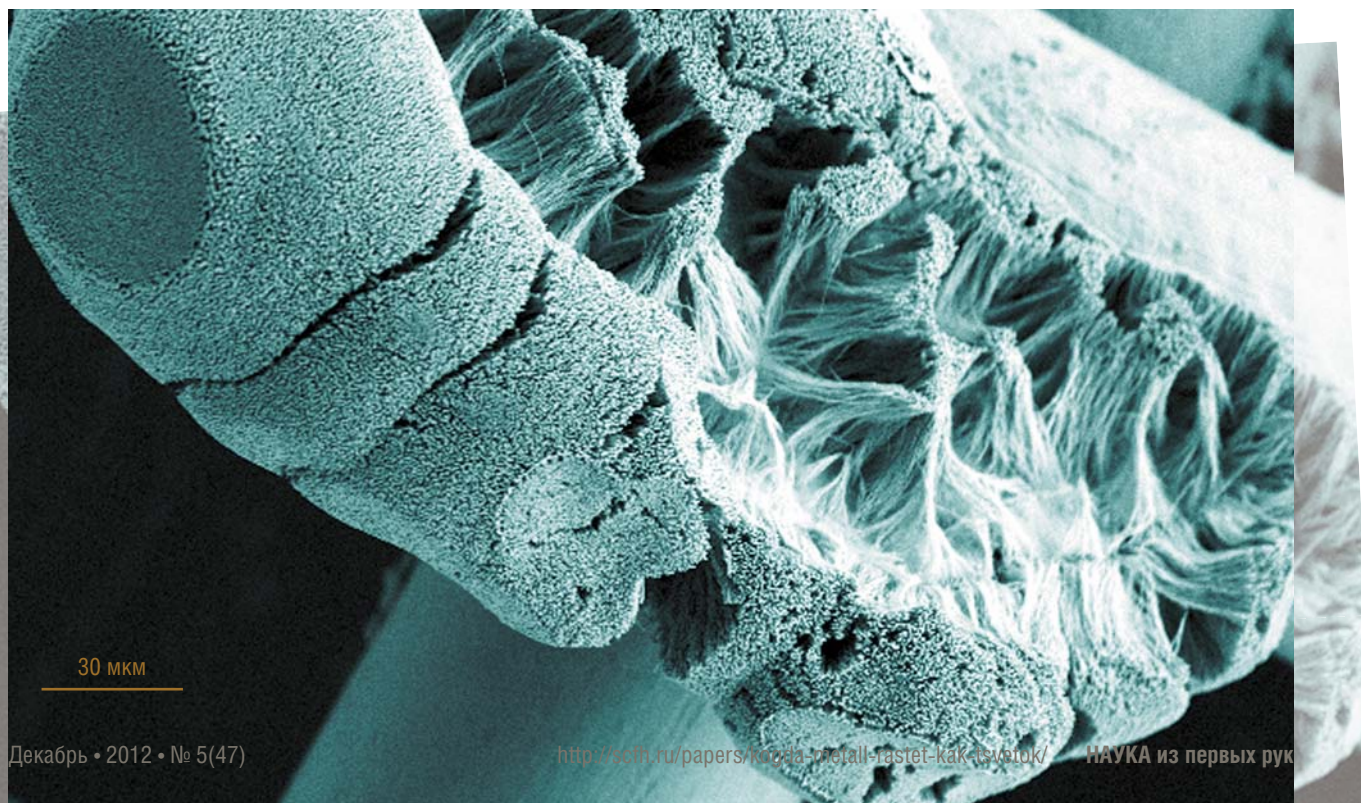
© Г.К. Струкова, Г.В. Струков, 2012

Нанопровода – это тончайшие (менее 100 нм в поперечнике и до десятков мкм длиной) нити. Их используют для соединения нано- и микрокомпонентов интегральных схем и микроэлектрических механических систем.

А в одной из последних разработок исследовательского центра американской компании IBM магнитный нанопровод (диаметром 30 нм и длиной 1 мкм) сам стал элементом системы хранения информации, которая кодируется движением вдоль провода доменных стенок (граней между областями с различной намагниченностью), а само движение и считывание информации производят импульсами спин-поляризованного тока. Цель этой



Напроводаки выращивают электроосаждением импульсным током в пористые мембраны из оксида алюминия или полимера диаметром 20 мм и толщиной 30—40 мкм. На одну из поверхностей мембраны напыляют тонкую металлическую пленку, и этой стороной кладут на контакт, соединенный с отрицательной клеммой генератора импульсного тока. Мембрану погружают в раствор электролита, содержащий ионы осаждаемого металла. Сквозь раствор пропускают прямоугольные импульсы тока, при этом амплитуда, длительность и число импульсов и пауз контролируется компьютером.
По: (Струков и др., 2009)

