



**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»**

Навчальний посібник до курсу лекцій

НОВІ РЕЧОВИНИ

Частина 3

Нано- та біоматеріали і матеріали з унікальними властивостями

Богорош О.Т., Воронов С.О., Котовський В.Й.

Під загальною редакцією проф. Богороша О.Т.

Київ – 2016

УДК 539.2; 620.3
ББК 30.37

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
від 17.11.2010 р. №1/11-10614
як навчальний посібник для студентів
вищих навчальних закладів.*

Рецензенти: *В.М. Локтєв, д.т.н., проф., акад.
Національної академії наук України.
Ю.М.Коваль, д.ф.-м.н., проф.,
чл.-кор. НАН України.
О.А. Шматко, д.т.н., проф., зав. відділу
Інституту фізики металів.*

Під загальною редакцією д.т.н., проф. О.Т. Богороша

НОВІ РЕЧОВИНИ. Частина 3. Нано та біоматеріали і матеріали з унікальними властивостями: Навчальний посібник. – Київ, НТУУ «КПІ», 2015. – 403 с., іл. 174., табл. 9. Бібл.: 431 назв.

У даному навчальному посібнику розглянуті основні напрямлення сучасного використання традиційних матеріалів в умовах виробництва і розвитку наукових досліджень в фізичному матеріалознавстві.

Аналізуючи сучасні уявлення щодо структур різних матеріалів і речовин, фізико-хімічні характеристики властивостей, а також можливості прогнозування і керування властивостями в процесі їх синтезу (отримання), надані приклади їх застосування у різних галузях виробництва, у тому числі в харчовий і нафтодобувній промисловостях, медицині, захисту екології тощо.

Навчальний посібник розраховано на студентів старших курсів (спеціалістів, магістрів), аспірантів вузів, що спеціалізуються в області матеріалознавства, прогнозування і отримання в умовах реального виробництва матеріалів і речовин із заданими властивостями.

ISBN 5-11-004558-9

© О.Т.Богорош,
С.О.Воронов,
В.Й.Котовський

Б.745

Зміст

Вступ	9
1. Методи синтезу нанокристалічних порошків	27
1.1. Газофазний синтез (конденсація пари)	27
1.2. Плазмохімічний синтез	32
1.3. Осадження з колоїдних розчинів	41
1.4. Термічне розкладання і відновлення	44
1.5. Механосинтез	46
1.6. Детонаційний синтез і електровибух	53
1.7. Впорядкування нестехіометричних з'єднань як метод створення наноструктур	60
Резюме	71
Контрольні запитання до розділів 1.1.–1.7.	71
2. Отримання наноструктурних матеріалів електроосадженням і електролізом	75
2.1. Отримання наноструктур шляхом електороосадження	76
2.2. Отримання магнітних наноструктурованих матеріалів	80
2.3. Вплив морфології підкладки на форму і розміри наноструктур	85
2.4. Модифікації методу електролітного осадження для отримання наноструктур	90
2.4.1 Застосування магнітоелектроосадження	91
Резюме	101
Контрольні запитання до розділів 2.1.–2.4.	103
3. Графен	106
3.1. Дробовий ефект Хола в графені	106
3.2. Експериментальні дослідження важливих властивостей графену	107
3.3. Динаміка дефектів у графені	109
3.4. Динаміки атомів і молекул на графені	112
3.5. Синтез фулеренів, методи здобуття і використання	113
3.5.1 Кластерна структура вуглецевого газу. Шляхи утворення фулеренів	116
3.5.2. Експериментальні методи здобуття фулеренів	124
3.5.3. Термічний випар графіту	125
3.5.4. Дуговий контактний розряд	126
3.5.5. Вдосконалення дугового методу	127

3.5.6. Спалювання і піроліз з'єднань, що вміщують вуглець	135
3.4. Синтез водорозчинних похідних фулерену C_{60}	137
3.5. «Золотий фулерен»	139
Резюме	140
Контрольні запитання до розділів 3.1.–3.5.	141
4. Вуглецеві нанотрубки	145
4.1. Вуглецеві нанотрубки: їх властивості та вживання	145
4.1.1. Вуглецеві нанотрубки – квантові резистори	151
4.1.2. Вуглецеві нанотрубки для створення нейростимуляторів	153
4.1.3. Вуглецеві нанотрубки захищають від води і від вогню	155
4.1.4. Гірлянда з квантових крапок і вуглецевої нанотрубки	160
4.1.5. Гнучкі електроди з вуглецевих нанотрубок	162
4.1.6. Закон Ома для вуглецевих нанотрубок	163
4.1.7. Чому електрика в наносвіті перетворюється на оптику?	164
4.1.8. Чому дорівнює квант опору R_0 ?	165
4.1.9. Нанотрубки-малята	166
4.1.10. Друкарський транзистор з нанотрубок від NEC	167
4.1.11. Поведінка вуглецевих нанотрубок в живих клітинах	168
4.1.12. Підвищення каталітичної активності нанониток оксиду титану за допомогою наночасток платини	170
4.1.13. Польовий катод з ВНТ, вирощений на масиві із стовпчиків нанопористого кремнію	171
4.1.14. Запропонований механізм зростання вуглецевих наноштопорів	172
4.1.15. Прозорі провідні сітки з вуглецевих нанотрубок	175
4.1.16. Здобуття нанотрубок у біореакторі	178
4.1.17. Зростання багатостінних вуглецевих нанотрубок, що вміщують Cu , у присутності заліза	179
4.1.18. Механічні реле на вуглецевих нанотрубках для електроніки НАСА	180

4.1.19. Нанотрубки з нітриду бору – нові можливості для наномедицини	184
4.1.20. Папір з нанотрубок	188
4.2. Процес формування нанотрубок на Al Ni Ni /Si	189
4.2.1. Розробка технологічних методик виготовлення наноелементів на основі впорядкованих середовищ і виготовлення наноелементів	189
4.2.2. Сонячний синтез наноматеріалів	192
4.2.3. Спіралі з вуглецевих нанотрубок	194
4.2.4. Чому електрика в нанотрубках перетворюється на оптику?	196
4.2.5. Поверхні, що самоочищаються	197
4.2.6. Простежування слідів хімічних речовин у водному середовищі	199
Резюме	203
Контрольні запитання до розділів 4.1.–4.2.	204
5. Сучасні нанотехнології та їх можлива комерціалізація	209
5.1. Про наноструктури та їх кошторисну вартість	209
5.2. Наностінки з NiO	222
5.3. Наночастки, леговані рідкоземельними іонами, цікаві оптичні властивості	223
5.4. Горизонти нанотехнології та нанороботів	227
5.5. Застосування наночасток для захисту від УФ сонячного випромінювання	235
5.6. Нанотермометрія	236
5.6.1. Нанолітографічна термометрія	238
5.6.2. Термометрія на основі наноматеріалів	239
5.6.3. Термометрія з флуоресцентними матеріалами	240
5.6.4. Молекулярна термометрія/термометрія біоматеріалів	240
5.6.5. Термометрія нанорозмірних надструктур	242
5.6.6. Нові нанотермометри	243
5.7. Нанорешето: випадкове відкриття	245
5.8. П'єзоелектричні нанодроги – альтернативні джерела енергії	252
5.9. Про наномастила в трибосопрояженнях	254
5.10. Фотоелементи для сонячних батарей на кремнієвих нанодротах	261

5.11. Гумовий метал	265
5.12. Найменший в світі фотонний перемикач багатоядерних процесорів	266
5.13. Нанодріт та інженерія тепла	269
5.14. Нанотрибологія – вимір сил тертя на атомному рівні	271
5.14.1. Сила тертя на атомному рівні	275
5.15. Нанохолодильник для мікрочіпів	277
5.16. Солдатська форма, здатна заліковувати рани	278
5.17. Наноккомпозити з кераміки і полімерів	279
5.17.1. Шаруваті наноккомпозити	281
5.17.2. Полімерні наноккомпозити	282
5.18. Новий спосіб одержання композиційних матеріалів «наночастка – вуглецеве нановолокно»	283
5.19. Структура і діелектричний відгук наноккомпозитних твердих розчинів $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$	285
5.19.1. Характеристика зразків і методика експерименту	288
Контрольні запитання до розділів 5.1.–5.10.	297
Резюме	298
6. Біоматеріали	301
Вступ	301
6.1. Сучасні матеріали в стоматології	303
6.1.1. Цинк-фосфатні цементи	303
6.1.2. Фосфат-цемент	303
6.1.3. Методика замішування	303
6.1.4. Уніфас	304
6.1.5. Бактерицидні	304
6.1.6. Силікатні. Силіцин, Силіцин-2, Велацин	305
6.1.7. Силікофосфатні	305
6.1.8. Склоіономерні цементи	306
6.1.9. Композитні матеріали	308
6.1.10. Остеотропні матеріали для заміщення кісткової тканини	311
6.1.11. Політетрафторетилен (ПТФЕ)	312
6.1.12. Силікон	313
6.1.13. Колаген	318
6.1.14. Полімолочна кислота	319

6.1.15. Вікрил	321
6.1.16. Демінералізована кістка	321
6.1.17. «Диплен»	322
Контрольні запитання до розділу 6.1.	323
6.2. Імпланти	325
6.2.1. Різновиди імплантації	325
6.2.2. Штучний клапан серця	326
6.2.3. Імпланти з металів і біодеградуючих матеріалів	327
6.2.3.1. Імпланти з металів	327
6.2.3.2. Біодеградуючі імпланти	330
6.2.3.3. Види біодеградуючих імплантатів	331
Контрольні запитання до розділу 6.2.	335
6.3. Віруси в ролі біоматеріалів інфекційних агентів	337
6.3.1. Будова вірусів	339
Контрольні запитання до розділу 6.3.	341
6.4. Дендримери	341
Контрольні запитання до розділу 6.4.	353
6.5. Біокераміка	356
Контрольні запитання до розділу 6.5.	356
6.6. Вуглець-вуглецевий композиційний матеріал	358
Контрольні запитання до розділу 6.6.	359
6.7. Контактні лінзи для корекції зору	361
6.7.1. Вступ	361
6.7.2. Коротко про історію створення контактних лінз	361
6.7.3. Хімічний склад полімерних контактних лінз	361
6.7.4. Кисень і рогівка	362
6.7.5. Розвиток силікон-гідрогелевих матеріалів для контактних лінз	364
6.7.6. Властивості силікон-гідрогелів	464
6.7.7. Інтраокулярні лінзи	364
6.7.7.1. Біоматеріал і група FDA	365
6.7.7.2. Матеріали для м'яких контактних лінз	367
6.7.7.3. Киснепроникність матеріалів контактних лінз (КЛ)	370
6.7.7.4. Модуль пружності КЛ	370
6.7.7.5. Зволожувальність контактних лінз	370

6.7.7.6. Матеріали для жорстких газопроникних контактних лінз (ЖГКЛ)	374
Контрольні запитання до розділу 6.7.	376
Література	379

Вступ

Під час вивчення нанокристалічних матеріалів і методів їх отримання, виконання СРС (ДКР, реферати) слід відображувати проблему отримання тонкодисперсних порошків металів, сплавів, з'єднань і наддрібнозернистих матеріалів з них, призначених для різних областей техніки. Наприклад, в авіації застосовуються радіопоглинаючі керамічні матеріали, у матриці яких безладно розподілені тонко дисперсні металеві частки. Ниткоподібні моно кристали (вуса) і полі кристали (волокна) володіють дуже високою міцністю і тому використовуються як наповнювачі легких композиційних матеріалів аерокосмічного вживання. Суспензії металевих наночастинок (зазвичай заліза або його сплавів) розміром від 30 нм до 1–2 мкм використовуються як присадки до моторних масел для відновлення зношених деталей автомобільних та інших двигунів безпосередньо у процесі роботи. Дуже важлива сфера застосування малих частинок металів, сплавів і напівпровідників при каталізі хімічних реакцій. Так, наприклад, як хімічний розмірний ефект можна розглядати також зрушення енергії зв'язку $Cd_{5/2}$ внутрішнього рівня Pd залежно від розміру частинок паладію. Для частинок Pd розміром більше 4–5 нм енергія зв'язку $Cd_{5/2}$ –уровня рівна приблизно 335 еВ, тобто значенню, характерному для об'ємного паладію. Зменшення розміру наночастинок Pd від 4 до 1 нм супроводиться [незалежно від того, чи є матеріал підкладки провідником (вуглець) або ізолятором (SiO_2 , Al_2O_3 , цеоліти)] зростанням енергії зв'язку $Cd_{5/2}$ –уровня.

Малий розмір зерен обумовлює велику розвиненість і протяжність міжзеренних кордонів розділу, які при розмірі зерна від 100 до 10 нм містять від 10 до 50 % атомів нанокристалічного твердого тіла. Крім того, самі зерна можуть мати різні атомні дефекти – наприклад, вакансії або їх комплекси, дисклинації та дислокації, кількість і розподіл яких якісно інший, ніж у великих зернах розміром 5–10 мкм і більш. Нарешті, якщо розміри твердого тіла поодинокі, за двома або трьома напрямками співмірні з деякими характерними фізичними параметрами, що мають розмірність довжини (розмір магнітних доменів, довжина вільного пробігу електрона, дебройлевская довжина хвилі тощо), то на відповідних властивостях спостерігатимуться розмірні ефекти.

Головне питання при вивченні нанокристалічного стану – це питання про те, чи існує різка, виразна межа між станом масивної речовини і нанокристалічним станом, чи є деякий критичний розмір зерна або частки, нижче за який виявляються властивості, характерні для нанокристала, а вище – для масивної (об'ємного) речовини? Інакше кажучи, чи є з точки зору термодинамики перехід від масивної речовини до нанокристалічної фазовим переходом першого роду? Відповідь на це питання важлива для методично правильної постановки експериментальних досліджень наностану, для правильного розуміння отриманих результатів.

На перший погляд перехід до нанокристалічного стану не є фазовим переходом, оскільки розмірні ефекти на всіх властивостях виявляються поступово і поступово нарастають у міру зменшення розміру ізольованих наночасток або розміру зерен у компактних наноматеріалах. Проте всі без виключення експериментальні дослідження виконані на матеріалах із значною дисперсією розмірів часток або зерен. Тому цілком природно передбачити, що дисперсія розмірів розмиває фазовий перехід, якщо такий є.

Ізольовані наночастинки звичайно одержують випаровуванням металу, сплаву або напівпровідника при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари поблизу або на холодній поверхні. Це найпростіший спосіб отримання нанокристалічних порошків. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, випарованої в розрідженій інертній атмосфері, швидше втрачають кінетичну енергію через зіткнення з атомами газу і утворюють сегрегації (кластери).

Слід пам'ятати, що випаровування металу може походити з тигля, або ж метал поступає в зону нагріву і випаровування у вигляді дроту, у вигляді вприскуваного металевого порошку або у струмені рідини. Підведення енергії може здійснюватися безпосереднім нагрівом, пропусканням електричного струму через дріт, розрядом електродуги у плазмі, індукційним нагрівом струмами високої та надвисокої частоти, лазерним випромінюванням, електронно-променевим нагрівом. Випаровування і конденсація можуть відбуватися у вакуумі, в нерухомому інертному газі, у потоці газу, в тому числі – у струмені плазми. В той же час конденсація парогазової суміші з температурою 5000–10000 К може відбуватися при її надходженні в камеру з великими перерізом і об'ємом, заповнену холодним інертним газом. Охо-

лоджування відбуватиметься як за рахунок розширення, так і завдяки контакту із холодною інертною атмосферою. Існують установки, в яких у камеру конденсації коаксіально поступають два струмені – парогазова суміш подається уздовж осі, а по її периферії поступає кільцевий струмінь холодного інертного газу. В результаті турбулентного змішування температура пари металу знижується, збільшується пересичення, і відбувається швидка конденсація. Сприятливі умови конденсації металевої пари створюються при адіабатичному розширенні у соплі Лавалля, коли в результаті швидкого розширення створюється високий градієнт температури і відбувається майже миттєва конденсація пари.

Самостійною задачею є збирання отриманого конденсацією нанокристалічного порошку, оскільки його окремі частинки настільки малі, що знаходяться у постійному броунівському русі та залишаються зваженими у газі, не осідаючи під дією сили тяжіння. Для збору одержуваних порошків використовують спеціальні фільтри і відцентрове осадження (в деяких випадках застосовується уловлювання рідкою плівкою).

Залежно від умов випаровування металу (тиск газу, розташування і температура підкладки) його конденсація може відбуватися як в об'ємі, так і на поверхні реакційної камери. Для об'ємних конденсацій більш характерні частинки сферичної форми, тоді як частинки поверхневого конденсату мають ограновування. За однакових умов випаровування і конденсації метали з більш високою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру. Якщо тиск газу менше приблизно 15 Па, то на стінках достатньо великої реакційної камери (діаметром більше 0,25 м) осідають сферичні частинки металів із середнім діаметром $d < 30$ нм. При зростанні тиску до декількох сотень Па утворення високодисперсних металевих частинок завершується в конвективних потоках газу поблизу випарника.

У разі виконання СРС з плазмохімічного синтезу, слід пам'ятати, що одним з найпоширеніших хімічних методів отримання високодисперсних порошків нітридів, карбідів, болідів і оксидів є плазмохімічний синтез. Основними умовами отримання високодисперсних порошків цим методом є протікання реакції оддалік рівноваги і висока швидкість утворення зародків нової фази при малій швидкості їх росту. В реальних умовах плазмохімічного синтезу отримання наночастинок доцільно здійснювати за рахунок збільшення швидкості

охолюдження потоку плазми, в якому відбувається конденсація з газової фази; завдяки цьому зменшується розмір частинок, що утворюються, а також пригнічується зростання частинок шляхом їх злиття при зіткненні. При плазмохімічному синтезі використовується низькотемпературна (4000–8000 К) азотна, аміачна, вуглеводнева, аргонна плазма дугового, тліючого, високо- або надвисокочастотного розрядів; як початкову сировину застосовують елементи, їх галогеніди та інші з'єднання.

Вирішення ДКР з молекулярних кластерів (фулеренів – нова аллотропна модифікація вуглецю разом з графітом і алмазом), слід пам'ятати, що центральне місце серед фулеренів належить молекулі C_{60} , що має найвищу симетрію і, як наслідок, найбільшу стабільність. Високою стабільністю володіє також фулерен C_{70} . Він має форму замкнутого сфероїда. Фулерени можна розглядати як сферичну форму графіту, оскільки механізми міжатомного скріплення у фулерені та об'ємному графіті дуже подібні. Крім того, розчини фулеренів мають нелінійні оптичні властивості, що виявляється у різкому зниженні прозорості розчину при перевищенні деякого критичного значення інтенсивності оптичного випромінювання. Фулеренам, як молекулярним кластерам присвячені тисячі оригінальних статей, десятки оглядів і монографій, тому в ДКР треба лише згадати зв'язок із синтезом нового класу молекулярних кластерів, що мають склад M_8C_{12} , де M – атом металу.

У висновках треба показати, що в цілому плазмохімічний синтез з різними способами створення плазми – один з найперспективніших методів отримання різноманітних наноструктурних матеріалів.

Звичайний спосіб отримання наночастинок за допомогою колоїдних розчинів полягає в їх синтезі з початкових реагентів розчину і перериванні реакції у певний момент часу, після чого дисперсна система переводиться з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий. Так, наприклад, нанокристалічні порошки сульфідів одержують за допомогою реакції сірководневої кислоти H_2S або сульфиду Na_2S з водорозчинною сіллю металу.

Залежно від умов випаровування металу (тиск газу, розташування і температура підкладки) його конденсація може відбуватися як в об'ємі, так і на поверхні реакційної камери. Для об'ємних конденсацій більш характерні частинки сферичної форми, тоді як частинки поверхневого конденсату мають ограновування. За однакових умов ви-

паровування і конденсації метали з більш високою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру. Якщо тиск газу менше приблизно 15 Па, то на стінках достатньо великої реакційної камери (діаметром більше 0,25 м) осідають сферичні частинки металів із середнім діаметром $d < 30$ нм. При зростанні тиску до декількох сотень Па утворення високодисперсних металевих частинок завершується у конвективних потоках газу поблизу випарника.

Газофазний синтез дозволяє одержувати частинки розміром від 2 до декількох сотень нанометрів. Більш дрібні частинки контрольованого розміру одержують за допомогою розділення кластерів по масі у часопрольотному мас-спектрометрі. Наприклад, пари металу пропускають через осередок із гелієм під тиском 1000...1500 Па, потім виводять у високовакуумну камеру ($\sim 10^{-5}$ Па), де маса кластера встановлюється за часом прольоту певної відстані у мас-спектрометрі. Таким чином одержували кластери сурми (Sb), вісмуту (Bi) і свинцю (Pb), 650, 270 і 400 атомів, що містять, відповідно; температура газоподібного гелію (He) у разі пари Sb і Bi складала 80 К, а у разі пари Pb – 280 К [15].

Останніми роками газофазний синтез наночастинок отримав помітний розвиток завдяки використуванню різноманітних методів нагріву випаровуваної речовини.

