

## Молекулярные сита нового, активного типа и технология их получения

Хартов С.В.

Красноярский научный центр СО РАН

*В работе предложена технология формирования интегральных наноэлектромеханических систем (НЭМС), основанная на сочетании процессов самоорганизации и самосовмещения. Технология в частности позволяет получать в промышленном масштабе наномембраны нового типа, в которых каждая пора представляет собой НЭМС-структуру. Такие активные наномембраны обеспечивают выход на новый уровень в задаче разделения и обработки многокомпонентных сред. К настоящему моменту показана реализуемость всех этапов предложенной технологии.*

Направление мембран имеет межотраслевое значение, оказывая влияние на развитие целого ряда российских и мировых научно-технологических приоритетов. Наномембраны, или согласно западной терминологии, молекулярные сита, позволяют осуществлять разделение многокомпонентных сред, что востребовано в таких отраслях как энергетика, химическая и пищевая промышленность, медицина, сельское хозяйство, переработка отходов, опреснение морской воды и др. Не случайно мембраны отнесены к критическим технологиям Российской Федерации

В работе предложена технология получения интегральных НЭМС-структур, масштабируемая до промышленного уровня. Данная технология позволяет обойти ограничения фотолитографии. Это достигается благодаря следующим двум факторам. Первый фактор – основа геометрии каждого элемента задаётся в процессе самоорганизации (рост вертикальных углеродных нанотрубок; рис 1а, в). Второй фактор – предложен новый метод самосовмещения, основанный на локальном анодном окислении, позволяющий транслировать геометрию выращенных нанотрубок на проводящий слой и обеспечивать формирование управляющего электрода (рис. 1а, б). В итоге ключевые геометрические параметры получаемых НЭМС-элементов могут контролироваться на нанометровом и субнанометровом уровне, а степень интеграции достигает  $10^{16} \text{ м}^{-2}$  (соответствует площади элемента  $10 \times 10 \text{ нм}$ ) без использования какого-либо вида литографии. Описываемые структуры представляют собой массив вертикальных углеродных нанотрубок, пронизывающих проводящий слой (данный слой выполняет функцию управляющего электрода) и отделённых от него коаксиальными цилиндрическими зазорами (рис. 1а)

Наличие дешёвого группового метода формирования интегральных НЭМС-структур позволяет создать метод инженерии нанопор, обеспечивающий прецизионный контроль их размеров в диапазоне 100-0,33 нм и возможность расположения нанопор в форме монослоя. Данный результат сам по себе существенно превосходит существующий в данной области уровень техники. Кроме того, возникает принципиально новый технический результат, заключающийся в реализации каждой нанопоры в виде НЭМС-структуры. Это обеспечивает следующую новую функциональность:

1) В порах наномембраны может поддерживаться электрическое поле с заданной величиной, пространственной конфигурацией и временной зависимостью (рис. 1г). Поддержание заданного электрического поля обеспечивает перераспределение электронной плотности попадающих в поры молекул. Это способствует различию проницаемости пор для молекул различных типов. Отдельно отметим, что в случае создания в порах переменного электрического поля могут быть использованы кинетические эффекты, связанные с различием характерного времени транспорта через пору для молекул различных типов (наномасштабный аналог времяпролётного масс-спектрометра). Указанные факторы позволяют управлять селективностью наномембраны;