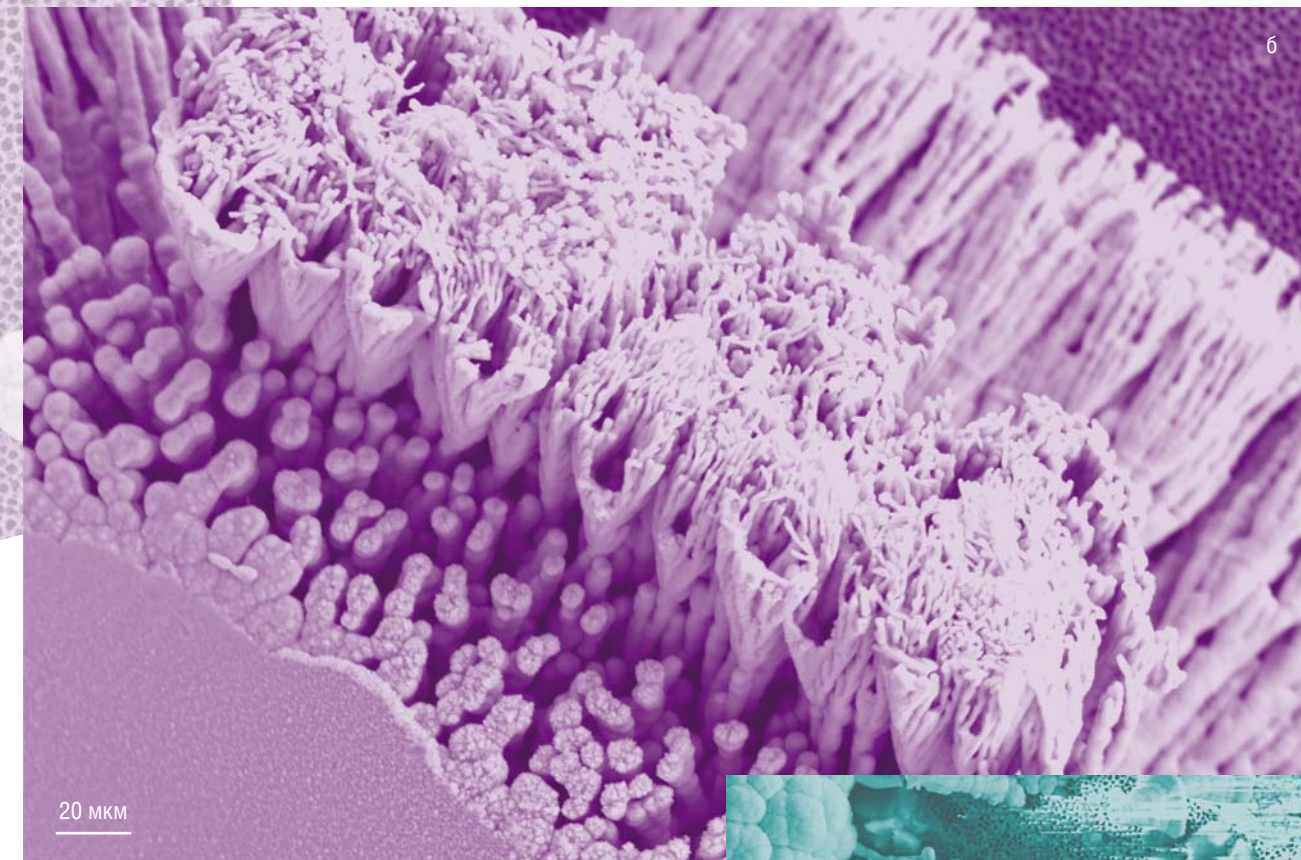
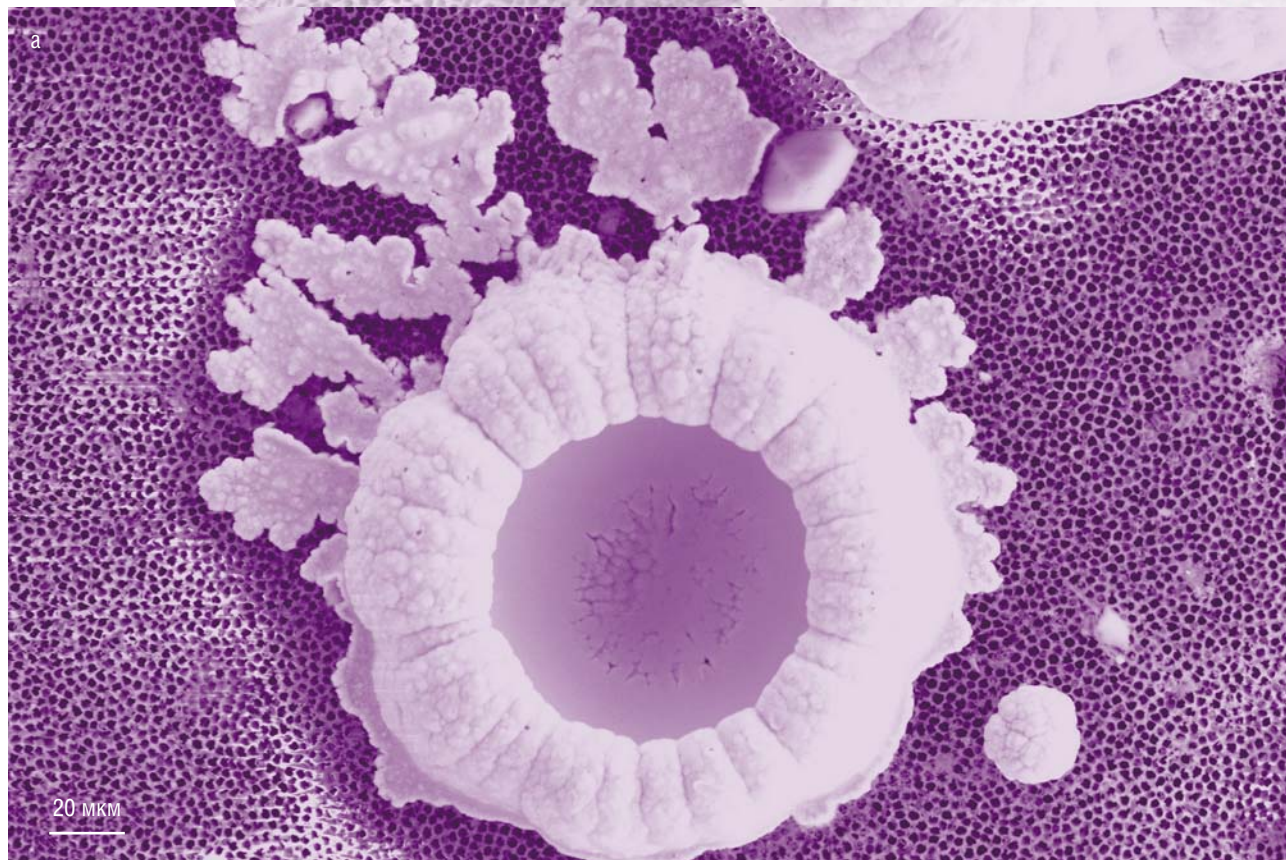