Високодисперсні осідання срібла (Ag) і міді (Cu) на склі (SiO_2) були отримані випаровуванням металів в інертній атмосфері при тиску 0,01–0,13 Па [16]. Цим же методом були отримані кластери літію (Li_n), що містять від п'ятнадцяти і менш атомів літію [17].

Нанокристалічні порошки оксидів алюмінію (Al_2O_3), цирконію (ZrO_2), ітрію (Y_2O_3) одержували випаровуванням оксидних мішеней в атмосфері гелію [18], магнетронним розпиленням цирконію в суміші аргону і кисню [19], контрольованим окисленням нанокристалів ітрію [20]. Для отримання високодисперсних порошків нітридів перехідних металів використовували електронно-променевий нагрів мішеней із відповідних металів, випаровування проводили в атмосфері азоту або аміаку при тиску 130 Па [21].

Серед всіх методів отримання ізольованих наночастинок і нанопорошків метод осадження з колоїдних розчинів володіє найвищою селективністю і дозволяє одержувати стабілізовані нанокластери з дуже вузьким розподілом за розмірами, що вельми важливо для вико-

ристовування наночастинок як каталізаторів або у пристроях мікроелектроніки. Основна проблема методу осадження із колоїдних розчинів пов'язана з тим, як уникнути коалесценції отриманих наночастинок.

При термічному розкладанні використовують звичайно складні елементо- і металоорганічні сполуки, гідроксиди, карбоніли, форміати, нітрати, оксалати, аміди і аміди металів, які при певній температурі розпадаються з утворенням речовини, що синтезується, і виділенням газової фази. Для отримання високодисперсних металевих порошків методом термічного розкладання різних солей, наприклад, піролізом форміатів заліза, кобальту, нікелю, міді у вакуумі або в інертному газі при 470–530 К одержують дисперсні порошки металів із середнім розміром частинок 100–300 нм.

Комбінацією термічного розкладання і конденсації є надзвукове закінчення газів з камери, в якій підтримуються підвищені постійні тиск і температура, через сопло у вакуум. У цьому випадку теплова енергія молекул газу трансформується в кінетичну енергію надзвукового потоку, а газ при розширенні охолоджується і перетворюється на пересичену пару, в якій можуть утворюватися кластери, що містять від двох до мільйона атомів.

Основою механосинтезу є механічна обробка твердих сумішей, в результаті якої відбуваються подрібнення і пластична деформація речовин, прискорюється масоперенос і здійснюється перемішування компонентів суміші на атомарному рівні, активується хімічна взаємодія твердих реагентів.

В результаті механічної дії в приконттактних областях твердої речовини створюється поле напружень. Релаксація поля напружень може відбуватися шляхом виділення тепла, утворення нової поверхні, утворення різних дефектів у кристалах, збудження хімічних реакцій в твердій фазі. Переважний напрям релаксації залежить від властивостей речовини, умов навантаження (потужність підведеної енергії, співвідношення між тиском і зсувом), розмірів і форми частинок. У міру збільшення потужності механічного імпульсу і часу дії відбувається поступовий перехід від релаксації шляхом виділення тепла до релаксації, пов'язаної з руйнуванням, диспергуванням і пластичною деформацією матеріалу та появою аморфних структур різної природи.

При механічному стиранні порошків деформація спочатку локалізується у смугах зсуву, що містять велике число дислокації з висо-

кою густиною. Досягши певного рівня напружень ці дислокації анігілюють і рекомбінують з малокутовими межами, що розділяють окремі зерна; на цьому етапі стирання вже утворюються зерна діаметром 20...30 нм та їх кількість росте у міру стирання. На наступному етапі стирання орієнтація окремих кристалітів одне відносно одного стає випадковою внаслідок ковзання меж зерен. Така поведінка при стиранні типова для ОЦК металів і інтерметалідів.

Для помелу і механохімічного синтезу застосовують планетарні, кульові та вібраційні млини, середній розмір одержуваних порошків може складати від 200 до 5–10 нм.

Існує ще один вид механічної дії – ударна хвиля. За допомогою ударно-хвильової обробки сумішей графіту з металами при тиску в ударній хвилі до декількох десятків ГПа одержують нанокристалічні алмазні порошки з середнім розміром частинок 4 нм. Більш технологічно отримання алмазних порошків шляхом вибуху органічних речовин із високим вмістом вуглецю і відносно низьким вмістом кисню. Детонація вибухових речовин, тобто енергія вибуху, достатньо широко використовується для здійснення фазових переходів у речовинах і детонаційного синтезу. Детонаційний синтез, як швидко протікаючий процес, дозволяє одержувати тонкодисперсні порошки в динамічних умовах, коли важливу роль набувають кінетичні процеси.

Інший детонаційний спосіб синтезу різних морфологічних форм вуглецю і нанопорошків оксидів Al, Mg, Ti, Zr, Zn. Шар початкової речовини (високопористе металеве середовище, хімічне з'єднання, сіль або гель гідрооксиду металу) піддається ударно-хвильовій дії від контактного заряду вибухової речовини. В ударній хвилі відбувається стиснення і підігрів високопористого металу або ж протікають реакції розкладання початкового з'єднання до оксиду з подальшою стабілізацією оксидних фаз. Після виходу ударної хвилі на вільну поверхню початкової речовини матеріал розлітається в газову атмосферу вибухової камери.

У разі виконання ДКР із синтезу нанотрубок слід зазначити: якщо як початкова речовина використовуються метали, то застосовується активне кисневмісне середовище (наприклад, $O_2 + N_2$). У цьому випадку на стадії розльоту відбувається горіння металу із утворенням ультрадисперсного оксиду. При використанні вуглецевмісної атмосфери CO_2 вдається синтезувати нанотрубки і сферичні частинки вуглецю, а також ниткоподібні кристали MgO.

З огляду на те, що нанокристалічні керамічні матеріали інтенсивно досліджуються останнім часом у зв'язку із необхідністю створення твердих і одночасно некрихких, стійких до розтріскування матеріалів. У цьому відношенні перспективні нестехіометричні карбіди перехідних металів IV і V груп, поступливі по твердості тільки алмазу та кубічному нітриду бору. В той же час монокарбіди перехідних металів MC_v входять до групи сильно нестехіометричних з'єднань.

У неврегульованому стані монокарбіди MC_v мають кубічну структуру B1 і можуть містити до 50 % структурних вакансій в неметалічній підгратці. При температурі нижче 1300 К структура B1 стає нестійкою і в нестехіометричних карбідах відбуваються фазові переходи безладдя-порядок, що приводять до утворення впорядкованих фаз із складними надструктурами.

У висновках слід відмітити, що можна вважати перетворення безладдя-порядок, які відбуваються із зміною об'єму, можуть застосовуватися для формування наноструктурного стану інших матеріалів, у тому числі сильно нестехіометричних з'єднань.

Нанотехнології відкривають нові шляхи отримання нових матеріалів на основі вже існуючих. Наприклад, відомі матеріали змінюють свою звичайну структуру на наноструктуру, за допомогою сучасних і майбутніх технологій, перетворюються у матеріали з іншими властивостями. Чім менше структура зерен, тим більше позитивних ефектів знаходять матеріалознавці під час досліджень і розробки нових технологій, пов'язаних з отриманням напівпровідників, каталізаторів, комплексонів тощо. Наприклад, гранули (зерна) міді розміром до 6 нм мають в 5 разів вище твердість, ніж звичайна мідь; напівпровідник селенід кадмію (CdS) – може прийняти будь-яке забарвлення спектру залежно від керованих за розмірами його гранул.

З'явилося нове уявлення про молекулярні технології, очікуються подальші великі «прориви» в технології матеріалів, що дозволяють у майбутньому створювати їх «по-атомно» – атом за атомом. Особливо це важливо для медицини і багатьох галузей виробництва. Всі ці зміни сприяють появленню нових суміжних галузей виробництва, нових економічних стратегій розвитку держав, де створюються нові матеріали, конкурентноздатні на світовому ринку. Відомо, що зараз 1 грам фулеренів коштує 100 доларів США, внаслідок рідкості і специфічності його виробництва.

В той же час 1 грам нанотрубок коштує декілька сот доларів США. З цих нанотрубок, що мають понад розвинуту поверхню ($500 \text{ м}^2/\text{г}$), міцність і надпровідність, мріють зробити «космічний ліфт», де головним компонентом усієї конструкції може бути надміцний кабель з нанотрубок довжиною в 100 тисяч кілометрів.

Недавно було відкрито явище «гігантського» магнітоопору в різних твердо-тілних середовищах. На їх основі очікується створення «довільно (random) розподіленої пам'яті» на жорстких дисках із густиною запису порядку 10^{11} – 10^{12} біт/мм², що значно змінить вигляд багатьох видів електронної продукції на світовому ринку. І той, хто першим захопить відповідну нішу на світовому ринку, той миттєво підніме свою економіку.

На сьогодні ця сфера знання розвивається подібно вибуху. Наприклад, британські учені в Манчестерському університеті разом із німецькими ученими з інституту Макса Планка створили нову стабільну наноструктуру – *вуглецеву плівку товщиною в один атом*, які розташовані в конфігураціях, що нагадують бджолині щільники. Новому матеріалу дали назву «грейфін». Наближеним часом грейфін може замінити кременеві мікрочіпи. Тобто, новий матеріал відкриває глобальні перспективи у комп'ютерної техніки і медицині.

Тому наша задача доповнити Ваші знання з матеріалознавства, що найбільш цікавить сучасних вчених і виробників різних галузей економіки у всьому світі.

В розділі 1 розглянуто комплекси і комплексонати металів, що на рівні мікро- і наночасток використовують у різних галузях народного господарства: для відмивки та інгібування солей, відкладень теплообмінних поверхонь, парових казанів, турбін, теплообмінників, нафтогазового устаткування і свердловин тощо, до використання в сільському господарстві для розвитку рослин і тварин, як мікродобрив і біметалів (або живих металів), а також у харчовій промисловості і медицині.

Проблема отримання тонкодисперсних порошків металів, сплавів, з'єднань і наддрібнозернистих матеріалів з них, призначених для різних областей техніки, давно обговорюється в літературі. В останнє десятиріччя інтерес до цієї теми істотно зріс, оскільки виявилось (в першу чергу, на металах), що зменшення розміру кристалітів нижче за деяку порогову величину може приводити до значної зміни властивостей [1–15].

Такі ефекти з'являються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, і найбільш виразно спостерігаються, коли розмір зерен менше 10 нм. Вивчення властивостей наддрібнозернистих матеріалів вимагає обліку не тільки їх складу і структури, але і дисперсності. Полікристалічні наддрібнозернисті матеріали з середнім розміром зерен від 100–150 до 40 нм називають звичайно надмікрокристалічними, а з середнім розміром зерен менше 40 нм – нанокристалічними.

Відмінність властивостей малих частинок від властивостей масивного матеріалу відома вже достатньо давно і використовується в різних областях техніки. Прикладами можуть служити різноманітні аерозолі, фарбувальні пігменти, отримання кольорових стекел завдяки фарбуванню їх колоїдними частинками металів тощо.

Малі частинки і нанорозмірні елементи використовуються для виробництва різних авіаційних матеріалів. Наприклад, в авіації застосовуються радіо поглинаючі керамічні матеріали, у матриці яких безладно розподілені тонко дисперсні металеві частинки.

Ниткоподібні монокристали (вуса) і полікристали (волокна) володіють дуже високою міцністю – наприклад, вуса графіту мають міцність приблизно 24,5 ГПа – це в 10 разів вище, ніж міцність сталевого дроту. Завдяки цьому вони використовуються як наповнювачі – легкі композиційні матеріали аерокосмічного застосування.

Суспензії металевих наночастинок (звичайно заліза або його сплавів) розміром від 30 нм до 1–2 мкм використовуються як присадки до моторних масел для відновлення зношених деталей автомобільних та інших двигунів безпосередньо у процесі роботи.

Дуже важлива і широка область давнього та успішного застосування малих частинок металів, сплавів і напівпровідників – каталіз хімічних реакцій. Гетерогенний каталіз за допомогою високоефективних каталізаторів із тонкодисперсних порошків кераміки із зернами нанометрового розміру – самостійний і дуже обширний розділ фізичної хімії. Різноманітним питанням каталізу присвячені сотні книг і оглядів, десятки тисяч статей. Глибоке обговорення проблем каталізу на малих частинках як за змістом, так і за об'ємом виходить за рамки каталітичної активності малих часток та пояснюють електронним і геометричним ефектами, хоча такий розподіл дуже умовний, оскільки обидва ефекти мають одне джерело – малий розмір частки. Число атомів в ізольованій металевій частці мало, тому відстань між енерге-

тичними рівнями $\delta \sim E_F / N$ (E_F – енергія Фермі, N – число атомів у частці) невелика порівняно з тепловою енергією $k_B T$. У межі, коли $\delta > k_B T$, рівні виявляються дискретними і частка втрачає металеві властивості. Каталітична активність малих металевих частинок починає проявлятися, коли значення δ близько до $k_B T$. Це дозволяє оцінити розмір частки, при якій проявляються каталітичні властивості. Для металів енергія Фермі E_F становить близько 10 еВ, при кімнатній температурі приблизно 300 °К величина $\delta \approx E_F / N = 0,025$ еВ, тому $N \approx 400$; частинка з 400 атомів має діаметр приблизно 2 нм. Дійсно, більшість даних підтверджують, що фізичні та каталітичні властивості починають помітно змінюватися при досягненні частинками розміру 2–8 нм. Крім описаного первинного електронного ефекту існує вторинний електронний ефект. Він обумовлений тим, що в малих частинках велика частка атомів, що знаходяться на поверхні мають іншу електронну конфігурацію у порівнянні з атомами, розташованих у середині частинки. Вторинний електронний ефект, що має геометричне джерело, також призводить до зміни каталітичних властивостей.

Геометричний ефект каталізу пов'язаний із співвідношенням числа атомів, розташованих на поверхні (на гранях), на ребрах і вершинах малої частки і мають різну координацію. Якщо найбільш каталітично активні атоми в малій координації, тоді каталітична активність зростає зі зменшенням розміру частинок. В іншому випадку, якщо каталітично активні атоми, розташовані на гранях і мають більш високу координацію у порівнянні з атомами вершин і ребер, то підвищення швидкості каталізу реакції забезпечуватимуть більші частки.

Певну роль у каталізі грає носій, тому що атоми каталізатора, що безпосередньо контактують із носієм, можуть змінювати свою електронну структуру внаслідок утворення зв'язків із носієм. Очевидно, чим більше число атомів, що знаходяться в контакті з носієм, тим більше вплив останнього на каталітичну активність. З цього ясно, що вплив носія порівняно малий для великих часток, але збільшується і стає досить помітним у міру зменшення розміру часток.

Використання в якості каталізаторів металевих сплавів [наприклад, сплавів каталітично інертних металів I групи (Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Fr) з металами VIII групи (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)] пов'язано із тим, що розбавлення металу – каталізатора у сплаві, як і зменшення розміру часток, призводить до зростання каталітичної активності. У першому наближенні подобу ефектів зменшення розміру

часток і сплави обумовлено тим, що валентні електрони кожного металу в таких сплавах зберігають свою приналежність і в результаті каталітично інертний метал (наприклад, мідь Cu) є розчинником для частинок каталітично активного металу.

Зазвичай наночастинки виявляють каталітичну активність у дуже вузькому діапазоні розмірів. Наприклад, родієві (Rh) каталізатори, одержувані розкладанням кластерів $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, закріплених на поверхні дисперсного кремнезему, каталізують реакцію гідрування бензолу тільки при розмірі частинок 1,5–1,8 нм, тобто фактично по відношенню до цієї реакції каталітично активні лише частинки Rh_{12} .

Висока селективність каталітичної активності характерна і для наночастинок таких поширених каталізаторів як паладій (Pd) і платина (Pt). Так, дослідження гідрогенізації етилену при температурі 520 К і тиску водню 1 атм з використанням в якості каталізатора платини Pt, обложеної на SiO_2 або Al_2O_3 , виявили виразний максимум швидкості реакції, відповідний розміру наночастинок платини близько 0,6 нм. Настільки висока чутливість каталітичної активності до розміру малих часток підкреслює важливість розвитку селективних методів отримання наночастинок з точністю до 1–2 атомів. Дуже вузький розподіл наночастинок за розмірами потрібно не тільки для каталізу, але і для мікроелектроніки.

Новою областю каталізу на малих частинках є фотокаталіз із використанням напівпровідникових частинок і наноструктурних напівпровідникових плівок, перспективний, наприклад, для фотохімічної очищення стічних вод від різних органічних забруднювачів шляхом їх фотокаталітичного окислення і мінералізації.

Детальний аналіз впливу розмірів малих часток металів і сплавів, обложених на носій, можна знайти в огляді [16], а також в оглядах [17,18], присвячених каталізу з використанням металевих сплавів і паладію.

Каталіз на малих металевих частинках можна розглядати як прояв хімічного розмірного ефекту. Так, в реакції гідрування бензолу, з використанням в якості каталізатора отриманих розкладанням металоорганічних комплексів наночастинок нікелю (Ni) або паладію (Pd) на підкладці SiO_2 , із зменшенням розміру металевих частинок спостерігається збільшення питомої каталітичної активності, тобто активності, віднесеної до одного поверхневого атому металу. При температурі 373 К і тиску бензолу C_6H_6 і водню H_2 6700 і 46700 Па відповідно,

різке зростання в 3–4 рази питомої каталітичної активності наночастинок Ni в цій реакції відбувається, коли розмір частинок стає менше 1 нм, і дисперсність (відношення числа поверхневих атомів до загального числа атомів у частці) прагне до одиниці; при каталізі на наночастиках Pd з дисперсністю близькою до одиниці, аналогічний ефект в цій реакції спостерігається при 300 К. Дуже різке зростання питомої каталітичної активності наночастинок Ni з дисперсністю близькою до одиниці відзначений в реакції гідрогенлізу етану C_2H_6 при температурі 473 К і тиску C_2H_6 і H_2 , рівному 6700 і 26700 Па.

Різка зміна швидкості реакції гідрогенізації циклопентану і метилциклопентана, віднесеної до одного поверхневого атому металу-каталізатора, спостерігається при використанні наночастинок Pt, Ir, Pd, Rh, нанесених на скло, SiO_2 або Al_2O_3 , коли частка поверхневих атомів у частці металу-каталізатора наближається до одиниці [16].

Як хімічний розмірний ефект можна розглядати також зсув енергії зв'язку $3d5/2$ внутрішнього рівня Pd залежно від розміру часток паладію [16,18]. Для частинок Pd розміром більше 4–5 нм енергія зв'язку $3d5/2$ -рівня дорівнює приблизно 335 еВ, тобто значенням, характерному для об'ємного паладію. Зменшення розміру наночастинок Pd від 4 до 1 нм супроводжується [незалежно від того, чи є матеріал підкладки провідником (вуглець) або ізолятором (SiO_2 , Al_2O_3 , цеоліти)] зростанням енергії зв'язку $3d5/2$ -уровня. Найбільш вірогідною причиною позитивного зрушення є розмірна залежність електронної структури паладію, а саме – зменшення числа валентних d – електронів. Аналогічний зсув енергії зв'язку $4f7/2$ -внутреннього рівня спостерігається на наночастинках платини [16].

Проявом хімічного розмірного ефекту є також підвищення хімічної активності, що спостерігається в тонкоплівкових гетероструктурах. Наприклад, у двошарових оксидних гетероструктурах MgO/Nb_2O_5 реакції типу $MgO + Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6$ мимовільно протікають при температурі на 800–1000 °К нижче, ніж та ж реакція між звичайними грубозернистими оксидами.

Наночастки і нанопири широко застосовуються у виробництві сучасних мікроелектронних пристроїв. Прикладом можуть служити шарувато – неоднорідні наноструктури – зверхрешітки, в яких чергуються тверді надтонкі шари (товщиною від кількох до ста параметрів кристалічної решітки або 1–50 нм) двох різних речовин – наприклад, оксидів. Така структура являє собою кристал, в якому поряд із зви-

чайною ґратами з періодично розташованих атомів, існує надґратка з повторюваних шарів різного складу. Завдяки тому, що товщина наночарів порівнянна із дебройлівською довжиною хвилі електрона, в зверхрешітках на електронних властивостях реалізується квантовий розмірний ефект. Використання ефекту розмірного квантування в таких наноструктурах дозволяє створювати електронні пристрої з підвищеними швидкодією і інформаційною ємністю.

Найпростішим електронним пристроєм такого типу є, наприклад, двобар'єрний діод AlAs/GaAs/AlAs, що складається з шару арсеніду галію товщиною 4...6 нм, розташованого між двома шарами арсеніду алюмінію AlAs товщиною 1,5–2,5 нм. У рентгенівській та ультрафіолетовій оптиці застосовуються спеціальні дзеркала з багатошаровими покриттями з чергуванням тонких шарів елементів із великою і малою щільністю – наприклад, вольфраму і вуглецю або молібдену і вуглецю; кожна пара шарів має товщину близько 1 нм, причому шари повинні бути гладкими на атомарному рівні. Іншими оптичними пристроями з нанорозмірними елементами, призначеними для використання в рентгенівській мікроскопії, є зонні пластинки Френеля з найменшою шириною зони близько 100 нм і дифракційні решітки з періодом менше 100 нм.