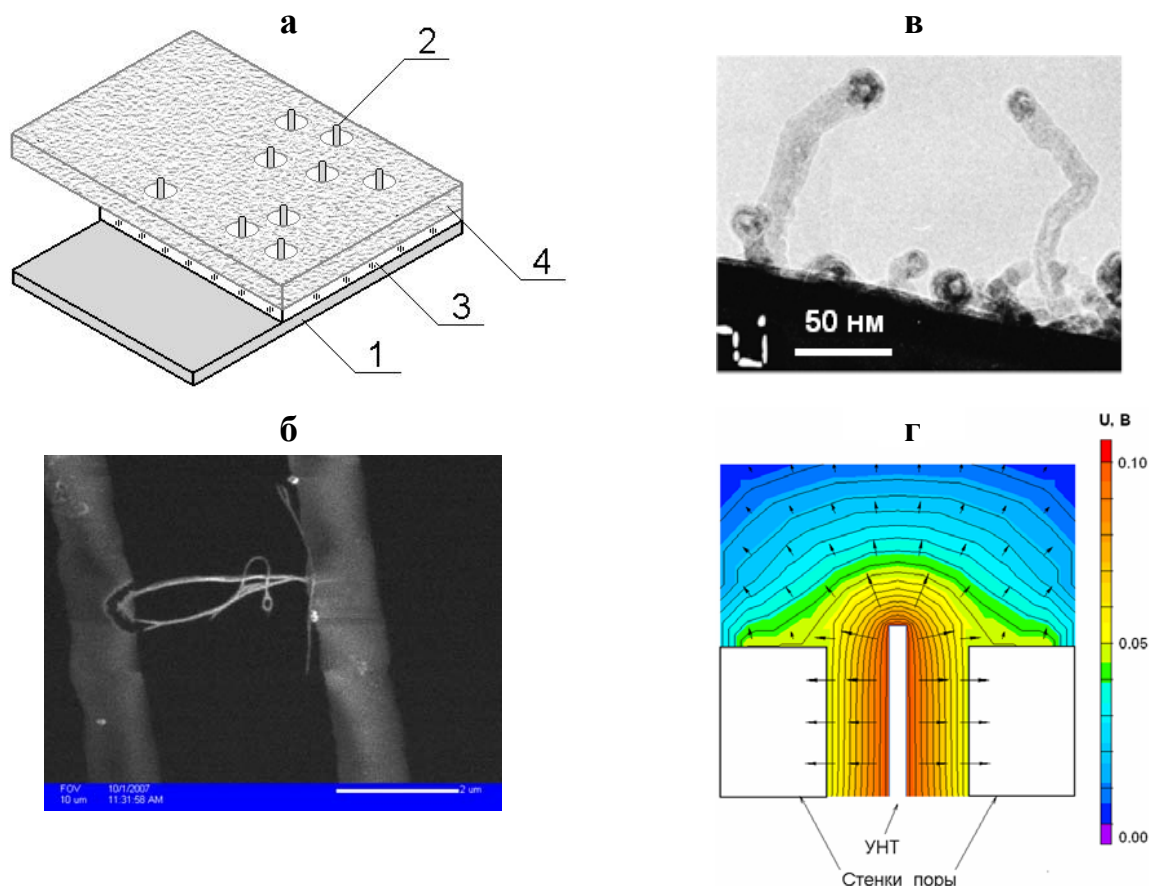


Рис. 1 а) Схематическое изображение фрагмента массива НЭМС-элементов; 1 – входной электрод; 2 – углеродные нанотрубки; 3 – диэлектрический слой; 4 – слой аморфного углерода; б) результат локального анодного окисления дорожки (слева) планарным пучком углеродных нанотрубок; проводящие дорожки выполнены из аморфного углерода; ФИП изображение; в) промежуточный шаг формирования структуры (ПЭМ изображение; нанотрубки получены в условиях низкого вакуума, что определило их дефектность); г) распределение электрического поля в пору при приложении к нанотрубке положительного потенциала 0,01 В (модель получена в среде ElCut);

2) В отличие от случая пассивных наномембран, параметры которых фиксированы и определяются возможностями используемой технологии формирования, предлагаемые активные наномембраны позволяют непрерывным образом настраивать свои функциональные параметры на целевые молекулы посредством изменения параметров электрического поля в порах. Данная

функциональность крайне важна, поскольку во многих практически важных приложениях размеры разделяемых молекул лишь незначительно отличаются друг от друга (в качестве примера отметим, что кинетический диаметр молекулы кислорода составляет 0,346 нм, а кинетический диаметр молекул основной компоненты воздуха – азота, составляет 0,364 нм; решение задачи эффективного воздуходеления имеет существенное значение для области энергетики);

3) Обеспечивается возможность изменения *in situ* эффективной геометрии пор в результате Кулоновского взаимодействия углеродной нанотрубки и управляющего электрода. Это позволяет как изменять стерическое взаимодействие поры с молекулами разделяемой среды, так и использовать эффект циклического движения нанотрубки для транспорта молекул (в том числе для организации резонансного транспорта);

4) Ахиллесова пята современной мембранной техники – загрязнение пор. В активных наномембранах обеспечивается режим самоочистки пор посредством контролируемого локального нагрева каждой поры проходящим через углеродную нанотрубку электрическим током. Это позволяет управлять десорбцией молекул и частиц посредством термической и токовой активации процесса десорбции. Кроме того, в рамках данного процесса возможно достижение быстрого расширения среды, заполняющей пору (в частности сопровождающегося фазовым переходом жидкость – газ) с механическим выталкиванием содержимого поры. Образно говоря, каждая пора активной мембраны может «чихнуть» с контролируемой интенсивностью;

5) Создание в порах контролируемого электрического поля позволяет оказывать дополнительное влияние как на транспорт, так и на саму реакционную способность находящихся в порах агентов химических реакций и обеспечивает тем самым выход на нереализуемые в обычных условиях цепочки химических превращений. Это актуально для приложения наномембраны в качестве мембранного каталитического реактора (данное направление является чрезвычайно перспективным для крупнотоннажной химии);

6) Часть НЭМС-пор активных мембран может выполнять функцию НЭМС-сенсоров, обеспечивающих анализ в реальном времени характеристик обрабатываемой многокомпонентной среды.

Указанная функциональность активных наномембран позволяет выйти на принципиально новый уровень в задачах очистки и разделения сред, выделения из сред ценных компонент сверхмалой концентрации, в задачах мембранного химического синтеза.

Отметим, что предложенный активный наноматериал имеет также приложения в области сенсорной техники (обеспечивается простой способ измерения резонансной частоты, сверхвысокая чувствительность, универсальные механизмы селективности, контролируемая регенерация сенсорной способности, интегральное исполнение; указанные особенности обуславливают высокую перспективность применения материала в устройствах типа «электронный нос»), энергонезависимой памяти (обеспечивается низкая стоимость хранения одного бита информации, высокая степень интеграции, дополнительная, резонансная, координата адресации), перестраиваемых фотонных кристаллов и др.