разработки – создание накопителей с повышенной плотностью информации и с малым энергопотреблением (Thomas, 2010).

В Институте физики твердого тела РАН (г. Черноголовка Московской обл.), где материаловедение является одним из главных научных направлений, успешно занимаются разработкой и исследованием наноструктурных металлических покрытий и нанопроводов с магнитными и сверхпроводящими свойствами. Такие сверхпроводящие и магнитные нанопровода используют здесь как удобные «одномерные» объекты для реализации идей в области магнитоэлектроники или «спинтроники», как ее часто называют потому, что здесь «работает» собственный момент импульса (т.е. «спин» электрона).

Такие «грибы» из сплава Pd-Ni получают, как и другие аналогичные им мезоструктуры, в результате самоорганизации вырастающих из мембраны нанопроводов

Так, с помощью гибридных наноструктур, созданных в институте, группе проф. В. В. Рязанова из лаборатории сверхпроводимости ИФТТ впервые в мире удалось экспериментально доказать реальность существования так называемого джозефсоновского «р» контакта (Ryazanov *et al.*, 2001), предсказанного российскими физиками для слоистых «сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник» еще три десятилетия назад (Булавский и др., 1977; Буздин и др., 1982). Эти результаты дали толчок к развитию исследований, в перспективе



которых просматривается создание эффективной сверхпроводящей цифровой электроники.

Оживший металл

Возвращаясь к нанопроводам, отметим, что за последние 15–20 лет их научились выращивать во многих лабораториях мира самыми разными методами: из газовой фазы, гидротермальным методом, химическим и электрохимическим осаждением.