У техніці немає іншої деталі, що працює в таких складних і відповідальних умовах, як лопатки газових турбін турбореактивних двигунів. Для переходу до нового покоління газотурбінних двигунів необхідні конструкційні матеріали, що мають на 20 % вищу міцність і твердість, на 50 % вищу в'язкість руйнування і вдвічі більшу зносостійкість. Натурні випробування показали, що використання в газових турбінах нанокристалічних жароміцних сплавів забезпечує щонайменше половину необхідного підвищення властивостей. Керамічні наноматеріали широко використовуються для виготовлення деталей, що працюють в умовах підвищених температур, неоднорідних термічних навантажень і агресивних середовищ.

Зверхпластичність керамічних наноматеріалів дозволяє отримувати з них вироби складної конфігурації з високою точністю розмірів які застосовуються в аерокосмічній техніці. Нанокераміка на основі гідроксилапатиту, завдяки своїй біосумісності та високої міцності, використовується в ортопедії для виготовлення штучних суглобів і в стоматології. Нанокристалічні феромагнітні сплави систем Fe–Cu–M–Si–B [M – перехідний метал IV–VI груп (IV група – Si, Ti,

Ge, Zr, Sn, Hf, Pb; V група – P, V, As, Nb, Sb, Ta, Bi; VI група – S, Cr, Se, Mo, W, Po)] знаходять застосування як чудові трансформаторні магнітом'які матеріали з дуже низькою коерцитивної силою і високою магнітною проникністю.

Малий розмір зерен обумовлює велику розвиненість і протяжність межзеренних кордонів розділу, які при розмірі зерна від 100 до 10 нм містять від 10 до 50 % атомів нанокристалічного твердого тіла. Крім того, самі зерна можуть мати різні атомні дефекти – наприклад, вакансії або їх комплекси, дисклінацій і дислокації, кількість і розподіл яких якісно інша, ніж у великих зернах розміром 5–10 мкм і більше. Нарешті, якщо розміри твердого тіла по одному, двом або трьом напрямкам сумірні з деякими характерними фізичними параметрами, що мають розмірність довжини (розмір магнітних доменів, довжина вільного пробігу електрона, дебройлівська довжина хвилі і т.д.), то на відповідних властивостях будуть спостерігатися розмірні ефекти. Таким чином, в самому широкому сенсі слова під розмірними ефектами слід розуміти комплекс явищ, пов'язаних із зміною властивостей речовини внаслідок власне зміни розміру часток і одночасного зростання частки поверхневого вкладу в загальні властивості системи. Завдяки зазначеним особливостям будови, нанокристалічні матеріали за властивостями істотно відрізняються від звичайних полікристалів. З цієї причини в даний час зменшення розміру зерен розглядається як ефективний метод зміни властивостей твердого тіла. Дійсно, є відомості про вплив наностану на магнітні властивості феромагнетиків (температуру Кюрі, коерцитивної сили, намагніченість насичення) і магнітну сприйнятливість слабких пара-і діамagnetиків, про появу ефектів пам'яті на пружних властивостях металів і істотній зміні їх теплоємності та твердості, про зміну оптичних і люмінесцентних характеристик напівпровідників, про появу пластичності боридних, карбідних, нітридних і оксидних матеріалів, які в звичайному грубозернистому стані є досить крихкими.

Поєднання в нанокристалічних матеріалах високої твердості з пластичністю зазвичай пояснюють труднощами в активації джерел дислокації з-за малих розмірів кристалітів, з одного боку, і наявністю зерномежевої дифузійної повзучості, з іншого боку [13].

Наноматеріали відрізняються виключно високою дифузійної рухливістю атомів, яка на 5–6 порядків перевершує таку в звичайних полікристалах, проте механізми дифузійних процесів у нанокристаліч-

них речовинах зрозумілі далеко не повністю, і в літературі з цього приводу є протилежні пояснення. До цих пір залишається дискусійним питання про мікроструктуру нанокристалів, тобто про будову кордонів розділу і їх атомної щільності, про вплив нанопор та інших вільних обсягів на властивості нанокристалів.

Зазвичай, коли мова йде про нерівноважний метастабільний стан, передбачається, що у відповідність йому можна поставити деякий реально існуючий рівноважний стан – наприклад, метастабільному склоподібному (аморфному) стану відповідає рівноважний рідкий стан (розплав). Особливість нанокристалічного стану, в порівнянні з іншими відомими нерівноважними метастабільними станами речовини, полягає у відсутності відповідного йому за структурою, і розвиненістю кордонів рівноважного стану.

Нанокристалічні матеріали являють собою особливий стан конденсованої речовини – макроскопічні ансамблі ультрамалих частинок з розмірами до кількох нанометрів.

Незвичайні властивості цих матеріалів обумовлені як особливостями окремих частинок (кристалітів), так і їх колективною поведінкою, залежних від характеру взаємодії між наночастинками.

Головне питання при вивченні нанокристалічного стану – це питання про те, чи існує різка, виразна межа між станом масивної речовини і нанокристалічним станом, чи є деякий критичний розмір зерна або частинки, нижче якого проявляються властивості, характерні для нанокристалу, а вище – для масивного (об'ємного) відповідної речовини? Інакше кажучи, чи є з точки зору термодинаміки перехід від масивної речовини до нанокристалічної фазовим переходом першого роду? Відповідь на це питання є важливою для методично правильної постановки експериментальних досліджень наностану, для правильного розуміння отриманих результатів.

На перший погляд перехід до нанокристалічних станів не є фазовим переходом, оскільки розмірні ефекти на всіх властивостях проявляються поступово і поступово нарастають у міру зменшення розміру ізольованих наночастинок або розміру зерен у компактних наноматеріалах. Проте всі без винятку експериментальні дослідження виконані на матеріалах зі значною дисперсією розмірів частинок або зерен, і цілком природно припустити, що дисперсія розмірів розмиває фазовий перехід, якщо такий є. Доказовим міг би бути експеримент із виявлення розмірного ефекту, проведений на серії матеріалів однако-

вого хімічного, але різного гранулометричного складу, причому кожен з цих матеріалів повинен складатися з частинок або зерен тільки одного розміру. Лише в такому експерименті можна повністю виключити вплив дисперсії розміру часток і визначити, чи є розмірна залежність тієї чи іншої властивості безперервною та гладкою або ж вона має скачки, злами й інші особливості. На жаль, поки реально такий експеримент здійснити неможливо.

У механіці суцільних середовищ успішно розвивається розгляд нанокристалічного твердого тіла як ансамблю взаємодіючих зернограничних дефектів. Цей підхід найбільш корисний при вивченні компактних наноматеріалів. Наприклад, для аналізу симетричних властивостей полікристалів при зміні характерних масштабів структурної гетерогенності, т.ч. розмірів зерен, в [19] використовується теорія калібрувальних полів [20, 21], розвинена для опису структурних і фізичних властивостей матеріалів з дефектами. Згідно [19], при зменшенні розмірів зерен спостерігається топологічний перехід від відокремлених хвиль орієнтованих зсувів нестійкості, характерних для звичайного полікристалічного стану, до просторово-періодичних структур дефектів, формування яких безпосередньо обумовлює перехід у нанокристалічний стан. Такий топологічний перехід в ансамблі зернограничних дефектів супроводжується різкою зміною характеристик зв'язності та показників скейлінга.

Основна мета розділу – обговорення ефектів нанокристалічного стану, спостережуваних на властивостях металів і сполук. Структура і дисперсність (розподіл зерен за розмірами), а, отже, і властивості наноматеріалів залежать від способу їх отримання, тому в першій і другій частинах коротко розглянуті основні методи отримання нанокристалічних порошків і компактних нанокристалічних матеріалів. Зауважимо, що істотний прогрес у вивченні нанокристалічного стану твердого тіла був досягнутий після 1985 саме завдяки удосконаленню відомих і створення нових методів отримання як дисперсних, так і компактних нанокристалічних матеріалів.

Одна з частин лекції присвячена особливостям фізичних властивостей ізольованих наночастинок (нанокластерів) і нанопорошків, обумовлених малим розміром наночастинок. Методи їх отримання розвинені досить добре і відомі більше п'ятдесяти років, тому за властивостями ізольованих наночастинок (в основному, металевих) накопичений дуже великий і досить надійний експериментальний ма-

теріал, створена непогана теоретична база для розуміння їх будови і властивостей. Зазначимо, що частки нанопорошків займають проміжне положення між нанокластерами та об'ємними твердими речовинами.

Найбільш свіжими за фактичним змістом є четверта і п'ята глави, в яких аналізуються структура та властивості компактних наноматеріалів. Майже всі описані в них результати отримані після 1988 року. Переважна більшість досліджень компактних нанокристалічних матеріалів так чи інакше зосереджена навколо декількох проблем. Однією з них є проблема мікроструктури компактних наноматеріалів і її стабільності, стану міжзеренних кордонів та їх релаксації; безпосереднє вивчення мікроструктури проводиться різними електронно-мікроскопічними, дифракційними і спектроскопічними методами. До цих досліджень досить близькі роботи з вивчення структури компактних наноматеріалів непрямыми методами (вивчення фононних спектрів, калориметрія, дослідження температурних залежностей мікротвердості модулів пружності, електрокінетичних властивостей). Очікується, що компактні наноматеріали знайдуть найбільше застосування як конструкційні та функціональні матеріали нових технологій і як магнітні матеріали, тому далі особливу увагу приділено механічним і магнітним властивостям компактних наноматеріалів.

Послідовне обговорення структури і властивостей ізольованих наночастинок і компактних наноматеріалів повинно скласти єдине уявлення про сучасний стан досліджень цього особливого стану речовини, виявити між ізольованими наночастинами і компактними наноматеріалами загальне і особливе.

У розділі поряд з літературними даними узагальнено результати експериментальних і теоретичних досліджень нанокристалічних матеріалів, виконаних українсько-російськими вченими в рамках програми «Нанофізика та наноелектроніка», підтриманих Міністерством освіти і науки України у 1999–2013 роки, а також будуть поповнюватися постійно під час продовження програми в послідовні роки з урахуванням світового досвіду в цій сфері.

1. МЕТОДИ СИНТЕЗУ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ

1.1. Газофазний синтез (конденсація пари)

Ізольовані наночастинки звичайно одержують випаровуванням металу, сплаву або напівпровідника при контрольованій температурі в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари поблизу або на холодній поверхні. Це найпростіший спосіб отримання нанокристалічних порошків. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, випарюваної в розрідженій інертній атмосфері, швидше втрачають кінетичну енергію через зіткнення з атомами газу і утворюють сегрегації (кластери).

Перші роботи в цьому напрямі були виконані в 1912 році [1,2]. Вивчення випаровування Zn, Cd, Se і As у вакуумі, а також у водні, азоті та вуглекислому газі показало, що розмір одержуваних частинок залежить від тиску і атомної ваги газу. Автори [3] випаровували золото з нагрітої вольфрамової нитки і при тиску азоту 0,3 мм рт.ст. (40 Па) отримали в конденсації сферичні частинки діаметром від 1,5 до 10 нм. Вони знайшли, що розмір частинок залежить від тиску газу і, у меншій мірі, від швидкості випаровування. Конденсація пари алюмінію у водні (в H_2), He і Ar при різному тиску газів дозволила отримати частинки розміром від 100 до 20 нм [4]. Пізніше методом сумісної конденсації пари металів в аргоні (Ar) і гелії (He) вдалося отримати високодисперсні сплави Au–Cu і Fe–Cu, утворені сферичними частинками діаметром 16...50 нм [5, 6]. Варіантом конденсації пари металу в газовій атмосфері є запропонований ще в XIX столітті метод диспергування металу за допомогою електричної дуги в рідині та подальшій конденсації металевої пари в парах рідини [7]; пізніше цей метод був вдосконалений авторами [8–10]. Перший великий огляд [11], присвячений детальному обговоренню методу конденсації і утворенню високодисперсних частинок металів шляхом конденсації металевої пари, з'явився в 1969 році. Деякі теоретичні особливості конденсації у перенасиченій парі, яка протікає через створення і зростання зародків (кластерів), розглянуто в огляді [12], а також в розділі 2.

Одержувані випаровуванням і конденсацією нанокристалічні частинки розміром до 20 нм мають сферичну форму, а більш крупні

частинки можуть бути огранованими. Розподіл нанокристалів за розмірами є логарифмічно нормальним і описується функцією

$$F(d) = [(2\pi)^{0.5} \ln \sigma_g]^{-1} \exp[-(\ln d - \ln d_g)^2 / 2 \ln^2 \sigma_g], \quad (1.1)$$

де d – діаметр частинки; d_g – середній геометричний діаметр; σ_g – дисперсія;

$$\ln \sigma_g = \{\Sigma[n_i(\ln d_i - \ln d_g)^2] / \Sigma n_i\}^{0.5}.$$

Аналіз показує, що більшість розподілів наночастинок металів, отриманих методом випаровування і конденсації, описується формулою (1.1) із значеннями $\sigma_g = 1,4 \pm 0,2$.

В ізольованих нанокристалах немає дислокації, але можуть виникати дисклінації, енергетично більш вигідні в дуже малих кристалах [13].

Установки, що використовують принцип випаровування-конденсації, розрізняються способом введення випаровуваного матеріалу; способом підведення енергії для випаровування; робочим середовищем; організацією процесу конденсації; системою збору отриманого порошку.

Випаровування металу може походити з тигля, або ж метал поступає в зону нагріву і випаровування у вигляді дроту, у вигляді вприскуваного металевого порошку або в струмені рідини. Підведення енергії може здійснюватися безпосереднім нагрівом, пропусканням електричного струму через дріт, розрядом електродуги в плазмі, індукційним нагрівом струмами високої та надвисокої частоти, лазерним випромінюванням, електронно-променевим нагрівом. Випаровування і конденсація можуть відбуватися у вакуумі, в нерухомому інертному газі, в потоці газу, у тому числі в струмені плазми.

Конденсація парогазової суміші з температурою 5000–10000 К може відбуватися при її надходженні в камеру з великими перерізом і об'ємом, заповнену холодним інертним газом, охолодження відбуватиметься як за рахунок розширення, так і завдяки контакту з холодною інертною атмосферою. Існують установки, в яких у камеру конденсації коаксіально поступають два струмені – парогазова суміш подається уздовж осі, а по її периферії поступає кільцевий струмінь холодного інертного газу.

В результаті турбулентного змішування температура пари металу знижується, збільшується пересичення, і відбувається швидка кон-

денсація. Сприятливі умови конденсації металевої пари створюються при адіабатичному розширенні в соплі Лавалю, коли в результаті швидкого розширення створюється високий градієнт температури і відбувається майже миттєва конденсація пари.

Самостійною задачею є збирання отриманого конденсацією нанокристалічного порошку, оскільки його окремі частинки настільки малі, що знаходяться в постійному броунівському русі та залишаються зваженими в газі, не осідаючи під дією сили тяжкості. Для збору одержуваних порошків використовують спеціальні фільтри і відцентрове осадження (в деяких випадках застосовується уловлювання рідкою плівкою).

Основними закономірностями утворення нанокристалічних частинок методом випаровування і конденсації є наступні [11, 14]:

1. Утворення наночастинок відбувається при охолоджування пари в зоні конденсації, яка тим більше, чим менше тиск газу; внутрішня межа зони конденсації знаходиться поблизу випарника, а її зовнішня межа у міру зменшення тиску газу може вийти за межі реакційної судини; при тиску, рівному декільком сотням Па, зовнішня межа зони конденсації знаходиться усередині реакційної камери діаметром, не меншим 0,1 м, і в процесі конденсації істотну роль грають конвективні потоки газу.

2. При збільшенні тиску газу до декількох сотень Па середній розмір частинок спочатку швидко збільшується, а потім поволі наближається до граничного значення в області тиску більше 2500 Па.

3. При однаковому тиску газу перехід від гелію до ксенону (He, Ne, Ar, Kr, Xe), тобто від менш щільного інертного газу до більш щільного, супроводиться зростанням розміру частинок у декілька разів.

Залежно від умов випаровування металу (тиск газу, розташування і температура підкладки) його конденсація може відбуватися як в об'ємі, так і на поверхні реакційної камери. Для об'ємних конденсацій більш характерні частинки сферичної форми, тоді як частинки поверхневого конденсату мають ограновування. За однакових умов випаровування і конденсації метали з більш високою температурою плавлення утворюють частинки меншого розміру. Якщо тиск газу менше приблизно 15 Па, то на стінках достатньо великої реакційної камери (діаметром більше 0,25 м) осідають сферичні частинки металів із середнім діаметром $d < 30$ нм. При зростанні тиску до декількох сотень

Па утворення високодисперсних металевих частинок завершується в конвективних потоках газу поблизу випарника.

Газофазний синтез дозволяє одержувати частинки розміром від 2 до декількох сотень нанометрів. Більш дрібні частинки контролюваного розміру одержують за допомогою розділення кластерів по масі у часопрольотному мас-спектрометрі. Наприклад, пари металу пропускають через осередок з гелієм під тиском біля 1000...1500 Па, потім виводять у високовакуумну камеру ($\sim 10^{-5}$ Па), де маса кластера встановлюється за часом прольоту певної відстані в мас-спектрометрі. Таким чином одержували кластери сурми (Sb), вісмуту (Bi) і свинцю (Pb), 650, 270 і 400 атомів, що містять, відповідно; температура газоподібного гелію (He) у разі пари Sb і Bi складала 80 К, а у разі пари Pb – 280 К [15].

Останніми роками газофазний синтез наночастинок отримав помітний розвиток завдяки використуванню різноманітних методів нагріву випаровуваної речовини.

Високодисперсні осідання срібла (Ag) і міді (Cu) на склі (SiO_2) були отримані випаровуванням металів в інертній атмосфері при тиску 0,01–0,13 Па [16]. Цим же методом були отримані кластери літію (Li_n), що містять від п'ятнадцяти і менш атомів літію [17].

Нанокристалічні порошки оксидів алюмінію (Al_2O_3), цирконію (ZrO_2), ітрію (Y_2O_3) одержували випаровуванням оксидних мішеней в атмосфері гелію [18], магнетронним розпиленням цирконію в суміші аргону і кисню [19], контрольованим окисленням нанокристалів ітрію [20]. Для отримання високодисперсних порошоків нітридів перехідних металів використовували електронно-променевий нагрів мішеней з відповідних металів, випаровування проводили в атмосфері азоту або аміаку при тиску 130 Па [21].

Для отримання нанокристалічних порошоків застосовуються також плазмовий, лазерний і дуговий способи нагріву. Так, автори [22, 23] одержували наночастинки карбідів, оксидів і нітридів за допомогою імпульсного лазерного нагріву металів в розрідженій атмосфері метану (у випадку карбідів), кисню (у разі оксидів), азоту або аміаку (у разі нітридів). Імпульсне лазерне випаровування металів в атмосфері інертного газу (He або Ar) і газу-реагенту (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) дозволяє одержувати суміші нанокристалічних оксидів різних металів, оксидно-нітридні або карбідо-нітридні суміші. Склад і розмір наночастинок можна контролювати зміною тиску і складу атмосфери (інерт-

ний газ і газ-реагент), потужністю лазерного імпульсу, температурного градієнту між випаровуваною мішенню і поверхнею, на яку відбувається конденсація.

Метод конденсації пари в інертному газі найбільш часто використовується з науковою метою – для отримання невеликих кількостей нанопорошків. Синтезовані цим методом порошки мало агломерують і спікаються при порівняно низькій температурі. Автори [24] модифікували метод конденсації для отримання керамічних нанопорошків з металоорганічних прекурсорів. У використаній ними апаратурі (рис. 1.1) випарником був трубчастий реактор, в якому прекурсор змішувався з несучим інертним газом і розкладався.

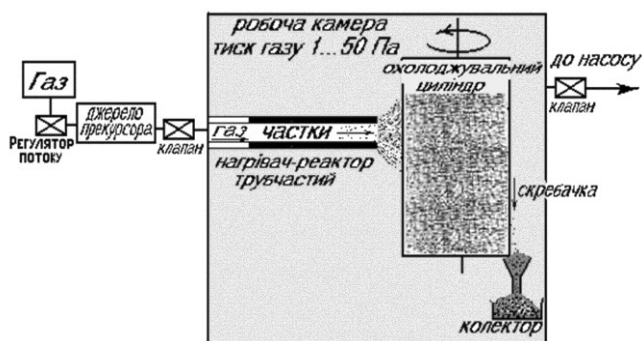


Рис. 1.1. Схема апаратури для отримання нанокристалічних керамічних порошків методом конденсації пари з використанням як джерела конденсованої пари металоорганічних прекурсорів [24]

Отриманий безперервний потік кластерів або наночастинок потрапляв з реактора в робочу камеру і конденсувався на холодному циліндрі, що обертається. Успішне проведення процесу забезпечувалося малою концентрацією прекурсора в інертному газі, швидким розширенням і охолодженням газового потоку при виході з реактора в робочу камеру, низьким тиском в робочій камері. Отримані цим способом нанопорошки за своїми характеристиками (дисперсний склад, агломеруємість, температура спікання) не відрізнялися від нанопорошків, що синтезуються стандартним методом випаровування і конденсації. Властивості ізольованих нанокристалічних частинок великою мірою визначаються внеском поверхневого шару. Для сферичної час-

тинки, що має діаметр d , і товщину поверхневого шару δ , частка поверхневого шару в загальному об'ємі частинки рівна

$$\Delta V / V = [(\pi d^3 / 6) - \pi(d - 2\delta)^3 / 6] / \pi d^3 / 6 \approx 6\delta / d.$$

При товщині поверхневого шару δ , рівній 3–4 атомним моношарам (0,5–1,5 нм), і середньому розмірі нанокристала 10–20 нм, на поверхневий шар доводиться до 50 % всієї речовини. Проте високорозвинута поверхня ізольованих нанокристалічних частинок у край збільшує їх реакційну здатність і, у свою чергу, сильно утрудняє їх вивчення.

1.2. Плазмохімічний синтез

Одним з найпоширеніших хімічних методів отримання високодисперсних порошків нітридів, карбідів, болідів і оксидів є плазмохімічний синтез [25–31]. Основними умовами отримання високодисперсних порошків цим методом є протікання реакції оддалік рівноваги і висока швидкість утворення зародків нової фази при малій швидкості їх росту. В реальних умовах плазмохімічного синтезу отримання наночастинок доцільно здійснювати за рахунок збільшення швидкості охолодження потоку плазми, в якому відбувається конденсація з газової фази; завдяки цьому зменшується розмір частинок, що утворюються, а також пригнічується зростання частинок шляхом їх злиття при зіткненні. При плазмохімічному синтезі використовується низькотемпературна (4000–8000 К) азотна, аміачна, вуглеводнева, аргонна плазма дугового, тліючого, високо- або надвисокочастотного розрядів; як початкова сировина застосовують елементи, їх галогеніди та інші з'єднання. Характеристики одержуваних порошків залежать від сировини, технології синтезу і типу плазмотрону, що використовується. Частинки плазмохімічних порошків – це монокристали розміром від 10 до 100–200 нм і більш. Плазмохімічний синтез забезпечує високі швидкості утворення і конденсації з'єднання і відрізняється достатньо високою продуктивністю. Головні недоліки плазмохімічного синтезу – широкий розподіл частинок, за розмірами і, внаслідок цього, наявність досить крупних (до 1,5 мкм) частинок, тобто низька селективність процесу, а також високий вміст домішок у порошок. До теперішнього часу плазмохімічним методом отримані високодисперсні порошки нітридів титану (Ti), цирконію (Zr), гафнію (Hf), ванадію (V),

ніобію (Nb), танталу (Ta), бору (B), алюмінію (Al) і кремнію (Si), карбідів титану, ніобію, танталу, вольфраму, бору і кремнію, оксидів магнію, ітрію і алюмінію [15–29, 32–37].

Найбільш широко плазмохімічний метод застосовується для синтезу нітридів перехідних металів IV і V груп; аналіз структури і властивостей ультрадисперсних (з середнім розміром частинок менше 50 нм) нітридних порошків можна знайти в монографії [38, розділ 1.4].

Температура плазми, що доходить до 10000 К, визначає наявність в ній іонів, електронів, радикалів і нейтральних частинок, що знаходяться у збудженому стані. Наявність таких частинок приводить до високих швидкостей взаємодії і швидкого (за 10^{-3} – 10^{-6} с) протікання реакцій. Висока температура забезпечує перехід практично всіх початкових речовин у газоподібний стан з їх подальшою взаємодією і конденсацією продуктів.

Плазмохімічний синтез включає декілька етапів. На першому етапі відбувається утворення активних частинок в дугових, високочастотних і надвисокочастотних плазмотронах. Найвищою потужністю і коефіцієнтом корисної дії володіють дугові плазмотрони, проте одержувані в них матеріали забруднені продуктами ерозії електродів; безелектродні високочастотні і СВЧ плазмотрони не мають цього недоліку. На наступному етапі в результаті гартування відбувається виділення продуктів взаємодії. Вибір місця і швидкості гарту дозволяє отримати порошки із заданими складом, формою і розміром частинок.

Одержувані плазмохімічним синтезом порошки мають правильну форму і розмір частинок від 10 до 100 нм і більш. Плазмохімічні порошки карбідів металів, бору і кремнію звичайно одержують взаємодією хлоридів відповідних елементів із воднем і метаном або іншими вуглеводнями в аргонівій високочастотній або дуговій плазмі. Нітриди одержують взаємодією хлоридів з аміаком або сумішшю азоту і водню в низькотемпературній СВЧ – плазмі. За допомогою плазмохімічного синтезу можна одержувати також багатокомпонентні ультрадисперсні порошки у вигляді суміші карбіду і нітриду, нітриду і бориду, нітридів різних елементів тощо.

Синтез оксидів в плазмі розряду електродуги проводиться шляхом випаровування металу з подальшим окисленням пари або окисленням частинок металу в кисневмісній плазмі. В [39] описаний плазмохімічний синтез наночастинок оксиду алюмінію з середнім розміром 10–30 нм. З результатів цієї роботи випливає, що утворення нано-

порошків оксиду алюмінію з мінімальним розміром частинок досягається при взаємодії пари металу з киснем повітря в умовах інтенсивного вдування повітря, за рахунок чого відбувається швидке зниження температури. Інтенсивне охолодження не тільки гальмує зростання частинок, але і збільшує швидкість утворення зародків конденсуючої фази. Плазмохімічний синтез з окисленням частинок алюмінію в потоці кисневмісної плазми приводить до утворення більш крупних частинок оксиду в порівнянні з окисленням заздалегідь отриманої пари металу.

До плазмохімічного синтезу достатньо близько примикає газофазний синтез із використанням лазерного нагріву реагуючої газової суміші [40–44]. Лазерний нагрів забезпечує контрольоване гомогенне зародкоутворення і виключає можливість забруднення. Розмір нанокристалічних частинок зменшується із зростанням інтенсивності (потужності, віднесеної до одиниці площі) лазерного випромінювання завдяки підвищенню температури і швидкості нагріву газів-реагентів. Автори [41] отримали цим методом з газової суміші силану SiN_4 і аміаку NH_3 нітрид кремнію Si_3N_4 з розміром частинок 10–20 нм.

Плазмохімічний метод використовується і для отримання порошків металів. Наприклад, ультрадисперсні порошки міді з розміром частинок менше 100 нм і порівняно вузьким розподілом частинок за розміром одержують відновленням хлориду міді воднем в аргонівій плазмі електродуги з температурою до 1800 К. Газофазний синтез із використанням лазерного випромінювання для створення і підтримки плазми, в якій відбувається хімічна реакція, виявився ефективним методом отримання молекулярних кластерів.

Молекулярні кластери – нова структурна модифікація речовини, тому обговоримо більш детально успіхи і можливості створення, що відкриваються, раніше не відомих поліморфних модифікацій речовин з нанометровими розмірами структурних елементів. Молекулярні кластери займають абсолютно особливе місце серед речовин, що мають наноструктуру. Найбільш відомі серед них фулерени [45–47] – нова алотропна модифікація вуглецю разом з графітом і алмазом. Центральне місце серед фулеренів належить молекулі C_{60} , що має найвищу симетрію і, як наслідок, найбільшу стабільність рис. 1.2.



Рис. 1.2. Структура правильного зрізаного ікосаедра, де атоми вуглецю утворюють замкнуту порожнисту сферичну поверхню, що складається з 5- і 6-члених кілець, причому кожний атом має координаційне число, рівне трьом, і знаходиться у вершинах двох шестикутників і одного п'ятикутника

Формою молекула фулерену C_{60} нагадує покривку футбольного м'яча і має структуру правильного зрізаного ікосаедра. У молекулі фулерену C_{60} атоми вуглецю утворюють замкнуту порожнисту сферичну поверхню, що складається з 5-ти – 6-члених кілець, причому кожний атом має координаційне число, рівне трьом, і знаходиться у вершинах двох шестикутників і одного п'ятикутника. Високою стабільністю володіє також фулерен C_{70} . Він має форму замкнутого сфероїда. Фулерени можна розглядати як сферичну форму графіту, оскільки механізми міжатомного скріплення у фулерені і об'ємному графіті у дуже великому ступені подібні.

Дуже незвичайні властивості фулеренів. Так кристалічні фулерени є напівпровідниками і володіють фотопровідністю при оптичному випромінюванні, а кристали C_{60} , леговані атомами лужних металів, володіють металевою провідністю і переходять в надпровідний стан при 30 К і вище. Перетворення кристалічного фулерену в алмаз відбувається навіть при кімнатній температурі при тиску 20 ГПа, а при нагріві фулерену до 1500 К, для переходу в алмаз достатньо тиску 7 ГПа (для аналогічного перетворення графіту в алмаз потрібні температура 900 К і тиск 30–50 ГПа).

Розчини фулеренів мають нелінійні оптичні властивості, що виявляється в різкому зниженні прозорості розчину при перевищенні деякого критичного значення інтенсивності оптичного випромінювання. Фулеренам як молекулярним кластерам присвячені тисячі оригінальних статей, десятки оглядів і монографій, тому в даній лекції вони тільки згадуються у зв'язку із синтезом нового класу молекулярних

кластерів, що мають склад M_8C_{12} , де M – атом металу. Після відкриття молекулярних кластерів вуглецю і перших спостережень молекули фулерену C_{60} [45–47], після інтенсивних і різноманітних досліджень синтезу, будови і властивостей фулеренів (див., наприклад, Ti_8C_{12} [48–50]) додавалися великі зусилля для отримання молекулярних кластерів інших речовин. По аналогії з фулеренами очікувалося, що ці молекулярні кластери повинні мати унікальні фізичні і хімічні властивості, відмінні від властивостей відомих поліморфних модифікацій цієї ж речовини. Пошуки нових молекулярних кластерів увінчалися відкриттям в 1992 році [51] нового незвичайного стабільного зарядженого кластера $Ti_8C_{12}^+$, відповідного молекулі стехіометричного складу Ti_8C_{12} у формі пентагондодекаедра (рис. 1.3).

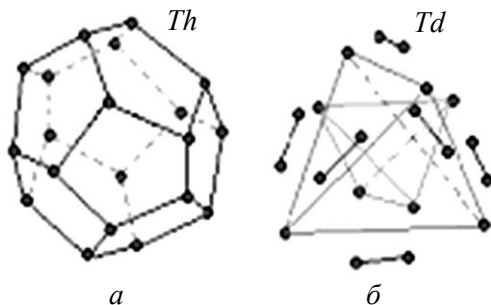


Рис. 1.3. Додекаедрична структура кластера Ti_8C_{12} з симетрією Th (а) і Td (б) з урахуванням різної довжини зв'язків $Ti-C$ і $C-C$

В ідеальній додекаедричній молекулі всі атоми розташовані на сфері, а її поверхня, отримана з'єднанням найближчих атомів, складається з дванадцяти правильних п'ятикутників. В ідеальній молекулі всі атоми титана і вуглецю мають однакову (як у фулерені C_{60}) координатацію, рівну трьом, займають однакові позиції та розподілені по вершинах додекаедра таким чином, що титан пов'язаний тільки з вуглецем, а шість дімерів C_2 чергують із вісьма атомами Ti . Ідеальну додекаедричну структуру Ti_8C_{12} можна представити як куб, утворений вісьма атомами Ti , з кожною гранню якого пов'язаний дімер C_2 . Точкова група симетрії такої ідеальної структури включає 24 елементи симетрії (повороти і віддзеркалення).

Через високу симетрію ідеальна молекула металокарбону повинна бути вельми стабільною.

Інша можлива структура кластера Ti_8C_{12} має точкову групу симетрії Td [52] (див. рис. 1.3, б). В цій конфігурації атоми титану займають позиції двох типів, причому вузли, що відносяться до позицій кожного типу, утворюють тетраедр. Менший тетраедр повернений по відношенню до більшого на 90° . Різниця в позиціях атомів титану полягає в їх різному положенні щодо дімерів C_2 . Дійсно, шість дімерів C_2 розташовані паралельно ребрам великого тетраедра з атомів $\text{Ti}(1)$ і перпендикулярно ребрам меншого тетраедра, утвореного чотирма атомами $\text{Ti}(2)$. Атоми $\text{Ti}(1)$ пов'язані з трьома найближчими атомами вуглецю, а атоми $\text{Ti}(2)$ – з шістьма атомами вуглецю. Відстань $\text{Ti}(1)\text{--C}$ рівна 0,193 нм, відстань $\text{Ti}(2)\text{--C}$ рівна 0,219 нм [52]. Питання про те, яка з двох структур (з симетрією Th або Td); реалізується насправді, дотепер не вирішено. Кластери Ti_8C_{12} були отримані методом плазмохімічного газозафазного синтезу. Як інертний газ використовували гелій, реагентами були вуглеводні (метан, етилен, ацетилен, пропилен і бензол) і пари титану; тиск газової суміші в реакторі складав 93 Па (0,7 мм рт. ст.). Для випаровування металевих прутків титану, що обертася, і створення іонізованого пучка пари металу використовували сфокусоване випромінювання неодім-лазера (Nd -лазера) з довжиною хвилі 532 нм. Нейтральні та іонізовані кластери виділяли з продуктів реакції та аналізували за допомогою мас-спектрометра. В мас-спектрах продуктів реакції виявлявся різкий пік, відповідний молекулі Ti_8C_{12} . Разом з нейтральними молекулами в суміші іонізованих газів утворюються стабільні іони $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$. Автори [51] припустили, що кластер Ti_8C_{12} є членом нового класу молекулярних кластерів і назвали такий, кластер металокарбогедрен або Met-Car (metallocarbohedrene, меткар, або, слідую термінології [49], металокарбон). В металокарбонах атоми перехідного металу і вуглецю утворюють структуру, подібну клітці (cage-like structure). Дійсно, незабаром були отримані інші кластери M_8C_{12} таких перехідних металів як Zr , Hf , V [53, 54], Cr , Mo і Re [55].

Опис металокарбонів можна знайти в оглядах [56, 57]. На думку [51] висока стабільність кластера Ti_8C_{12} є слідством особливої геометричної та електронної структури, властивій таким кластерам, а хімічні зв'язки в молекулі Ti_8C_{12} подібні тим, що існують у вуглецевих фулеревах. Проте, на відміну від фулерену C_{60} , в іонізованій або нейтральній молекулі типу M_8C_{12} є тільки п'ятичленні кільця. За формою поверхні вельми стабільний кластер Ti_8C_{12} відповідає гіпотетичному не-

стабільному (і тому не отриманому на практиці) фулерену C_{20} . Вже з цього порівняння видно, що повна подібність хімічних зв'язків в кластерах M_8C_{12} і у вуглецевих фулеренах маловірогідна.

Дійсно, виконані розрахунки рівноважної кристалічної та електронної структури кластера Ti_8C_{12} [58] показали, що зв'язки атомів титана з трьома сусідніми атомами вуглецю зовсім не такі, як зв'язки в графіті або у фулерені C_{60} ; зокрема, довжини зв'язків $Ti-C$ і $C-C$ в Ti_8C_{12} розрізняються майже в півтора рази і рівні $3,76 a_0$ і $2,63 a_0$ ($a_0 = 0,052918$ нм – радіус першої борівської орбіти), відповідно; згідно [59] довжина зв'язку $Ti-C$ приблизно на 30 % перевищує довжину зв'язку $C-C$. У той же час атоми вуглецю і титану знаходяться на майже однаковій відстані від центру кластера. Це означає, що реальний додекаедр Ti_8C_{12} сильно деформований і спотворений. Згідно [58] зв'язуючи стани кластера Ti_8C_{12} утворені комбінацією (d -орбіталей Ti і молекулярних орбіталей C_2), а заповнений рівень з найбільшою енергією розташований між зв'язуючими і антизв'язуючими станами титану, що забезпечує стабільність кластера. Аналогічні висновки про те, що кластери M_8C_{12} мають форму не ідеального, а спотвореного пентагондодекаедру, були отримані в інших теоретичних розрахунках.

Дещо інші результати були отримані [60] при порівняльному вивченні електронної структури меткару Ti_8C_{12} з симетрією Th і Td . Згідно [60] в структурах обох типів заповнений рівень з найбільшою енергією доводиться на різкий пік густини станів, утворений в основному $C2p$ і $Ti3d$ – атомними орбіталями. Висока хімічна стабільність з'єднання Ti_8C_{12} обумовлена поєднанням сильних $Ti3d-C2p$ – взаємодій між атомами титану і дімерами C_2 , з одного боку, і $C-C$ -взаємодій в дімерах вуглецю, з другого боку. В структурах обох типів Ti_8C_{12} має відкриту електронну оболонку, що дозволяє виступати йому як в ролі донора, так і в ролі акцептора електронної густини. В розрахунках [60] параметри структури і міжатомні відстані для симетрії T_h , були взяті з [59], а для симетрії T_d – з [52].

Атоми в молекулах металокарбонів утворюють сильні зв'язки. Наприклад, енергія зв'язку, що доводиться на один атом молекули Ti_8C_{12} , складає 6,1–6,7 еВ/атом [58, 59, 61]. Для порівняння, ця величина в молекулі фулерену C_{60} рівна 7,4–7,6 еВ/атом [62, 63], а в карбіді титана TiC з ГЦК структурою типу $B1$ ($NaCl$) – 7,2 еВ/атом [58].

Запропоновані в [58, 60] уявлення про геометрію і електронну структуру молекулярних кластерів Ti_8C_{12} добре пояснюють особливо-

стабільному (і тому не отриманому на практиці) фулерену C_{20} . Вже з цього порівняння видно, що повна подібність хімічних зв'язків в кластерах M_8C_{12} і у вуглецевих фулеренах маловірогідна.

Дійсно, виконані розрахунки рівноважної кристалічної та електронної структури кластера Ti_8C_{12} [58] показали, що зв'язки атомів титана з трьома сусідніми атомами вуглецю зовсім не такі, як зв'язки в графіті або у фулерені C_{60} ; зокрема, довжини зв'язків $Ti-C$ і $C-C$ в Ti_8C_{12} розрізняються майже в півтора рази і рівні $3,76 a_0$ і $2,63 a_0$ ($a_0 = 0,052918$ нм – радіус першої борівської орбіти), відповідно; згідно [59] довжина зв'язку $Ti-C$ приблизно на 30 % перевищує довжину зв'язку $C-C$. У той же час атоми вуглецю і титану знаходяться на майже однаковій відстані від центру кластера. Це означає, що реальний додекаедр Ti_8C_{12} сильно деформований і спотворений. Згідно [58] зв'язуючи стани кластера Ti_8C_{12} утворені комбінацією (d -орбіталей Ti і молекулярних орбіталей C_2), а заповнений рівень з найбільшою енергією розташований між зв'язуючими і антизв'язуючими станами титану, що забезпечує стабільність кластера. Аналогічні висновки про те, що кластери M_8C_{12} мають форму не ідеального, а спотвореного пентагондодекаедру, були отримані в інших теоретичних розрахунках.

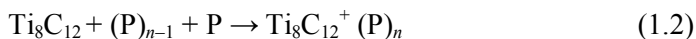
Дещо інші результати були отримані [60] при порівняльному вивченні електронної структури меткару Ti_8C_{12} з симетрією Th і Td . Згідно [60] в структурах обох типів заповнений рівень з найбільшою енергією доводиться на різкий пік густини станів, утворений в основному $C2p$ і $Ti3d$ – атомними орбіталями. Висока хімічна стабільність з'єднання Ti_8C_{12} обумовлена поєднанням сильних $Ti3d-C2p$ – взаємодій між атомами титану і дімерами C_2 , з одного боку, і $C-C$ -взаємодій в дімерах вуглецю, з другого боку. В структурах обох типів Ti_8C_{12} має відкриту електронну оболонку, що дозволяє виступати йому як в ролі донора, так і в ролі акцептора електронної густини. В розрахунках [60] параметри структури і міжатомні відстані для симетрії T_h , були взяті з [59], а для симетрії T_d – з [52].

Атоми в молекулах металокарбонів утворюють сильні зв'язки. Наприклад, енергія зв'язку, що доводиться на один атом молекули Ti_8C_{12} , складає 6,1–6,7 еВ/атом [58, 59, 61]. Для порівняння, ця величина в молекулі фулерену C_{60} рівна 7,4–7,6 еВ/атом [62, 63], а в карбіді титана TiC з ГЦК структурою типу $B1$ ($NaCl$) – 7,2 еВ/атом [58].

Запропоновані в [58, 60] уявлення про геометрію і електронну структуру молекулярних кластерів Ti_8C_{12} добре пояснюють особливо-

сті реакційної поведінки цих кластерів по відношенню до полярних і неполярних речовин.

Дослідження взаємодії між кластерами $Ti_8C_{12}^+$ і полярними молекулами метанолу CH_3OH , води H_2O і аміаку NH_3 [64] показали, що при кімнатній температурі реакція між ними протікає через вісім послідовних кроків по приєднанню полярної молекули P.