В ИФТТ РАН нанопровода выращивают электроосаждением импульсным током в пористые мембраны на автоматической установке, позволяющей проводить осаждение из двух ванн с различными электролитами (Струков и др., 2009). Чтобы увидеть конец процесса осаждения визуально, на глазок, исследователи продолжили электролиз, даже когда нанопровода уже вышли на поверхность мембраны. В дальнейшем предполагалось счистить образовавшийся осадок с мембраны, растворить ее и выделить выросшие в порах нанопровода. Но перед этим Г. Струкова, один из авторов, решила рассмотреть «ненужный» осадок в микроскоп.

Снимки, полученные с помощью электронного микроскопа, поразили: металлические мезаструктуры, выросшие на поверхности мембраны, имели удивительное

сходство с биологическими объектами – растениями, грибами, ракушками. Что это – случайность, артефакт, достойный Шнобелевской премии? Однако дальнейшие исследования показали, что эти фантастические выпукло-вогнутые модели воспроизводятся при определенных режимах импульсного тока. А это значит, что процессом формообразования можно управлять!

После дробления таких «ракушек» в ультразвуковой ванне и химического травления полностью выявилась их архитектура. Оказалось, что эти слоистые трехмерные структуры, как из кирпичиков, собраны из наноразмерных конических пучков, которые образовались в результате самоорганизации выросших из мембраны нанопроводов.

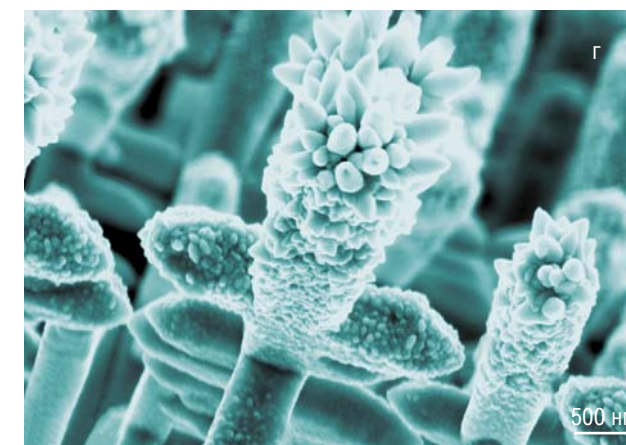
По единым законам?