Це означає, що перша сольватаційна оболонка іона $Ti_8C_{12}^+$ утворена вісьма полярними молекулами. В реакціях з бенzenом і етиленом перша сольватаційна оболонка, що утворюється, включає тільки чотири вуглеводневі молекули з подвійними π -зв'язками. Нарешті, кластер $Ti_8C_{12}^+$ при кімнатній температурі повністю інертний по відношенню до неполярних молекул кисню і метану. Як вважають автори [64], якщо кластери Ti_8C_{12} можуть утримуватися разом силами Ван-дер-Ваальса і утворювати крупні кристали, як фулерен C_{60} , то об'ємний матеріал Ti_8C_{12} буде дуже стійкий на повітрі.

Помітимо також, що не дивлячись на реакційну активність $Ti_8C_{12}^+$ по відношенню до багатьох речовин, взаємодія між ними протікає тільки як асоціація лігандів, без розриву яких-небудь хімічних зв'язків у кластері. Це підтверджує високу стабільність металокарбонів.

Дуже цікаво, що при плазмохімічному газофазному синтезі [51, 53, 54] спостерігалось переважне утворення кластерних частинок M_8C_{12} і M_mC_n ($M-Ti, Zr, Hf, V$) із співвідношенням $M:C$ приблизно 1,5–2,0, а не наночастинок карбідів TiC, ZrC, HfC, VC з ГЦК кристалічною структурою. При аналогічному синтезі в системах $Ti-C$ і $Nb-C$ разом з кластерами Ti_mC_n і Nb_mC_n , по складу близькими до M_8C_{12} , утворювалися у невеликій кількості нанокристалічні частинки M_mC_n з $m \approx n$, що мають ГЦК структуру. Тим часом звичайний плазмохімічний синтез (без застосування лазерного нагріву плазми) дозволяє одержувати тільки наночастинки карбідів. Таким чином, при газофазному синтезі в системах «перехідний метал-вуглець» можливо утворення двох структур – кубічної і типу металокарбогедренів. Оскільки спочатку в кожній системі $M-C$ звичайно знаходили кластери (або частинки) тільки одного структурного типу, то можна було припустити, що виборче утворення тієї або іншої структури обумовлено їх термодинамічною стабільністю.

Проте автори [65] повідомили, що в результаті синтезу за їх експериментальних умов в системах Ti–C і V–C одночасно утворюються кубічна ($M_{14}C_{13}$) і додекаедрична M_8C_{12} структури. Частіше побудова кубічних наночастинок у порівнянні з M_8C_{12} відбувалася при малій потужності лазерного випромінювання. У [65] передбачається, що утворення металокарбогедренів може відбуватися шляхом фотодисоціації кубічних наночастинок, що свідчить про високу стійкість кластерів M_8C_{12} .

З урахуванням результатів [51, 53–55, 65] природно припустити, що можливі причини переважного утворення ГЦК наночастинок карбідів або молекулярних кластерів M_8C_{12} можуть мати і кінетичну природу. Правильна відповідь на питання про причини переважного утворення тієї або іншої структури практично важлива, оскільки дозволяє свідомо одержувати саме ту кристалічну модифікацію наноструктурного матеріалу, яка необхідна, тобто реально здійснювати направлений синтез наноматеріалу.

Для вирішення цього питання було досліджено утворення кластерів Nb_mC_n в системі Nb–C [66] залежно від умов синтезу (концентрації вуглецютримуючого реагенту в газовій атмосфері, потужності випромінювання лазера). Для випаровування прутка металевого ніобію, розігрівання і підтримки плазми використовували випромінювання Na-лазера з довжиною хвилі 532 нм. Як буферний газ застосовували гелій, загальний тиск газової суміші складав від 0,4 до 0,65 МПа. Мас-спектри іонізованих кластерів $Nb_mC_n^+$ знімали безпосередньо з плазми за допомогою квадрупольного мас-спектрометра. Аналіз отриманих мас-спектрів показав, що наночастинок з кубічною структурою та із співвідношенням Nb:C \approx 1:1 ($Nb_{14}C_{13}$) утворюються при відносно низькій (4 %) концентрації метану CH_4 в гелії та потужності випромінювання 10–15 мДж/імп.

При концентрації метану від 8 до 20 % і потужності випромінювання не менше 15 мДж/імп переважно утворюються додекаедричні частинки із співвідношенням Nb:C, близьким до 1:2 (наприклад, $Nb_{11}C_{21}$, $Nb_{13}C_{22}$ тощо). Цікаво, що збільшення концентрації вуглеводнів супроводиться зростанням кластерів – так при концентрації метану 8 % найкрупнішими є кластери Nb_8C_{12} , а при концентрації, рівній 20 %, з'являються кластери $Nb_{11}C_{21}$, $Nb_{12}C_{22}$, $Nb_{13}C_{22}$ і $Nb_{14}C_{25}$. Аналогічне зростання кластерів спостерігалось при лазерному газофазному синтезі в системі Zr–C, де з'являлися кластери $Zr_{13}C_{22}$,

$Zr_{14}C_{21}$ і $Zr_{14}C_{23}$ [67], що вказувало на утворення структур, які є здвоєними додекаедрами.

На основі отриманих результатів автори [66] прийшли до висновку, що металокарбогедрени (особливо крупні кластери, що складаються з двох або більш сполучених між собою додекаедрів) утворюються в умовах високої концентрації вуглеводню і великої потужності лазерного випромінювання, сприяючого дегідрогенізації вуглеводню, тобто в умовах підвищеного вмісту вуглецю в плазмі. Зменшення концентрації вуглеводню або пониження потужності випромінювання знижують вміст вуглецю в плазмі, внаслідок чого при відносному дефіциті вуглецю утворюються наночастинки карбідів MC з ГЦК структурою, в яких вміст вуглецю менше ніж в молекулярних кластерах M_mC_n . З цього ясно, що в умовах газофазного синтезу утворення в системах $M-C$ кубічних або додекаедричних структур більшою мірою визначається кінетичними, а не термодинамічними чинниками.

В цілому плазмохімічний синтез з різними способами створення плазми – один з найперспективніших методів отримання різноманітних наноструктурних матеріалів.

1.3. Осадження з колоїдних розчинів

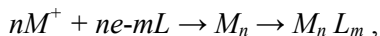
Звичайний спосіб отримання наночастинок за допомогою колоїдних розчинів полягає в їх синтезі з початкових реагентів розчину і перериванні реакції в певний момент часу [68–72], після чого дисперсна система переводиться з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий. Так нанокристалічні порошки сульфідів одержують за допомогою реакції сірководневої кислоти H_2S або сульфідіду Na_2S з водорозчинною сіллю металу.

Наприклад, нанокристалічний сульфід кадмію CdS одержують осадженням з розчину перхлорату кадмію і сульфідіду натрію; зростання розмірів наночастинок переривають скачковим збільшенням рН розчину. Утворення металевих або напівпровідникових кластерів можливо усередині пір молекулярного сита (цеоліту). Ізоляція кластерів усередині пір зберігається при нагріві до вельми високих температур. Наприклад, напівпровідникові кластери $(CdS)_4$ були синтезовані усередині порожнин цеолітів [73]. Аналізу властивостей кластерів, отриманих

маних в ультратонких каналах і, зокрема, в порах цеолітові, присвячений огляд [74].

Серед всіх методів отримання ізолюваних наночастинок і нанопорошків метод осадження з колоїдних розчинів володіє найвищою селективністю і дозволяє одержувати стабілізовані нанокластери з дуже вузьким розподілом за розмірами, що вельми важливо для використання наночастинок як каталізаторів або у пристроях мікроелектроніки. Основна проблема методу осадження з колоїдних розчинів пов'язана з тим, як уникнути коалесценції отриманих наночастинок.

Хімічний синтез великих металевих кластерів з використанням колоїдних розчинів детально розглянутий в [75]. Існують різні хімічні прийоми отримання наночастинок в колоїдних розчинах, проте у будь-якому випадку необхідно захистити частинки, щоб запобігти їх коалесценції. Стабілізація колоїдних частинок і кластерів досягається за допомогою молекул ліганду. В якості лігандів використовують різні полімери. Схематична реакція отримання стабілізованого лігандом металевого кластера M_n має наступний вигляд:



де L – молекула ліганду. Отримані у такий спосіб металеві кластери золота, платини, паладію можуть містити від 300 до 2000 атомів.

Металеві кластери мають кубічну або гексагональну стислу упаковану структуру. В цих кластерах центральний атом оточений декількома оболонками, число атомів в яких рівно $10k^2 + 2$ (де k – номер оболонки), тобто перша оболонка містить 12, друга – 42, третя – 92 атоми і т. д.

В кластерах, стабілізованих лігандами, можна виділити металеве ядро, де найближчими сусідами атома металу є тільки металеві атоми, і зовнішню оболонку з металевих атомів, частково пов'язаних з молекулами ліганду. Металеві кластери, що складаються з 55 атомів, розміщених у двох оболонках, є, мабуть, якнайменшими за розміром частинками, ще зберігаючими частину властивостей металу. Проте скануюча тунельна спектроскопія вже свідчить про розщеплювання електронних рівнів у таких частинках при кімнатній температурі.

Гідроліз солей металів використовують для отримання колоїдних частинок оксидів [76–78]. Наприклад, нанокристалічні оксиди ти-

тану, цирконію, алюмінію, ітрію можна отримати гідролізом відповідних хлоридів або гіпохлоридів. Тонкодисперсний оксид титану одержують також гідролізом титаніл-сульфату з подальшим прожаренням аморфного осаду при 1000–1300 К. Для стабілізації колоїдних розчинів щоб уникнути коагуляції наночастинок використовують поліфосфати, аміни, гідроксильні іони тощо.

Колоїдні розчини напівпровідникових оксидних і сульфідних наночастинок безпосередньо (без осадження) використовуються у фотокаталітичних процесах синтезу і деструкції органічних сполук, розкладання води. Для отримання високодисперсних порошків осадження колоїдних розчинів, що складаються з агломерованих наночастинок, їх прожарюють при 1200–1500 К. Наприклад, високодисперсний порошок карбіду кремнію ($d \sim 40$ нм) одержують гідролізом органічних солей кремнію з подальшим прожаренням в аргоні при 1800 К [79]. Для отримання високодисперсних порошків оксидів титана і цирконію досить часто використовується осадження за допомогою оксалатів, які найбільш часто зустрічаються в цукровому виробництві.

Для отримання високодисперсних порошків з колоїдних розчинів застосовується також криогенна сушка. Розчин розпиляється у камеру із криогенним середовищем і внаслідок цього замерзає у вигляді дрібних частинок. Потім тиск газового середовища знижують так, щоб воно було менше ніж рівноважний тиск над замороженим розчинником, і нагрівають матеріал при безперервному відкачуванні для сублімації розчинника. В результаті утворюються якнайтонші пористі гранули однакового складу, прожаренням яких одержують порошки.

До методів осадження можна віднести також запропонований авторами [80,81] спосіб отримання нанокристалічних композицій з карбіду вольфраму і кобальту, призначеного для виготовлення твердих сплавів. Колоїдні розчини солей вольфраму і кобальту висушували розпиленістю, потім отриманий порошок піддавали низькотемпературному карботермічному відновленню у зваженому шарі, завдяки чому зберігалася висока дисперсність. Для гальмування зростання зерен і зменшення розчинності карбіду вольфраму в кобальті у суміш додавали нестехіометричний карбід ванадію в кількості до 1 мас. %. Отриманий з цієї нанокристалічної композиції твердий сплав відрізнявся оптимальною комбінацією високої твердості та великої міцності [80–82]. В роботі [83] показано, що кожна наноконкомпозитна частинка WC–Co, що має розмір приблизно 75 мкм, складається з декількох мі-

льйонів нанокристалічних зерен WC з розміром менше 50 нм, розподілених у матриці кобальту.

Спіканням нанокompозитної суміші карбиду вольфраму з 6,8 мас. % Co і 1 мас. % VC були отримані сплави, в яких 60 % зерен WC мали розмір менше 250 нм і 20 % – менше 170 нм. Ще більш тонкозернисту структуру мав сплав, що містить крім карбиду вольфраму 9,4 мас. % Co, 0,8 мас. % Cr_3C_2 і 0,4 мас. % VC. Після спікання при 1670 К у цьому сплаві 60 % зерен карбиду вольфраму мали розмір менше 140 нм і 20 % – менше 80 нм. Порівняння наносплаву і звичайного полікристалічного сплаву, що має однакову твердість, показує, що тріщиностійкість наносплаву в 1,2–1,4 рази більше, ніж тріщиностійкість звичайного грубозернистого сплаву [83].

1.4. Термічне розкладання і відновлення

При термічному розкладанні використовують звичайно складні елементо- і металоорганічні сполуки, гідроксиди, карбоніли, форміати, нітрати, оксалати, аміди і аміди металів, які при певній температурі розпадаються з утворенням речовини, що синтезується, і виділенням газової фази. Отримання високодисперсних металевих порошків методом термічного розкладання різних солей детально описано в [84]. Наприклад, піролізом форміатів заліза, кобальту, нікелю, міді у вакуумі або в інертному газі при температурі 470–530 К одержують дисперсні порошки металів із середнім розміром частинок 100–300 нм.

Варіантом піролізу є розкладання металоорганічних сполук в ударній трубі, після чого вільні атоми металу конденсуються з пересиченої пари [14]. Закрита з обох боків довга сталева труба перегороджується на дві нерівні частини тонкою діафрагмою з майларової плівки або алюмінієвої фольги.

Більш довгу частину труби заповнюють аргоном під тиском 1000–2500 Па з домішкою 0,1–2,0 мол. % металоорганічного з'єднання. Інша частина труби заповнюється гелієм або сумішшю гелію з азотом до тих пір, поки мембрана не прорветься. При розриві мембрани виникає ударна хвиля, на фронті якої температура може досягати 1000–2000 К. Ударний нагрів газу приводить до розкладання металоорганічної сполуки за декілька мікросекунд після проходження фронту хвилі, і вільні атоми металу утворюють сильно пересичену

пару, здатну швидко конденсуватися. Цим способом одержували тонкодисперсні порошки заліза, вісмуту і свинцю.

Комбінацією термічного розкладання і конденсації є надзвукове закінчення газів з камери, в якій підтримуються підвищені постійні тиск і температура, через сопло у вакуум [14]. В цьому випадку теплова енергія молекул газу трансформується у кінетичну енергію надзвукового потоку, а газ при розширенні охолоджується і перетворюється на пересичену пару, в якій можуть утворюватися кластери, що містять від двох до мільйона атомів. Підвищення первинного тиску в камері при незмінній температурі приводить до зростання пересичення.

В літературі [85] описано опромінення ультрадисперсного порошку (Si_3N_4) піролізом рідкого сілазану, що тече через ультразвукове сопло у вигляді аерозолу.

Високодисперсні порошки карбіду і нітриду кремнію одержують піролізом полікарбосіланів, полікарбосілоксанів і полісілазанів [85,86] при температурі приблизно 1600 К. Нагрів здійснюють за допомогою низькотемпературної плазми або лазерного випромінювання.

Нанокристалічний порошок нітриду AlN з середнім розміром частинок 8 нм одержували розкладанням в аміаку при 900 К поліаміду алюмінію [87], порошок нітриду титана – розкладанням політitanіміду. Полівінілпентаборан використовується для отримання нанокристалічного карбіду бору, утримуючі бор полімери типу поліборазолу і полівінілборазолу пропонується використовувати для отримання високодисперсних порошків нітриду бору, а також застосовувати як добавки до порошку титана для синтезу нанокристалічних композицій $\text{TiN} + \text{TiB}_2$ [85, 88].

Борід перехідних металів можна одержувати піролізом борогідридів при 600–700 °К, тобто при температурі, яка набагато нижча за звичайні температури твердофазного синтезу. Наприклад, високо дисперсні порошки борида цирконію з питомою поверхнею 40–125 м²/г одержували термічним розкладанням тетраборогідриду цирконію $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ під дією імпульсного лазерного випромінювання [89].

Згідно [85] пороші, отримані термічним розкладанні мономірних і полімерних з'єднань, потрібно додатково відпалювати для стабілізації складу і структури; температура відпалу нітридів і боридів складає від 900 до 1300 К оксидів і карбідів від 1200 до 1800 К.

В підрозділі 1.1 був розглянутий метод отримання нанокристалічних порошків, в якому термічне розкладання металоорганічного

прекурсору суміщено із конденсацією наночастинок на холодній поверхні в атмосфері розрідженого інертного газу.

Основним недоліком термічного розкладання є порівняно невисока селективність процесу, оскільки продукт реакції звичайно є сумішшю цільового продукту та інших з'єднань.

Поширеним методом отримання високодисперсних металевих порошків є відновлення з'єднань металів (гідрооксидів, хлоридів, нітратів, карбонатів) у струмі водню при температурі менше 500 К. Перевагою цього методу є низький зміст домішок і вузький розподіл частинок порошків за розмірами; типові розподіли частинок за розмірами в деяких металевих нанопорошках, отриманих відновленням у струмі водню, показані на рис. 1.4.

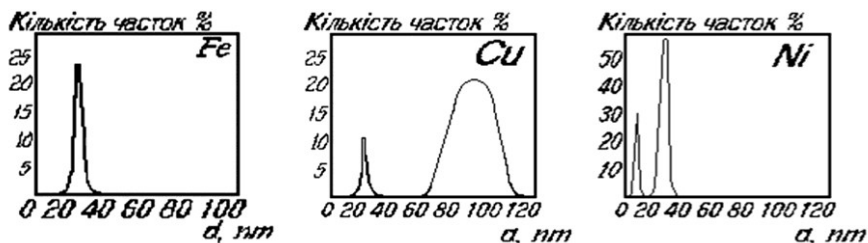


Рис. 1.4. Типові розподіли металевих наночастинок, отриманих відновленням металів з їх з'єднань у струмі водню, за розміром d

Широко вживані у промисловості металеві каталізатори звичайно одержують просоченням пористого матеріалу (сілікагелю, цеоліту тощо) розчином гідрооксиду або іншого з'єднання необхідного металу. Просочений пористий носій сушать, а потім прожарюють у струмі водню для відновлення металу. У результаті в порах носія утворюються каталітично активні дрібні металеві частинки.

1.5. Механосинтез

Основою механосинтезу є механічна обробка твердих сумішей, в результаті якої відбуваються подрібнення і пластична деформація речовин, швидшає масоперенос і здійснюється перемішування компонентів суміші на атомарному рівні, активується хімічна взаємодія твердих реагентів [90–92].

В результаті механічної дії в приконтактних областях твердої речовини створюється поле напружень. Релаксація поля напружень може відбуватися шляхом виділення тепла, утворення нової поверхні, утворення різних дефектів у кристалах, збудження хімічних реакцій в твердій фазі. Переважний напрям релаксації залежить від властивостей речовини, умов навантаження (потужність підведеної енергії, співвідношення між тиском і зсувом), розмірів і форми частинок.

У міру збільшення потужності механічного імпульсу і часу дії відбувається поступовий перехід від релаксації шляхом виділення тепла до релаксації, пов'язаної з руйнуванням, диспергуванням і пластичною деформацією матеріалу, появою аморфних структур різної природи.

Нарешті, каналом релаксації поля напружень може бути хімічна реакція, що ініціюється різними механізмами. Серед таких механізмів – пряме збудження і розрив зв'язку, які можуть реалізуватися у вершині тріщини; локальне теплове розігрівання; без випромінювання розпад екситонів тощо.

Механічна дія при подрібненні матеріалів є імпульсною, тому виникнення поля напружень і його подальша релаксація відбуваються не протягом всього часу перебування частинок в реакторі, а тільки у момент зіткнення частинок і в короткий час після нього. З цієї причини при механохімічному синтезі потрібно враховувати характер формування поля напружень у часі та кінетику подальших процесів релаксації.

Механічна дія є не тільки імпульсною, але і локальною, оскільки відбувається не у всій масі твердої речовини, а лише там, де виникає і потім релаксує поле напружень. Механічне стирання є найбільш виробничим методом отримання великих кількостей нанокристалічних порошків різних матеріалів: металів, сплавів, інтерметалідів, кераміки, композитів. В результаті механічного стирання і механічного сплаву може бути досягнутий повна розчинність у твердому стані таких елементів, взаємна розчинність яких у рівноважних умовах дуже мала [93, 94].

При механічному стиранні порошків деформація спочатку локалізується у смугах зсуву, що містять велике число дислокацій з високою густиною. Досягши певного рівня напружень ці дислокації анігілюють і рекомбінують з малокутовими межами, що розділяють окремі зерна; на цьому етапі стирання вже утворюються зерна діаметром 20–

30 нм та їх кількість росте у міру стирання. На наступному етапі стирання орієнтація окремих кристалітів один щодо одного стає випадковою внаслідок ковзання меж зерен. Така поведінка при стиранні типова для ОЦК металів і інтерметалідів [94].