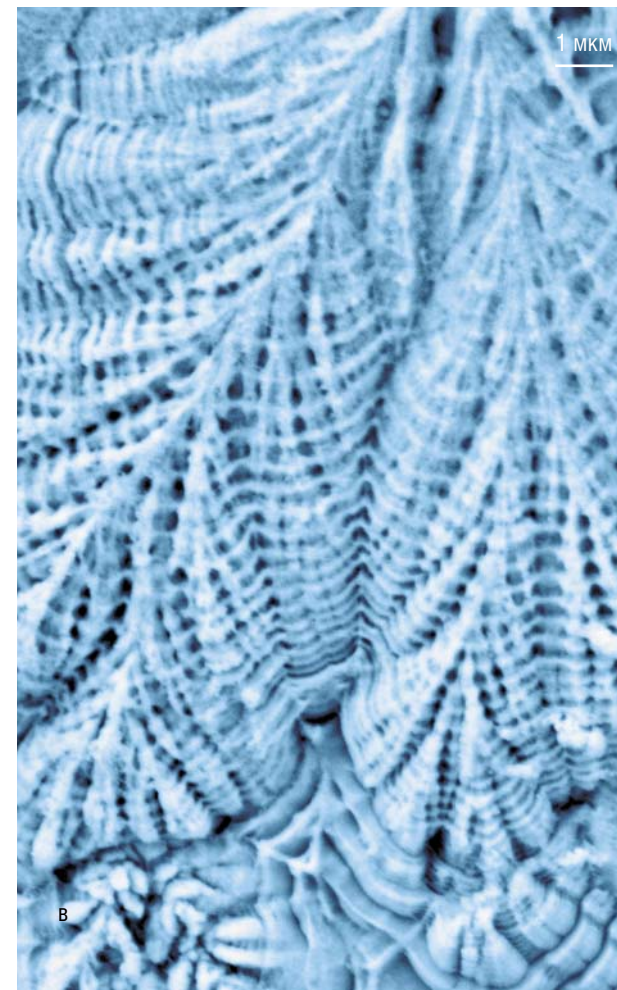
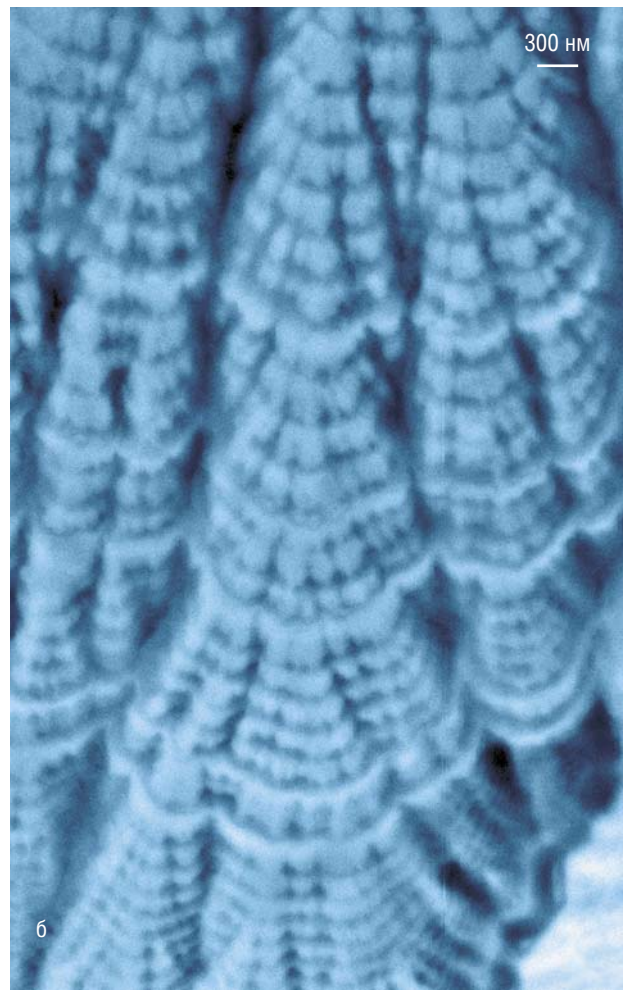
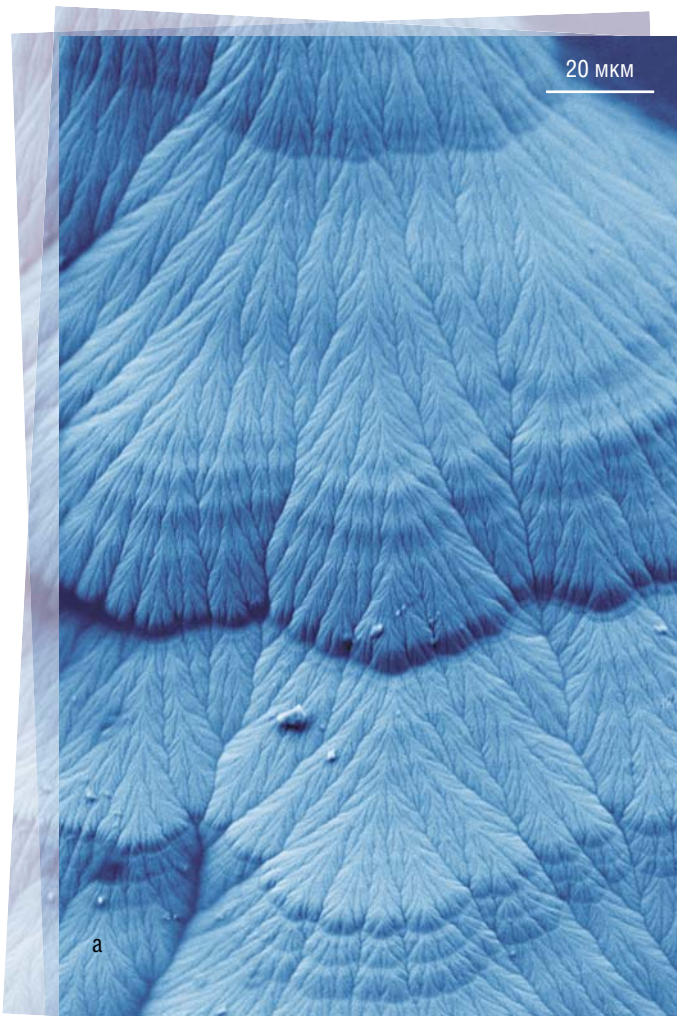
Таким образом, оказалось, что в удивительных металлических образованиях повторяется не только внешняя форма биологических объектов, но и характерная для них иерархическая структура. Значит ли это, что процесс выращивания металлического образца импульсным током на пористой мембране можно использовать как модель формообразования для растений и грибов?