Для помелу і механохімічного синтезу застосовують планетарні, кульові та вібраційні млини, середній розмір одержуваних порошків може складати від 200 до 5–10 нм. Так, при помелі в кульовому млині бориду β -FeB вдалося отримати порошок α -FeB із середнім розміром кристалітів приблизно 8 нм [95]. Механічна обробка титанату барію BaTiO_3 у планетарному млині дозволила отримати нанокристалічний порошок із середнім розміром частинок 5–25 нм [91].

Механохімічний синтез порошків бориду, карбідів, силіцидів, оксидів, сульфідів перехідних металів був здійснений «вибуховим методом» у вібромлинах [96, 97]; ініціація швидко протікаючої реакції синтезу здійснювалася механоактивацією порошків початкових компонентів (метал і вуглець, бор або кремній) протягом декількох хвилин. Вивчення порошків карбідів бору, титану, цирконію, гафнію, ванадію, танталу, вольфраму, отриманого механохімічним синтезом у млинах, показало, що середній розмір частинок складає 6–20 нм [98]. Порошки нітридів перехідних металів із розміром частинок декілька нанометрів синтезовані помелом металевих порошків у вібромлинах в атмосфері N_2 [99].

Механохімічний синтез нанокристалічних карбідів TiC , ZrC , VC і NbC із суміші порошків металу і вуглецю, описаний в [100]. Суміш піддавали помелу в кульовому млині. Утворення карбідів відбувалося після 4–12 годин помелу; розмір порошків після 48 годин помелу складав $7 + 1$ нм. Серед отриманих нанопорошків карбідів найстійкішим до нагріву виявився карбід ніобію – при зростанні температури від 300 до 1300 К розмір зерен NbC збільшився від 7–10 до 30 нм. Якнайменше стійким до нагріву був карбід ванадію, інтенсивна рекристалізація якого при 1000–1200 К приводила до зростання зерен до 90 нм.

Нанокристалічні ОЦК сплави Fe-Ni і Fe-Al з розміром зерен 5–15 нм синтезували помелом порошків металів у кульовому вібромлині протягом 300 годин [101].

Ідеальний (але практично здійснений) варіант механохімічного синтезу, суміщеного з отриманням нанокомпозитної суміші, описано в [102]. У заповненому аргоном кульовому млині протягом 100 годин

розмелювали суміш грубозернистих (~ 75 мкм) порошків вольфраму, графіту і кобальту. В результаті була отримана нанокompatитна суміш WC–Co із зерен кобальту і карбіду вольфраму із середнім розміром 11–12 нм.

У твердому сплаві, отриманому холодним пресуванням і подальшим спіканням цієї суміші при 1310 К, більшість зерен карбіду WC мала розмір менше 200 нм, тобто у декілька разів менше ніж у звичайних сплавах того ж складу.

Спечені зразки твердого сплаву мали твердість приблизно 18 ГПа і відносну густину, рівну 80 % від теоретичної густини. Можливість спікання нанокompatитної порошкової суміші WC–Co при більш низькій температурі, ніж для аналогічної грубозернистої суміші, була слідством меншої температури плавлення нанокристалічного Co у порівнянні із грубозернистим кобальтом.

Докладний опис механосинтезу нанокристалічного порошку кубічного карбіду титана наведено у роботі [103]. Порошки металевого титану та графіту, взяті у співвідношенні, що забезпечує отримання складу $Ti_{44}C_{56}$, були розмолоті у сапфіровому кульовому млині. Співвідношення маси куль до маси порошку складало 10:1. Помел проводили при кімнатній температурі в атмосфері аргону.

Після 2000 с на рентгенограмі реагуючої суміші (рис. 1.5) спостерігалися тільки широкі віддзеркалення, відповідні елементарним Ti і C.

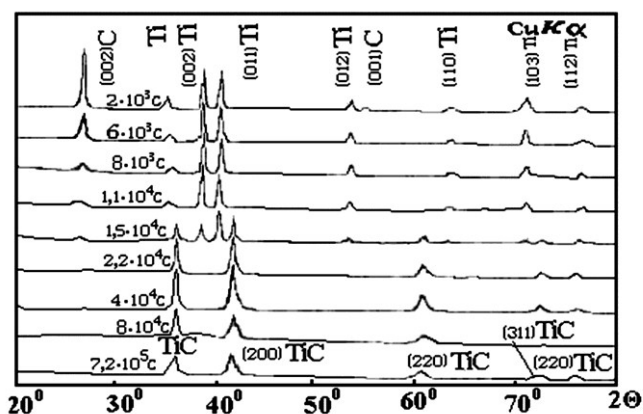


Рис. 1.5. Зміна рентгенограм залежно від тривалості помелу порошкової суміші $Ti_{44}C_{56}$, при механосинтезі карбіду титана [103]

Після 11×10^3 с віддзеркалення, відповідні графіту, майже зникли, а після 15×10^3 с помелу з'явилися віддзеркалення, відповідні новій кубічній фазі із структурою В1 – карбіду титана. Період грат отриманого карбіду титана складав 0,4326 нм. Збільшення часу помелу до 4×10^4 с привело до повного зникнення дифракційних віддзеркалень металевого титану, що зберігалися, і до збільшення інтенсивності віддзеркалень карбіду титана. Збільшення тривалості помелу до 8×10^4 с супроводжується збільшенням механічної деформації частинок порошку і різким зменшенням розміру зерен, про що можна судити за помітним розширенням дифракційних віддзеркалень. Помел протягом 72×10^4 с привів до формування нанокристалічного карбіду титана. Подальше збільшення часу помелу до 10^6 с не привело до яких-небудь спостережуваних змін отриманого карбіду.

На рис. 1.6 наведена зміна розміру зерен порошку в процесі помелу за даними рентгенівської дифракції і електронної мікроскопії.

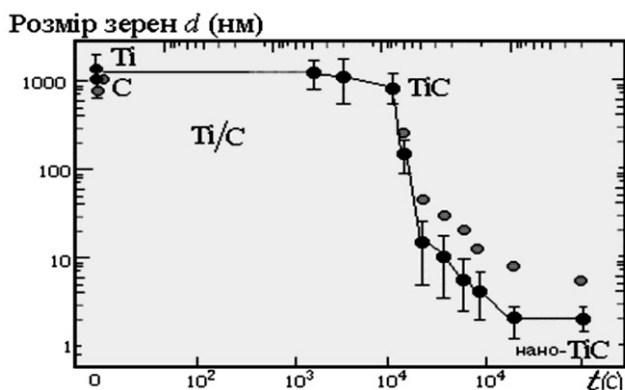


Рис. 1.6. Залежність розміру зерен у розмолотому порошку $Ti_{44}C_{56}$ від тривалості помелу t в процесі механосинтезу карбіду титана [103]:

- – розмір зерна, визначений електронно-мікроскопічним методом;
- – розмір зерна, визначений по розширенню рентгенівських дифракційних віддзеркалень

Судячи з рис. 1.6, в процесі утворення нанокристалічного карбіду титана можна виділити чотири стадії.

На рис. 1.7 показано отримані методом скануючої електронної мікроскопії фотографії частинок порошку на різних стадіях помелу.

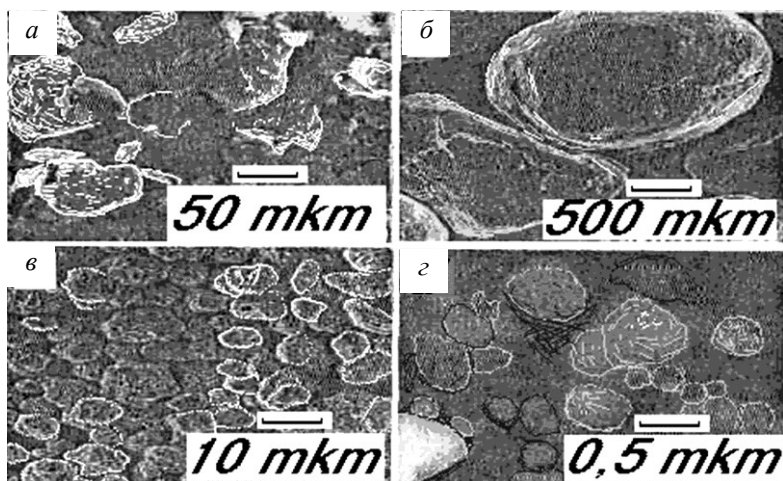


Рис. 1.7. Мікрофотографії частинок початкової порошкової суміші $Ti_{44}C_{56}$ (а) і частинок порошку після помелу в кульовому млині протягом $1,1 \times 10^4$ (б), 4×10^4 (в) і $7,2 \times 10^5$ (г) с [103]

Початковий порошок (рис. 1.7, а) є випадково розподіленими частинками різного розміру і форми. На першій стадії (час помелу до 11×10^3 с) проводить утворення композитних частинок Ti/C з середнім розміром близько 1000 нм (рис. 1.7, б). Дослідження металографії показало, що ці частинки складаються з безлічі шарів титана і вуглецю.

Друга стадія (час помелу від 11×10^3 до 2×10^4 с) є механічною твердофазною реакцією, під час якої титан і вуглець майже повністю реагують між собою і утворюються крупні зерна карбіду титану розміром від 800 до 1000 нм.

На третій стадії тривалістю від 2×10^4 до 8×10^4 с відбувається інтенсивне подрібнення зерен карбіду титану та утворюється тонкодисперсний порошок із достатньо широким розподілом зерен за розміром – від 5 до 100 нм діаметром; зерна карбіду титану з'єднані у частинки розміром 5–10 мкм (рис. 1.7, в).

Остання стадія тривалістю від 8×10^4 до 1×10^6 с є стадією гомогенізації нанокристалічного порошку за розміром зерен – отриманий порошок карбіду титану відрізняється вузьким розподілом зерен за розміром і складається з частинок розміром близько $2 + 1$ нм; зерна агломеровані в частинки сферичної форми розмірів не більше 300 нм (рис. 1.7, г).

Порошок карбіду титана, отриманий авторами [103] в результаті помелу різної тривалості ($2,2 \times 10^4$, 4×10^4 , 8×10^4 і $7,2 \times 10^5$ с), був підданий спіканню в активованій плазмі. Таке спікання є варіантом гарячого пресування, але відрізняється від останнього використанням пульсуючої напруги для активації плазми і неосьовим додатком тиску пресування.

Тривалість спікання складала менше 8 хвилин.

В результаті спікання вдалося отримати компактні зразки карбіду титана з високою густиною (до $5,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) при збереженні середнього розміру зерен менше 70 нм. Залежність твердості зразків карбіду титана спечених з порошків з різним середнім розміром зерен, наведена на рис. 1.8.

Вимірювання твердості проводили при навантаженні 50 кг.

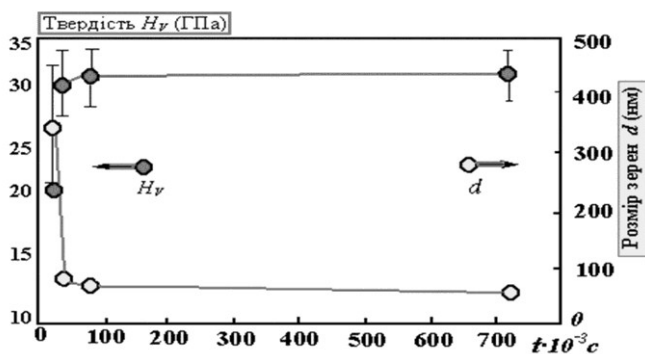


Рис. 1.8. Взаємозв'язок тривалості t механосинтезу і розміру зерен d , (○) карбіду титана з твердістю H_v , (●) спеченого компактного карбіду титана [103]

Результати роботи [103] демонструють високу ефективність механосинтезу нанокристалічного карбіду титана. Разом із тим робота [103] містить декілька дуже істотних недоліків.

Перш за все, в ній повністю відсутні які-небудь дані про хімічний склад отриманого карбіду титана. Неявне припущення авторів [103] про збіг складу шихти $\text{Ti}_{44}\text{C}_{56}$ зі складом синтезованого карбіду титана викликає подив. Період ґрат карбіду титана, що повідомляється, дещо менше, а зміряна густина більше, ніж період (0,4328 нм) і густина ($4,91 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) стехіометричного карбіду $\text{TiC}_{1,0}$, відповідно. Особливо незрозуміла така висока густина отриманого карбіду титана.

Якщо навіть припустити, що синтезований карбід із структурою ВІ має той же склад, що шихта, тобто $Ti_{0,44}C_{0,56}$ (або $TiC_{1,27}$), то металева підгратка такого карбіду повинна бути дефектною, оскільки у структурі типу ВІ число позицій неметалічної та металевої підграток однаково і позиції для розміщення надмірної кількості атомів будь-якого сорту відсутні. Відносний надлишок атомів якого-небудь сорту означає, що підгратка атомів іншого сорту містить структурні вакансії. У даному випадку можливий склад карбіду титану з дефектною металевою підграткою – $Ti_{0,79}C_{1,00}$, але карбід титану такого складу повинен мати густину на 20 % меншу за теоретичну густину.

Помітимо, що до теперішнього часу, не дивлячись на спеціальні пошуки, не вдалося знайти вакансії в металевій підгратці карбідів і тому вважається, що в карбідах перехідних металів металева підгратка не містить вакансій. З урахуванням відзначеного, результати [103] вимагають ретельної перевірки.

У першу чергу необхідно визначити хімічний склад синтезованого карбіду титана за змістом титана, зв'язаного і вільного вуглецю, а також металевих домішок. Потрібно визначити період грат і склад спеченого карбіду титана, оскільки він, мабуть, містить значну кількість металевої домішки, унаслідок чого спостерігається густина, що перевищує теоретичну.

1.6. Детонаційний синтез і електровибух

Існує ще один вид механічної дії, який одночасно створює умови як для синтезу кінцевого продукту, так і для його диспергування. Це ударна хвиля. За допомогою ударно-хвильової обробки сумішей графіту з металами при тиску в ударній хвилі до декількох десятків ГПа одержують нанокристалічні алмазні порошки із середнім розміром частинок 4 нм. Більш технологічно отримання алмазних порошків шляхом вибуху органічних речовин з високим змістом вуглецю та відносно низьким змістом кисню.

Детонація вибухових речовин, тобто енергія вибуху, достатньо широко використовується для здійснення фазових переходів у речовинах і детонаційного синтезу. Детонаційний синтез, як швидко протікаючий процес, дозволяє одержувати тонкодисперсні порошки в динамічних умовах, коли важливу роль набувають кінетичні процеси.

Вперше детонаційний синтез алмаза був здійснений авторами [104] шляхом ударно-хвильового навантаження ромбоєдричного графіту до 30 ГПа. В [104] не вдалося встановити розмір алмазних частинок, з яких склалися спостережувані в оптичний мікроскоп зерна вибухового алмазу, що є скупченнями (агломератами) окремих частинок.

В роботі [105] алмазні порошки були отримані ударно-хвильовою обробкою сумішей графіту з металами; тривалість ударної хвилі була 10–20 мкс, а створюваний тиск – 20–40 ГПа. Пізніше було показано, що отриманий в цих умовах алмазний порошок містить одиночні кристали розміром до 50 нм, а також скупчення та щільно спаяні агломерати розміром до 5 мкм і більш, що складаються з окремих кристалів з розмірами 1–4 і 10–160 нм.

Після 1983 року в літературі з'явилися роботи (наприклад [106,107]), де обговорювалося питання про можливе утворення дрібнодисперсних алмазних частинок при детонації конденсуючих вибухових речовин із негативним кисневим балансом, тобто що розкладаються із виділенням вільного вуглецю, з нього і утворюється алмазна фаза.

Такий процес отримання алмазних частинок з їх подальшим охолодженням у газовій фазі (так званий «сухий синтез») був реалізований авторами робіт [108, 109] при детонаційному розкладанні вуглецьутримуючих вибухових речовин із подальшим розширенням продуктів вибуху в інертну атмосферу.

В даний час такий процес застосовується для промислового отримання ультрадисперсних алмазних порошків різного технічного призначення. В іншому варіанті детонаційного синтезу алмазних порошків з конденсуючих вибухових речовин із негативним кисневим балансом, який має назву «водний синтез», для цього використовується водяний охолоджувач отриманих алмазних частинок.

Синтезований алмазний порошок утворюється в зоні хімічного розкладання за час не більше 0,4 мкс і складається з компактних кубічних частинок із середнім розміром близько 4 нм. Використовування більш потужних вибухових речовин дозволяє отримати більш крупні – до 1 мкм, частинки алмаза [110]. Тиск в сотні тисяч атмосфер і температури до декількох тисяч градусів, що характеризують детонаційний процес, відповідає області термодинамічної стійкості алмазної фази на *P-T*-діаграмі можливих станів вуглецю (рис. 1.9), тому застосування

детонаційного методу для синтезу алмазу в динамічних умовах цілком природно. Разом з тим треба мати на увазі, що в детонаційному синтезі при малому часі існування високого тиску і температур, необхідних для утворення алмазу, важливе значення належить кінетиці утворення і зростання зародків алмазної фази.

Підтвердженням цього є, наприклад, вибухове розкладання тринітротолуолу, при якому виділяється максимальна кількість вільного вуглецю і параметри детонаційної хвилі у площині Чепмена-Жуге ($P \sim 18$ ГПа, $T = 3500$ К), коли хімічна реакція вже практично закінчилася, відповідають області стійкості алмазної фази (див. рис. 1.9).

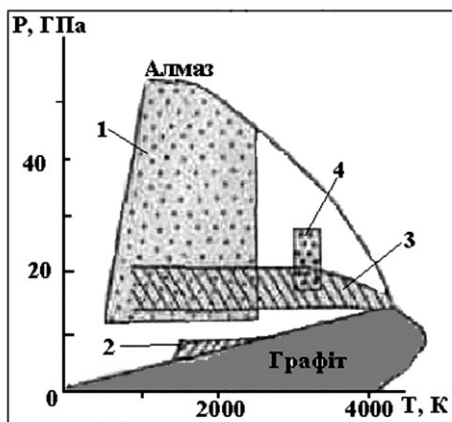


Рис. 1.9. Фазова P - T -діаграма стану вуглецю із вказівкою областей синтезу алмаза різними методами [108]:

- 1 – детонаційний (ударно-хвильовий) синтез з використанням графіту;
- 2 – статичне перетворення з використанням каталізатора;
- 3 – статичне перетворення без каталізатора;
- 4 – детонаційний синтез із застосуванням суміші тринітротолуолу і гексогену у співвідношенні $\sim 1:1$

Проте детонація тринітротолуолу не дає помітного виходу алмазної фази [109]. Для досягнення помітного виходу алмазного порошку при детонації вибухових речовин були потрібні більш потужні речовини, завдяки чому вдалося підвищити створювані ударною хвилею тиск і температуру. Звичайно для отримання ультрадисперсних алмазних порошків використовують суміші тринітротолуолу і гексогену у ваговому співвідношенні 50:50 або 60:40 [109, 111]. Для цих сумішей

тиск і температура в детонаційній хвилі складають не менше 15 ГПа і $T \geq 3000$ К. При «сухому детонаційному синтезі» процес проводять у спеціальних вибухових камерах, заповнених інертним або вуглекислим газом, який запобігає окисленню алмазних частинок, що утворилися, та їх перетворенню у графіт. Утворення частинок ультрадисперсного алмазу відбувається до досягнення площини Чепмена-Жуге і закінчується за 0,2–0,5 мкс, що відповідає тривалості зони хімічної реакції для сумішей тринітротолуол – гексоген.

В зоні хімічної реакції тиск і температура можуть бути значно вищими, ніж у площині Чепмена-Жуге, тому розрахунки утворення алмазної фази, що базуються на параметрах детонаційної хвилі Чепмена-Жуге, слід розглядати як грубу оцінку.

Помітимо також, що у детонаційному синтезі при вельми малому часі утворення алмазних частинок швидкість їх росту на декілька порядків вище такої для статичних умов. Після вибуху конденсуючі продукти синтезу збирають і обробляють в гарячих хлорній HClO_4 і мінеральних кислотах під тиском для видалення сажі та інших домішок, потім їх багато разів промивають у воді та сушать.

Вихід алмазного порошку складає 8–9 % від початкової маси вибухових речовин, яка в різних пристроях може мінятися від десятків грам до декількох кілограм [109].

У промисловості освоєний конверсійний метод отримання алмазного нанопорошку шляхом вибуху боєприпасів у спеціальних камерах; в результаті того, що розвиваються при вибуху високий тиск і температура відбувається синтез алмазу з вуглецьутримуючих вибухових речовин, що каталізуються частинками і парами металу з оболонок боєприпасів.

Характерною особливістю алмазних нанопорошків, одержуваних детонаційним синтезом, є надзвичайно мала дисперсія розмірів наночастинок – основна частка частинок має розмір 4–5 нм [108–113]. Дійсно, визначення розміру наночастинок методом комбінаційного розсіяння світла і по розширенню рентгенівських дифракційних віддзеркалень показало, що частинки алмазу незалежно від методу та кінетики охолодження є нанокристаллами з характерним розміром 4,3 нм [111]. Згідно [111] спостережуваний в різних дослідженнях вузький діапазон розмірів нанокристалів алмаза – слідство того, що при малих розмірах наночастинок саме алмаз, а не графіт, є термодинамічно

стабільною формою вуглецю. Це припущення підтверджують чисельні розрахунки [114].