Трудно представить, что все эти фантастические растения – лишь их мезоскопические модели из сплава Pd-Ni: а – аналог «патиссона»; б и в – «водоросли». Соцветие в виде колоса выполнено (г) из сплава трех металлов – палладия, никеля и свинца

Известно, что морфогенез живых организмов, отличающийся чрезвычайной сложностью, включает в себя этапы роста и развития клеточек (цитогенез), тканей (гистогенез) и органов (органогенез), генетически запрограммированные и скоординированные между собой. Ориентация роста в пространстве, т.е. поляризация биологических тканей, регулируется многими факторами, такими как градиенты осмотического давления, кислотность, сила тяжести, контакты с соседними клетками и т.д. И все же нужно признать, что в нашем случае сходство формы живых организмов и металлических моделей не случайно, но обусловлено сходством неких важных закономерностей их роста.

Действительно, в обоих случаях рост происходит на шаблонах («темplatный» рост), роль которых в случае металлических моделей выполняют мембраны с вышедшими на поверхность волокнами (проводами). Рост растений начинается из отдельных точек роста («верхушек роста»), расположение которых определяет будущую





Сложная архитектура металлических «ракушек» выявляется в процессе химического травления: а – поверхность до травления, б – через 10 с травления, в – через 30 с после травления

Эти же аргументы дают основания предположить, что импульсный рост на шаблонах, сопровождаемый самосборкой растущих кластеров и волокон и фрактальным ветвлением, является инструментом формообразования многих грибов и растений. Разнообразие живых объектов обеспечивается богатым набором форм шаблонов и мембран, которые создаются в результате самоорганизации вещества с участием генетического кода, а также разнообразием режимов импульсного роста, скорость которого меняется в зависимости от условий (интенсивность солнечной радиации, наличие воды и химических веществ – стимуляторов роста).

В конкуренции с природой

Сохранится ли форма металлических моделей и их иерархическая структура при дальнейшем росте? Этот вопрос еще предстоит изучить, но авторам уже удалось вырастить «ракушку» из никельпалладиевого сплава размером 4 × 2 мм.

Еще один важный и насущный вопрос связан с возможными практическими приложениями этих удивительных мезоструктур. Нужно заметить, что сегодня в мире ведется активный поиск материалов, копирующих природные, и биомиметических методов их синтеза (Wang *et al.*, 2011; Corni *et al.*, 2012). Дело в том, что за миллионы лет эволюции природе удалось создать

форму растения. Рост металлических кластеров в процессе электроосаждения осуществляется схожим образом: атомы металла присоединяются к «зародышам», расположение которых в массе растущих проводов определяет форму будущей структуры.

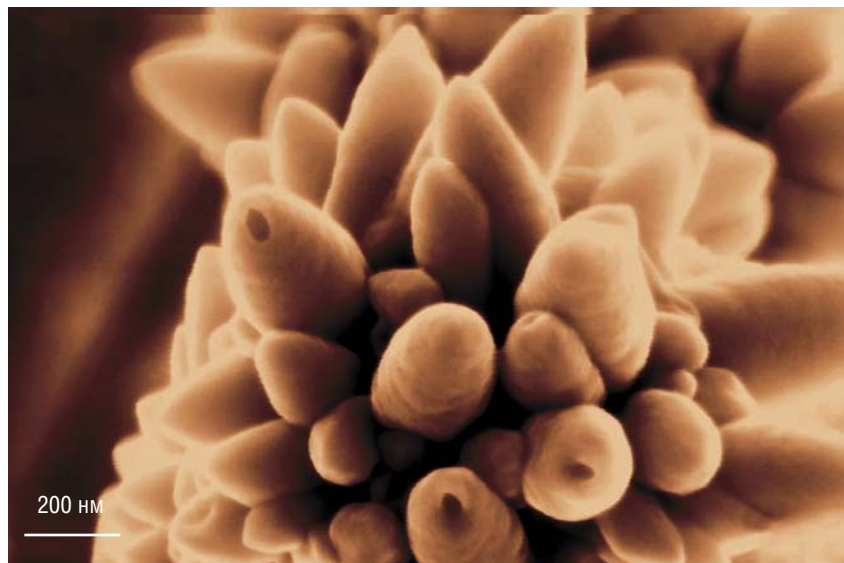
Такой механизм роста, так же как и в растениях, приводит к ветвлению и формированию фрактальных элементов. И действительно, практически все выращенные металлические структуры являются фракталами, включая «цветную капусту», «брокколи», «папоротник», «очиток», «капустные листья» и «ракушки». И, наконец, и для живых, и для неодушевленных объектов характерен импульсный или неравномерный характер роста.

Все эти общие признаки, а также многообразие получаемых структур, возможность регулирования их формы, наличие иерархической структуры и, наконец, их удивительное сходство с живыми объектами позволяют отнести электроосаждение импульсным током на темплатах к так называемым биомиметическим методам, т.е. методам, которые работают на основе принципов, реализованных в живой природе.



«Листья лотоса». Сплав Pd-Ni

НАУКА из первых рук <http://scfh.ru/papers/kogda-metall-rastet-kak-tsvetok/>



Полые «бутоны» с отверстием и толщиной стенки 10—30 нм – готовые металлические контейнеры (или реакторы) для нанотехнологий из сплава Pd-Ni-Pb

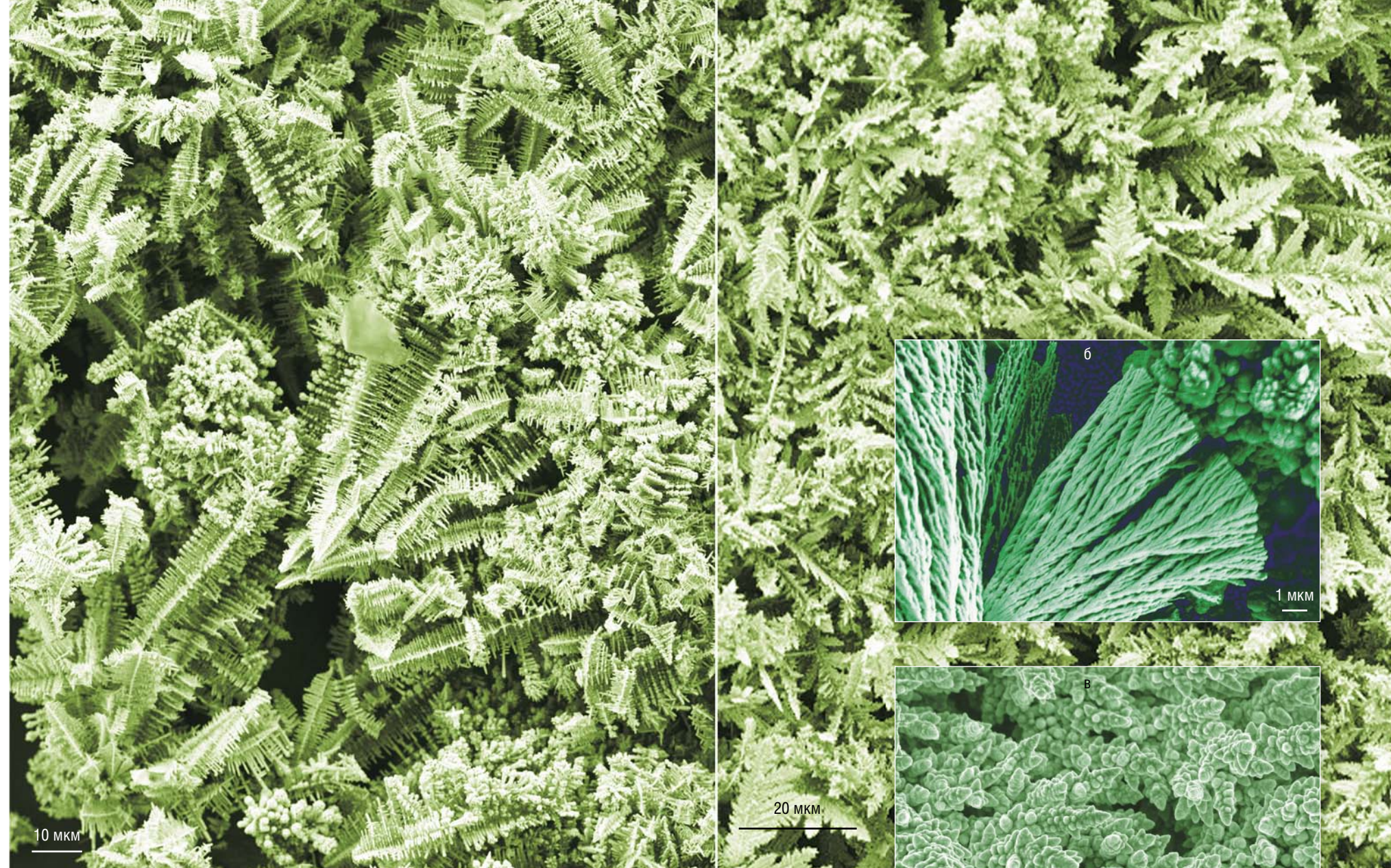
материалы с уникальными характеристиками, пока не достижимыми для искусственных материалов.