Інший детонаційний спосіб синтезу різних морфологічних форм вуглецю і нанопорошків оксидів Al, Mg, Ti, Zr, Zn описаний авторами [115,116]. Шар початкової речовини (високопористе металеве середовище, хімічне з'єднання, сіль або гель гідроксиду металу) піддається ударно-хвильовій дії від контактного заряду вибухової речовини. В ударній хвилі відбувається стиснення і підігрів високопористого металу або ж протікають реакції розкладання початкового з'єднання до оксиду з подальшою стабілізацією оксидних фаз. Після виходу ударної хвилі на вільну поверхню початкової речовини матеріал розлітається в газову атмосферу вибухової камери.

Якщо як початкова речовина використовуються метали, то застосовується активне кисневмісне середовище (наприклад, $O_2 + N_2$). У цьому випадку на стадії розльоту відбувається горіння металу з утворенням ультрадисперсного оксиду.

При використуванні вуглецевмісної атмосфери CO_2 вдається синтезувати нанотрубки та сферичні частинки вуглецю (рис. 1.10), а також ниткоподібні кристали MgO .

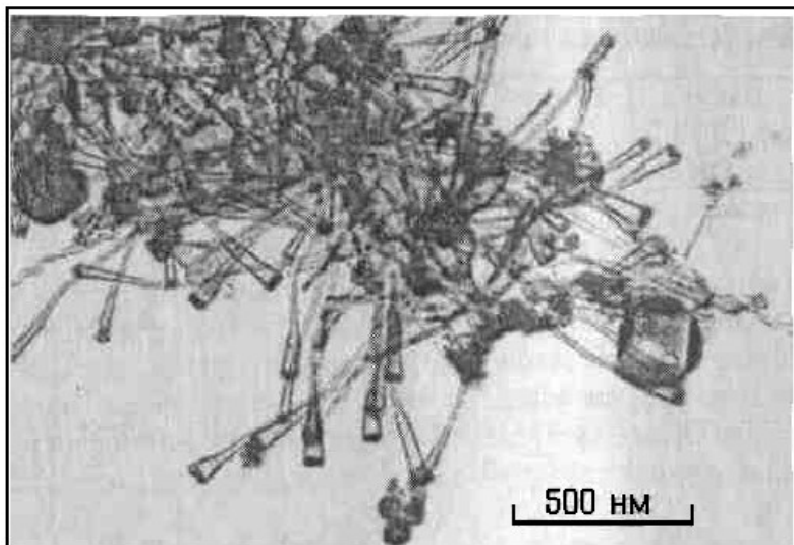


Рис. 1.10. Вуглецеві нанотрубки, отримані детонаційним методом [115, 116]

Середній діаметр ниткоподібних кристалів MgO складає 60 нм, а відношення довжини до діаметра досягає 100.

При використуванні як висхідні матеріали хімічних з'єднань застосовується хімічно нейтральне по відношенню до одержуваного матеріалу газове або рідке середовище. Завдяки цьому відбувається швидке охолодження речовини і стабілізуються високотемпературні і метастабільні кристалічні модифікації (наприклад, кубічна модифікація ZrO_2).

Методом отримання тонкодисперсних порошків, що швидко розвивається, є електричний вибух провідника при проходженні по ньому потужного імпульсу струму тривалістю 10^{-5} – 10^{-7} с і густиною 10^4 – 10^6 А/мм² [117, 118]. Для цієї мети використовується дріт діаметром 0,1–1,0 мм.

Електровибух провідника є різкою зміною фізичного стану металу в результаті інтенсивного виділення енергії в ньому при пропусканні імпульсного струму великої густини [119]. Електровибух супроводжується генерацією ударних хвиль і створює можливість швидкого нагріву металів із швидкістю більше 1×10^7 К/с до високих температур $T > 10^4$ К.

Здатність електрично висаджуваних провідників різко змінювати свої властивості та ефективно перетворювати первинну електричну або магнітну енергію накопичувачів в інші види енергії (теплову енергію, енергію випромінювання плазми, що утворюється, енергію ударних хвиль тощо) знайшла, зокрема, застосування для отримання тонкодисперсних порошків. На початковій стадії електровибуху джоулевий нагрів провідника супроводжується його лінійним розширенням із відносно невеликою швидкістю 1–3 м/с. На стадії власне вибуху в результаті проходження імпульсу струму метал перегрівається вище температури плавлення, розширення речовини висаджуваного провідника відбувається із швидкістю до 5×10 м/с і перегрітий метал вибухоподібно диспергують [120]. Тиск і температура на фронті виникаючої ударної хвилі досягають декількох сотень МПа (тисяч атмосфер) і порядку 10^4 К, відповідно.

В результаті конденсації в потоці пари, що швидко розширяється, утворюються частинки дуже малих розмірів. Регулюючи умови вибуху, можна одержувати порошки з розміром частинок від 100 мкм до 50 нм. Середній розмір частинок монотонно убуває із зростанням густини струму і скороченням тривалості імпульсу. Електровибух в

інертній атмосфері дозволяє одержувати порошки металів і сплавів, а за допомогою введення в реактор додаткових реагентів (повітря, суміш кисню та інертного газу, азот, дистильована вода, декан $C_{10}H_{22}$, парафін, технічне масло) можна одержувати тонкодисперсні порошки оксидів, нітридів, карбідів або їх сумішей (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

**Деякі нанопорошки, одержувані методом електровибуху
у вакуумі і в різних середовищах**

Метал	Вакуум < $1,3 \times 10^{-6}$ Па	Повітря	Азот N_2	Вода H_2O	Декан $C_{10}H_{22}$	Парафін
Al	$n-Al$	$n-Al$, покриття оксидом	$n-AlN$	$n-Al(OH)_3$ або $\gamma-Al_2O_3$	$n-Al_4C_3$	Карбіди
Fe	$n-Fe$	$n-Fe$, покриття оксидом		$n-FeO$	$n-FeO$	Суміш карбідів
Ti	$n-Ti$	$n-Ti$, покриття оксидом	$n-TiNy$	$n-Ti_2O_3$	$n-TiCy$	Суміш карбідів
W	$n-W$	$n-W$, покриття оксидом		$n-WO_2$	$n-WC_y$	$n-WC$
Cu	$n-Cu$	$n-Cu$, покриття оксидом		$n-Cu_2O$		

В [118] описані отримані електровибухом в інертному газі при тиску 200 Па порошки міді з максимумом розподілу за розмірами, відповідними приблизно 20 нм, і порошки алюмінію з середнім розміром частинок близько 50 нм. Згідно експериментальним даним [121] ультрадисперсні порошки, одержувані методом електричного вибуху дроту, мають дуже велику надмірну енергію. Порошки алюмінію із середнім розміром частинок 500–800 нм володіють надмірною енергією 100–200 кДж/моль, а порошки срібла із середнім розміром частинок порядку 120 нм мають надмірну енергію 40–80 кДж/моль, що у декілька разів більше теплоти плавлення масивної речовини.

Такий надлишок енергії не може бути обумовлений внеском тільки поверхневої енергії. Знайдений в [121] запас великої надмірної енергії тонкодисперсними порошками, отриманими електровибухом повно-

го пояснення поки не отримав. У [122] виказано думку, що надмірна енергія запасається у вигляді енергії поверхні внутрішніх дефектів і зарядних станів. Розподіл частинок порошків за розміром є логарифмічно нормальним, максимум розподілу лежить в області 10–500 нм, $\sigma_g = 1,3$ –1,8. Частинки порошків металів і сплавів, отриманих електровибухом, є сферичними, частинки нітридних порошків мають огранування.

Останніми роками став розвиватися електроерозійний метод отримання субмікрокристалічних і нанокристалічних порошків металів і сплавів.

1.7. Впорядкування нестехіометричних з'єднань як метод створення наноструктур

Нанокристалічні керамічні матеріали інтенсивно досліджуються останнім часом у зв'язку з необхідністю створення твердих і одночасно некрихких, стійких до розтріскування матеріалів. У цьому відношенні перспективні нестехіометричні карбіди перехідних металів IV і V груп, поступливі по твердості тільки алмазу і кубічному нітриду бору [123].

Монокарбіди перехідних металів МСу входять до групи сильно нестехіометричних з'єднань. У неврегульованому стані монокарбіди МСу мають кубічну структуру В1 і можуть містити до 50 % структурних вакансій в неметалічній підгратці [38]. При температурі нижче 1300 К структура В1 стає нестійкою і в нестехіометричних карбідах відбуваються фазові переходи безладдя-порядок, що приводять до утворення впорядкованих фаз із складними надструктурами [124–127].

Перетворення порядок–безладдя в карбідах є фазовими переходами першого роду [38, 124–126] із стрибкоподібною зміною об'єму [126, 128]. Проте процес впорядкування є дифузійним і тому перетворення відбувається не миттєво, а протягом декількох десятків хвилин.

Карбіди синтезують при температурах 1400–1800 °К, які вище, ніж температури фазових перетворень безладдя–порядок T_{trans} . При охолодженні від температури синтезу до кімнатної температури нестехіометричний карбід переходить через температуру впорядкування і прагне у впорядкований стан. Якщо охолодження здійснюється швидко, то процес впорядкування не встигає закінчитися і нестехіометричний карбід залишається в метастабільному неврегульованому стані. Через відмінність параметрів ґрат неврегульованої та впорядкованої фаз у

зразку виникають напруження, які з часом приводять до розтріскування кристалітів по межах розділу неврегульованої та впорядкованої фаз. Регулюючи розміри доменів впорядкованої фази, можна отримати наноструктуровані порошки нестехіометричних карбідів.

Ідея формування наноструктури за допомогою атомно-вакансійного іонного впорядкування нестехіометричних з'єднань вперше була реалізована авторами [129] на прикладі нестехіометричного карбіду ванадію. Раніше явище впорядкування для створення наноструктурованого стану не використовувалося. Вибір карбіду ванадію, як об'єкту дослідження, обумовлений тим, що у ньому впорядкування виявляється найбільш виразно [128, 130, 131].

У нанокристалічних твердих тілах і нанопорошках важливу роль грають не тільки об'ємні (пов'язані з розмірами частинок), але і поверхневі (пов'язані із станом і структурою меж розділу) ефекти [132, 133], тому автори [129] і подальших досліджень [134, 135] при вивченні фізико-хімічних властивостей карбіду ванадію особливу увагу надавали стану поверхні речовини, що вивчається.

Початковий порошкоподібний карбід ванадію $VC_{0,875}$ з розміром частинок 1–2 мкм отриманий карботермічним відновленням оксиду V_2O_5 і потім підданий тривалому старінню при температурі навколишнього середовища в закритій судині, що оберігає від проникнення пари води з повітря.

Зістарений порошок карбіду ванадію виявився дуже гігроскопічним – аналіз показав, що відразу після витягання з судини порошок містив не більше 0,2 мас. % фізично адсорбованої води, а після зберігання в атмосфері навколишнього середовища протягом декількох місяців зміст води досяг 2,0 мас. % і вийшло на насичення. Висока гігроскопічність є непрямым свідомством каталітичної активності зістареного порошку карбіду ванадію. Помітимо, що звичайний грубозернистий порошок карбіду ванадію такою гігроскопічністю не володіє. Результати аналізу зістареного порошку карбіду ванадію показали, що він має склад $VC_{0,87}$ відповідний верхній межі області гомогенності кубічної фази B1 ($NaCl$):

Компонент	V	$C_{зв'язок}$	$C_{вільний}$	H_2O	$O_{хемосорб}$	$O_{грат}$	N
Вміст (мас. %)	76,8±0,1	15,9±0,1	0,9±0,1	2,0±0,2	3,1±0,1	0,1	0,2±0,02

Загальний вміст кисню (5,0 мас.%) в порошку настільки великий, що могло б означати повне заповнення вільних неметалічних вузлів (структурних вакансій) атомами киснем і утворення оксикарбиду ванадію. У зв'язку з цим був проведений детальний аналіз для визначення того, в якому вигляді міститься кисень в зразку. Виявилося, що 1,8 мас. % кисню доводиться на частку адсорбованої води (вміст води в кількості 2 мас. % було визначене прожаренням у вакуумі до 500 °К, а також методами газової хроматографії та термогравіметричного аналізу).

Кисень у кількості 0,1 мас. % розчинений в ґратах карбиду ванадію, що приводить до заповнення лише малої частки структурних вузлів вуглецевої підґратки – близько 0,4 %. За даними кількісної газової хроматографії основна частина кисню в кількості 3,1 мас. % знаходиться у хемосорбованому вигляді. Дуже мала кількість кисню утворює поверхневу оксидну плівку завтовшки 2–3 атомної моношари; плівка містить оксид V_2O_3 і гомологічні оксиди V_nO_{2n-1} , що розташовані між V_2O_3 і VO_2 .

Вміст азоту, визначений без попереднього прогрівання порошку, складає всього лише 0,2 мас. % і не може створити істотного впливу на властивості порошку.

Для аналізу оксидної плівки порошок карбиду ванадію був нагрітий у розбавленому розчині HCl (концентрація 0,36 мас. %, pH = 1) при 330 К протягом декількох хвилин. По світло-синьому забарвленню розчину можна судити про наявність в ньому іонів, що містять трьох і чотиривалентний ванадій. Це підтверджує наявність на поверхні порошку карбиду ванадію оксидної плівки. Під мікроскопом при збільшенні порошку карбиду ванадію приблизно в 100 разів (рис. 1.11) видно окремі агломерати неправильної форми, що мають розмір 5–50 мкм і що складаються з частинок розміром близько 1 мкм.

Проте при більшому збільшенні стає ясно, що ці частинки мають складну структуру і насправді є сукупністю великого числа дуже малих частинок нанометрового розміру (далі називатимемо їх наночастинками або нанокристалітами). На рис. 1.12 показана мікрофотографія, отримана при збільшенні в 10000 разів на растровому електронному мікроскопі (наприклад, DSM 982 Gemini).

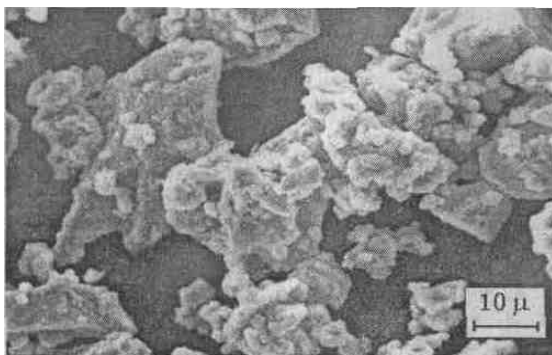


Рис. 1.11. Агломерування частинок состареного порошку карбіду ванадію $\text{VO}_{0,875}$: агломерати мають розмір від 5 до 50 мкм і складаються з дрібних частинок розміром близько 1 мкм і менше

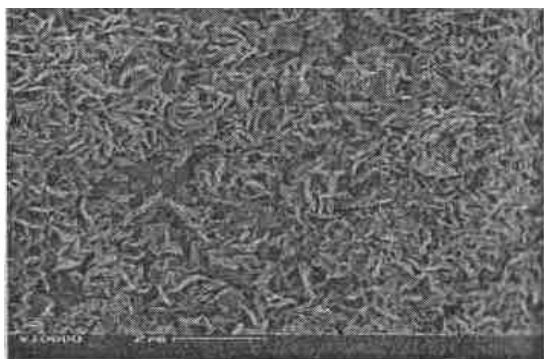


Рис. 1.12. Мікроструктура порошку карбіду ванадію $\text{VC}_{0,875}$, підданого тривалому старінню при температурі в атмосфері навколишнього середовища (збільшення 10000 разів) [129]

Добре видно, що кожний з об'єктів, з розміром порядку 1 мкм, є бутоном троянди або дуже нещільним качаном капусти, що як би розкрився, і складається з нанокристалітів. При збільшенні в 50000 разів видно, що нанокристаліти мають форму викривлених пелюсток, які у першому наближенні можна моделювати диском з діаметром від 400 до 600 нм і товщиною близько 15–20 нм (рис. 1.13).

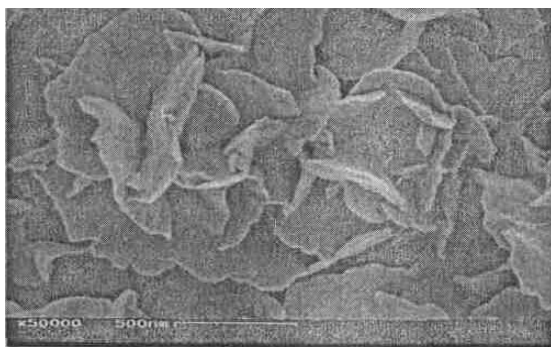


Рис. 1.13. Морфологія частинок состареного порошку карбіду $VC_{0,875}$ при збільшенні в 50000 разів [129, 134, 135]: частинки розміром близько 1 мкм, є сукупність нанокристалітів у формі викривлених пелюсток-дисків діаметром від 400 до 600 нм і товщиною близько 15–20 нм

Не дивлячись на те, що за об'ємом такий диск відповідає досить крупній сферичній частинці діаметром 150–220 нм, через малу товщину диска відношення площі його поверхні S до об'єму V складає $S/V = 0,107\text{--}0,143\text{ нм}^{-1}$, що відповідає питомій поверхні порошку від 19 до 26 м²/г. Електронна мікроскопія свідчить також про малу дисперсію розмірів нанокристалітів у порошку.

Дослідження кристалічної структури методом рентгенівської дифракції з використанням $CuK\alpha_{1,2}$ випромінювання показало, що на рентгенограмі карбіду ванадію $VC_{0,875}$ (рис. 1.14) разом із структурними віддзеркаленнями виразно видно надструктурні рефлекси, відповідні кубічній впорядкованій фазі V_8C_7 з просторовою групою $P4_332$.

Період ґрат впорядкованої фази в мікроскопі складає $0,8337 \pm 0,0001$ нм. Ідеальна кубічна зверхструктура типу M_8C_7 (пр. гр. $P4_332$) має подвоєний (у порівнянні з неврегульованою базисною фазою B1) період ґрат [127], тому для карбіду ванадію, що вивчається, період базисної фази, а B1 = 0,41685 нм. Це значно більше, ніж період неврегульованого карбіду $VC_{0,875}$. Згідно [131], така велика різниця періодів впорядкованого і неврегульованого карбідів $VC_{0,875}$ може спостерігатися тільки при максимальному або близькому до нього ступеню впорядкування.

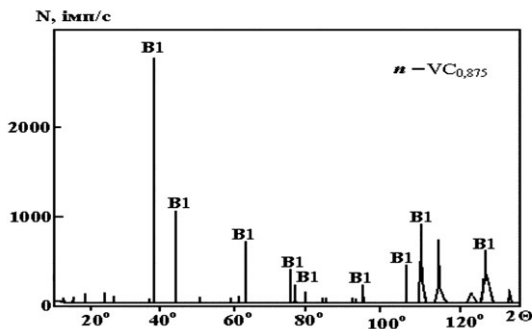


Рис. 1.14. Рентгенограма порошку $VC_{0,875}$, що містить структурні віддзеркалення фази B1 (відзначені на малюнку) і надструктурні віддзеркалення, відповідні кубічній впорядкованій структурі V_8C_7 з просторовою групою $P4_332$ [129]

Співвідношення інтенсивностей структурних і надструктурних віддзеркалень підтверджує близькість ступеня дальнього порядку в карбіді ванадію до максимальної. Крім того, з цього співвідношення виходить, що впорядкована фаза займає весь об'єм речовини, тобто порошок є однофазним.

З аналізу співвідношення інтенсивностей витікає ще один важливий висновок про практичну відсутність кисню в ґратах карбіду; це співпадає з хіміко-аналітичними даними про те, що в ґратах міститься всього 0,1 мас. % кисню.

Аналіз ширини дифракційних віддзеркалень не знайшов яких-небудь відхилень від апаратурної ширини ліній. Відсутність розширення дифракційних ліній узгоджується з досить великою кількістю атомів у нанокристалітах, розсіюючих когерентно.

Пікнометрична густина наноструктурного порошку $VC_{0,875}$ була значно меншою за теоретичну рентгенографічну густина і склала $5,15 \text{ г/см}^3$. Причиною могла бути наявність у зразку компонента з малою густиною (наприклад, фізично адсорбованої води) або ж висока дефектність металевої підґратки, обумовлена наявністю вакантних металевих вузлів (металевих структурних вакансій). Для з'ясування цього пікнометричну густина зміряли після прожарення карбіду у вакуумі. Видалення води при температурі 470 K привело до пікнометричної густини $5,48 \text{ г/см}^3$, що також дещо менше теоретичного значення і пов'язано із наявністю у зразку хемосорбованого кисню. Тільки піс-

ля відпалу при 900 К у вакуумі вдалося отримати пікнометричну густину, рівну $5,62 \text{ г/см}^3$ і співпадаючу з теоретичною густиною.