Классический пример – лист лотоса, обладающий свойством «супергидрофобности» и способностью к самоочищению. Электронно-микроскопические исследования показали, что этими качествами он обязан особой иерархической структуре поверхности, с шероховатостью на микро- и наноровнях. Разработка металлических супергидрофобных самоочищающихся поверхностей – одно из возможных будущих приложений нового метода. А полые «бутоны» с отверстием и толщиной стенки 10—30 нм представляют собой готовые металлические контейнеры или реакторы, удобные для использования в сфере нанотехнологий.

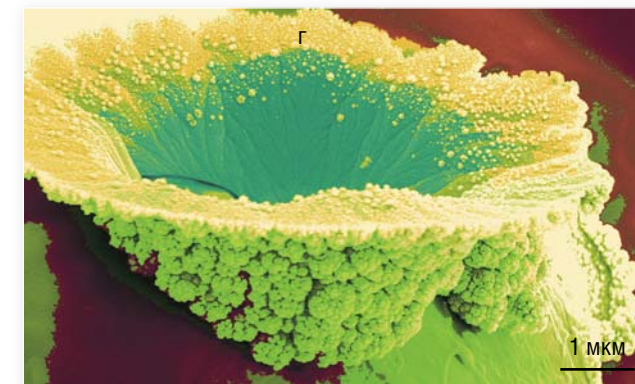
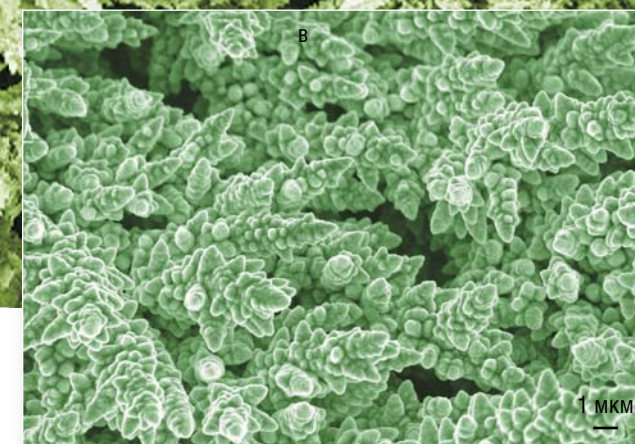
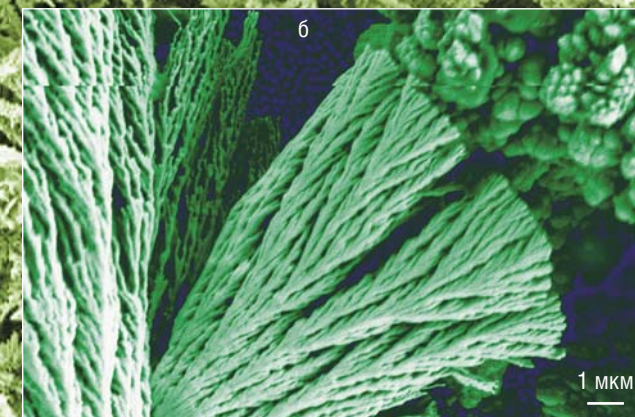
Все полученные электроосаждением импульсным током металлические мезоструктуры обладают большой поверхностью и электропроводящей наноархитектурой, поэтому представляют немалый интерес для применения в электрокатализе, гальванических элементах и электрохимических конденсаторах. Они также могут эффективно использоваться и в областях, связанных с металлическими катализаторами и наноплазмоникой. Например, недавно на композитной мезоструктуре «металл-полупроводник» был достигнут эффект плазмонного катализа, открывающий перспективы более эффективного использования солнечной энергии (Linic *et al.*, 2011).

Не исключено, что все многообразие структур, которые могут быть созданы новым биомиметическим методом, окажется значительно шире, чем сегодня можно себе представить. Вероятно, в будущем удастся путем самосборки формировать и необходимые физикам элементы гибридных мезоструктур с заданным порядком сверхпроводящих, магнитных и нормальных металлов, исключив тем самым хотя бы часть очень сложных и дорогих операций напыления в высоком вакууме.

Будущие эксперименты должны дать ответы на эти вопросы и, как надеются создатели новой технологии, приблизить время ее практического использования.



а



Литература
Струков Г. В. и др. Установка для получения металлических многослойных покрытий с нанометровой толщиной слоев // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 5. С.123–126.

Такой удивительный наноструктурированный лес мог вырасти на фантастической планете Железяка: экзотические листовенные из сплава Pd-Ni-Pb и Ag (а); «водоросли» (б), «хвойная ветвь с шишками» из сплава Pd-Ni (в) и уж совсем невообразимая «раковина-цветок» из сплава Pd-Ni (г)

В статье использованы фото авторов