Досягнення теоретичної густини в результаті відпалу означає, що металева підгратка не містила структурних вакансій і знижена первинна густина була обумовлена адсорбованими домішками води і кисню. Хоча після відпалу при 900 К на поверхні нанокристалітів ще залишається один-два атомних шарів оксидів, різницю між теоретичною і пікнометричною густиною знайти не вдається, оскільки вміст поверхневої оксидної фази менше 0,1 мас. %, а густина оксидів і карбіду ванадію близька по величині.

Найефективнішим і чутливим методом вивчення дефектів на межах розділу і поверхнях наночастинок є електронно-позитронна анігіляція. Захоплення позитронів такими дефектами як вакансії або нанопори приводить до зростання часу життя позитронів у порівнянні з цією величиною для бездефектного матеріалу [136]. По величині часу життя можна судити про тип дефекту.

В роботах [129, 134, 135] час життя позитронів виміряли на порошку карбіду $\text{VC}_{0,875}$ заздалегідь прожареному при 400 К для видалення води. Для порівняння виміряли час життя позитронів у великокристалічному спеченому зразку карбіду ванадію того ж складу $\text{VC}_{0,875}$. Отримані спектри часу життя позитронів показані на рис. 1.15.

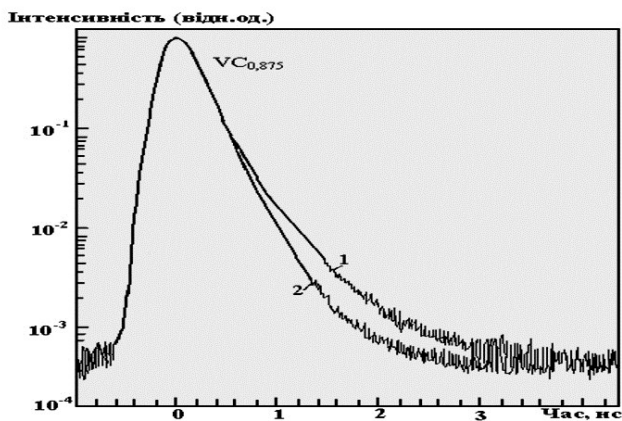


Рис. 1.15. Спектри часу життя позитронів наноструктурованого порошку карбіду ванадію $\text{VC}_{0,875}$ (1) і великокристалічного карбіду ванадію $\text{VC}_{0,875}$ (2) [129]

Із спектрів видно, що середній час життя позитронів у нанопорошку істотно перевищує таке в полікристалі. У спектрі великокристалічного зразка карбіду ванадію присутній тільки короткий компонент 157 ± 2 пс, який відповідає анігіляції позитронів у структурній вакансії вуглецевої підґратки [137, 138]. Кількісний аналіз спектру порошкового зразка показав, що в ньому разом із коротким компонентом, рівним 157 ± 2 пс, присутній довгий компонент 500 пс з відотною інтенсивністю $I_2 = 7\%$.

Згідно [136] довгий компонент обумовлений анігіляцією позитронів у дефектах на поверхні частинок. Захоплення позитронів структурною вакансією означає відсутність дифузії позитрона на великі відстані; в цьому випадку інтенсивності компонент пропорційні об'ємним часткам фаз, що містять дефекти різного типу.

Таким чином, величина відносної інтенсивності довгого компоненту I_2 співпадає з об'ємною часткою поверхні $\Delta V_{\text{пов}} = \Delta DS / V$ в нанопорошку карбіду ванадію. Оцінка показує, що поверхневий шар має товщину ΔD від 0,5 до 0,7 нм і відповідає 3–4 атомним моношарам.

З результатів вимірювання часу життя позитронів виходить, що внутрішня частина нанокристалітів містить тільки неметалічні структурні вакансії, а у поверхневому шарі нанокристалітів карбіду ванадію є дефекти типу вакансійних агломератів. Метод магнітної чутливості з успіхом використовувався для аналізу наноструктурного стану слабких магнетиків [139, 140] і вельми чутливий до перетворень у нестехіометричних карбідах [124–126] і тому був використаний в даній роботі. Магнітну сприйнятливість χ порошку карбіду ванадію $\text{VC}_{0,875}$ в роботах [134, 135] вимірювали в інтервалі температур від кімнатної до 1200 К у вакуумі 1×10^{-3} Па після обробки в соляній кислоті для видалення оксиду ванадію.

Температурна залежність сприйнятливості карбіду ванадію (рис. 1.16) добре узгоджується з літературними даними [141, 142] для великокристалічних зразків.

Це означає слабкий вплив наноструктури карбіду ванадію на його електронні властивості. Порошок карбіду ванадію $\text{VC}_{0,875}$ був спресований холодним способом при тиску 10 МПа. Густина пресування складала 68 % від теоретичної густини карбіду ванадію, що істотно вище за насипну густину порошку, рівну 36 %. Східчастиє спікання таблетки проводилося у вакуумі 1×10^{-3} Па з 400 до 2000 К з кроком 100 К і витримкою при кожній температурі 2 години. Істотні

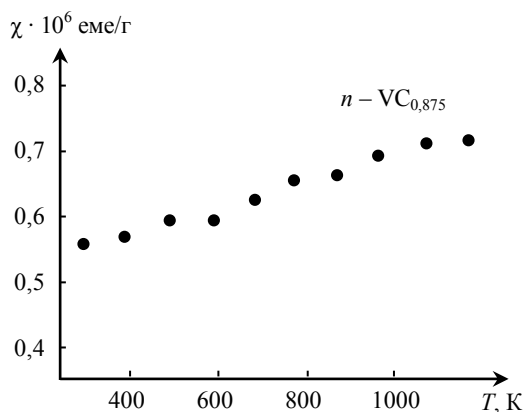


Рис. 1.16. Температурна залежність магнітної сприйнятливості χ , порошку $\text{VC}_{0,875}$ [135]

зміни густини спеченого зразка у порівнянні з густиною пресування знайти не вдалося.

Відносна зміна маси $\Delta m / m$ спікаємого зразка з температурою зображена на рис. 1.17.

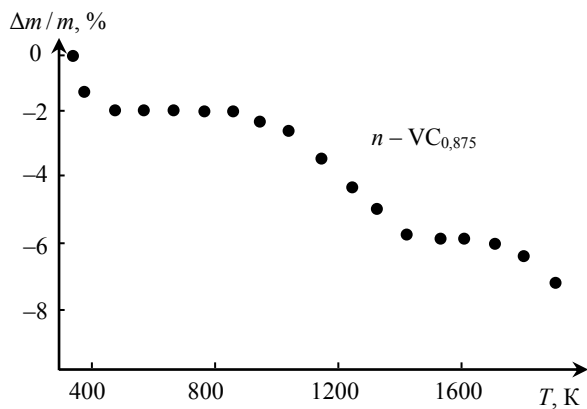


Рис. 1.17. Відносна зміна маси $\Delta m / m$ зразка $\text{VC}_{0,875}$ при спіканні у вакуумі залежно від температури T [134, 135]

Можна виділити три основні етапи втрати маси.

Перший етап – від кімнатної температури до 500 К, пов'язаний із втратою води при прожаренні.

Другий етап відповідає температурному інтервалу 900–1500 К і обумовлений розкладанням і видаленням (завдяки присутності в зразку вільного вуглецю) поверхневої оксидної фази. Після спікання у цьому інтервалі температур колір зразка змінився з чорного, обумовленого поверхневою оксидною фазою, на характерний сірий, відповідний чистому карбїду ванадію.

Третій етап втрати маси починається при температурі 1900 °К і пов'язаний із відомим вакуумним випаровуванням карбїду ванадію тим, що $VC_{0,875}$ відбувається конгруентно без зміни складу зразка [38].

Проведене спікання зразку дозволило зміряти мікротвердість по Віккерсу. Вимірювання проводили в автоматичному режимі при навантаженні 200 г і 500 г і часу навантаження 10 с.

В межах точності вимірювань залежності мікротвердості від величини навантаження не знайдено. Мікротвердість Hv склала 60–80 ГПа, що приблизно в 3 рази перевищує мікротвердість великокристалічного карбїду ванадію (29 ГПа при навантаженні 0,1 і 0,2 кг) [143] і наближається до мікротвердості алмазу. Дійсно, при 300 К мікротвердість наноматеріалів в 2–7 раз вище, ніж Hv звичайного полікристалічного матеріалу [1].

Істотно більш висока мікротвердість зразку карбїду $VC_{0,875}$ отриманого спіканням нанопорошку, може бути пояснена законом Холла-Петча, згідно якому Hv пропорційна $d^{-1/2}$. Аналіз експериментальних даних по мікротвердості компактних нанокристалічних матеріалів, виконаний в [133], показав, що закон Холла-Петча виконується при зміні розміру зерна d в інтервалі від 500 до 20 нм. Карбїд за розміром нанокристалів, що вивчається, відповідає цьому інтервалу.

За наслідками фізико-хімічного дослідження порошку карбїду ванадію автори [129, 134, 135] запропонували наступну модель будови його нанокристалів. Нанокристали є сильно зігнутими пластинко-дисками діаметром від 400 до 600 нм і завтовшки 15–20 нм.

Внутрішня частина нанокристаліту є впорядкованим карбїдом V_8C_7 з високим ступенем дальнього порядку і нехтує малим вмістом розчиненого в ній кисню. У поверхневому шарі нанокристалів у кількості 3,1 мас. % знаходиться хемосорбований кисень і міститься значне число вакансійних агломератів, що свідчить про його рихлу структуру.

Товщина поверхневої фази не перевищує 0,7 нм або чотири атомні моношари.

Спостережувана морфологія нанокристалічного порошку нестехіометричного карбіду ванадію може бути слідством розтріскування зерен по межах розділу неврегульованої та впорядкованої фаз. Дійсно, високотемпературні рентгенівські вимірювання [128] свідчать, що при температурі 1413 ± 20 К, в результаті фазового переходу безладдя-порядок $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$, спостерігається стрибкоподібне збільшення періоду кристалічної ГЦК підгратки на $0,0004$ нм; розмір доменів впорядкованої фази складає приблизно 20 нм. Згідно [130, 131], впорядкування $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$ відбувається по механізму фазового переходу першого роду при температурі 1368 ± 12 К; при 300 К параметр a_{B1} базисних кристалічних ґрат загартованого неврегульованого карбіду $VC_{0,875}$ на $0,0002$ нм менше ніж впорядковані карбіди з тим же змістом вуглецю [130, 131]. Різниця в об'ємах неврегульованої та впорядкованої фаз приводить до виникнення напружень і подальшого розтріскування по межах розділу фаз.

Можливий і інший механізм формування наноструктури. Перший рід фазового перетворення безладдя-порядок приводить до утворення доменів впорядкованої фази, між якими унаслідок нестикування атомної структури антифазних доменів виникають напруження. Вони з часом приводять до розтріскування зерен початкової неврегульованої фази по межах антифазних доменів впорядкованої фази.

Для надійного з'ясування механізму подрібнення зерен при впорядкуванні потрібні спеціальні дослідження.

Формування наноструктури порошку нестехіометричного карбіду ванадію $VC_{0,875}$ обумовлено процесом, що відбувається в цьому матеріалі фазовим переходом безладдя-порядок $VC_{0,875} \rightarrow V_8C_7$. Нанокристаліти впорядкованого нестехіометричного карбіду ванадію у формі викривлених дисків діаметром не більше 600 нм і завтовшки 15 – 20 нм утворюються в результаті розтріскування частинок розміром до 1 мкм. Поверхневий шар нанокристалітів має товщину $0,5$ – $0,7$ нм, містить хемосорбований кисень і значне число вакансійних агломератів, що свідчить про його рихлу структуру. Наноструктура в карбіді ванадію приводить до зростання мікротвердості приблизно в 3 рази.

Можна вважати, що перетворення безладдя-порядок, які відбуваються із зміною об'єму, можуть застосовуватися для формування наноструктурного стану інших матеріалів, у тому числі сильно нестехіометричних з'єднань.

Резюме

Студентам під час виконання самостійної роботи, або написанні реферату з наноматеріалів поряд із літературними даними, де узагальнені результати експериментальних і теоретичних досліджень, виконаних різними ученими, слід обов'язково розглянути методи отримання нанокристалічних порошків, їх дисперсність і можливі сфери впровадження з економічною складовою.

Наприклад, в авіації застосовуються радіопоглинаючі керамічні матеріали, в матриці яких безладно розподілені тонко дисперсні металеві наночастинки, а ниткоподібні монокристали (вуса) і полікристали (волокна) володіють дуже високою міцністю і тому використовуються як наповнювачі легких композиційних матеріалів аерокосмічного вживання.

Нанорозмір зерен обумовлює велику розвиненість і протяжність міжзеренних кордонів розділу, які при розмірі зерна від 100 до 10 нм містять від 10 до 50 % атомів нанокристалічного твердого тіла. Крім того, самі зерна можуть мати різні атомні дефекти – наприклад, вакансії або їх комплекси, дисклінації і дислокації, кількість і розподіл яких якісний інше, ніж у великих зернах розміром 5–10 мкм і більш

Зменшення розміру наночасток від 4 до 1 нм супроводжується [незалежно від того, чи є матеріал підкладки провідником (вуглець) або ізолятором (SiO_2 , Al_2O_3 , цеоліт)] зростанням енергії зв'язку різного рівня.

З економічної точки зору дуже важливо обґрунтувати вибір нанотехнології та методу отримання наночастинок конкретного розміру і форми, а також структури і парагенезису.

Контрольні запитання до розділів 1.1.–1.7.

1. Які основні закономірності утворення нанокристалічних частинок методом випаровування і конденсації?
2. Які умови утворення наночастинок при охолодженні пари в зоні конденсації?
3. Який потрібен тиск інертного газу для отримання наночастинок і чому внутрішня межа зони конденсації знаходиться поблизу випарника?

4. Чому зовнішня межа зони конденсації знаходиться усередині реакційної камери діаметром не меншим 0,1 м?
5. Чому в процесі конденсації металевої пари під час утворення наночастинок істотну роль грають конвективні потоки газу?
6. Як змінюються розміри наночастинок при збільшенні тиску газу під час їх синтезу?
7. Коли збільшується середній розмір частинок, а потім наближається до граничного значення в області тиску більше 2500 Па?
8. Розповісти про найпростіший спосіб отримання нанокристалічних порошоків.
9. Коли вперше виконані роботи з газофазного синтезу наночастинок?
10. Як здійснюється процес випаровування Zn, Cd, Se і As у вакуумі, у водні, азоті та вуглекислому газі?
11. Чому розмір одержуваних наночастинок залежить від тиску і атомної ваги газу під час конденсації пари?
12. Який найпоширеніший хімічний метод отримання високодисперсних порошоків нітридів, карбідів, болідів і оксидів?
13. Чому плазмохімічний синтез забезпечує високі швидкості утворення, конденсації та з'єднання наночастинок і відрізняється достатньо високою продуктивністю?
14. Чому молекулярні кластери відкривають, раніше не відомі поліморфні модифікації речовин з нанометровими розмірами структурних елементів?
15. Чому металокарбогедрени (особливо крупні кластери, що складаються з двох або більш сполучених між собою додекаедрів) утворюються в умовах високої концентрації вуглеводню і великої потужності лазерного випромінювання, сприяючого дегідрогенізації вуглеводню, тобто в умовах підвищеного вмісту вуглецю в плазмі?
16. В чому полягає спосіб отримання наночастинок за допомогою колоїдних розчинів?
17. Як одержують нанокристалічні порошки сульфідів за допомогою реакції сірководневої кислоти H_2S або сульфиду Na_2S з водорозчинною сіллю металу?
18. Як можна виділити металеве ядро, де найближчими сусідами атома металу є тільки металеві атоми, і зовнішню оболонку з металевих атомів, частково пов'язаних з молекулами ліганду?

19. Чи можна віднести до методів осадження спосіб отримання нанокристалічних композицій з карбіду вольфраму і кобальту?
20. Як здійснюється отримання високодисперсних металевих порошків методом термічного розкладання різних солей?
21. Як здійснити піроліз розкладання металоорганічних сполук в ударній трубі?
22. Яким чином одержують високодисперсні порошки карбіду і нітриду кремнію полікарбосіланів, полікарбосілоксанів і полісілазанів при температурі приблизно 1600 K?
23. Пояснити: поширений метод отримання високодисперсних металевих порошків є відновлення з'єднань металів (гідрооксидів, хлоридів, нітратів, карбонатів) в струмі водню при температурі менше 500 K?
24. Чому основним недоліком термічного розкладання є порівняно невисока селективність процесу?
25. Чому основою механосинтезу є механічна обробка твердих сумішей, в результаті якої відбуваються подрібнення і пластична деформація речовин?
26. Чому при механосинтезі швидшає масоперенос і здійснюється перемішування компонентів суміші на атомарному рівні, активується хімічна взаємодія твердих реагентів?
27. Як синтезовані порошки нітридів перехідних металів з розміром частинок декілька нанометрів з металевих порошків у вібротликах в атмосфері N_2 ?
28. Яка залежність розміру зерен і в розмолотому порошку $Ti_{44}C_{56}$ від тривалості помелу t в процесі механосинтезу карбіду титана?
29. Який взаємозв'язок тривалості t механосинтезу і розміру зерен карбіду титана з твердістю спеченого компактного карбіду титана?
30. Як детонаційний синтез дозволяє одержувати тонкодисперсні порошки в динамічних умовах, коли важливу роль набувають кінетичні процеси?
31. Пояснити утворення частинок ультрадисперсного алмазу, що відбувається до досягнення площини Чепмена-Жуге?
32. Які пояснити детонаційний спосіб синтезу різних морфологічних форм вуглецю і нанопорошків оксидів Al, Mg, Ti, Zr, Zn?
33. Чому нанокристалічні керамічні матеріали інтенсивно досліджуються останнім часом?

34. Як отримати тверді та одночасно некрихкі, стійки до розтріскування матеріали?
35. Яка температурна залежність сприйнятливості карбїду ванадію?
36. Яка відносна зміна маси $\Delta m / m$ зразка $VC_{0,875}$ при спіканні у вакуумі залежно від температури T ?
37. Чому внутрішня частина нанокристалїту є впорядкованим карбїдом V_8C_7 з високим ступенем дальнього порядку і нехтує малим вмістом розчиненого в нїй кисню?
38. Який є інший механїзм формування наноструктури, де перший рїд фазового перетворення безладдя-порядок приводить до утворення доменів впорядкованої фази, між якими унаслідок нестикування атомної структури антифазних доменів виникають напруження?
39. Чому наноструктура у карбїді ванадію приводить до зростання мікротвердостї приблизно в 3 рази?

2. ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯМ І ЕЛЕКТРОЛІЗОМ

Однією з основних задач, що стоять перед дослідниками в області матеріалознавства на даному етапі є створення та впровадження нових матеріалів із покращеними функціональними характеристиками та способів їх отримання.

В матеріалознавстві використовується загальний підхід до дослідження різних груп матеріалів, що базується на встановленні взаємозв'язків у ланцюжку «синтез–склад–структура–властивість». Однак все частіше з'являються системи, в яких такий ряд потребує включення нового, проміжного елемента – «наноструктури». Найбільш важливою особливістю цих матеріалів є те, що їх фізичні та хімічні властивості значно відрізняються від властивостей їх масивних аналогів [1–3]. Причини подібної поведінки пов'язані з двома явищами: високою дисперсністю цих матеріалів – кількість атомів, що знаходяться на поверхнях розділу приблизно рівна кількості атомів в зернах, волокнах чи шарах; розміри структурних елементів матеріалу (діаметр часток, товщина шарів і т. ін.) мають порядок Дебройлівської довжини хвилі електрона [3]. Оскільки їх властивості суттєво залежать не лише від елементного та фазового складу, а й від будови міжзерених границь, дисперсності та інших фрагментів нанометрових розмірів, то зміна геометрії матеріалів на нанорівні надає можливість для підгонки властивостей наноматеріалів, створює основу для їх нового використання у різних областях науки та техніки.

В останні десятиріччя в багатьох областях промисловості знаходять широке застосування системи нанометрової товщини. На їх основі виготовляються активні компоненти пристроїв обчислювальної техніки та техніки зв'язку, термічно стійкі з високими швидкостями ввімкнення.

З розширенням сфери застосування з'являється необхідність у покращенні методів отримання тонких плівок.

2.1. Отримання наноструктур шляхом електороосадження

Процес отримання наноструктурованих матеріалів полягає у створенні потоку часток, спрямованого вбік оброблюваної підкладки, і наступної їх конденсації з утворенням металевих шарів на поверхні, що покривається.

Ефективність процесу характеризується його продуктивністю, чистотою та рівномірністю товщини покриття, що наноситься.

Наноструктуровані матеріали можна отримати методами випаровування; розпилення; хімічного осадження з газового середовища, гальванотехніки та ін [4].

Електроосадження дозволяє чітко контролювати як товщину і однорідність покриття, так і параметри осадження. І, в той же час, є особливо привабливим у зв'язку з низькою вартістю обладнання і матеріалів.

Два методи електроосадження було розроблено для отримання тонких покриттів: електолізу та електрофорезу. Особливості обох процесів наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

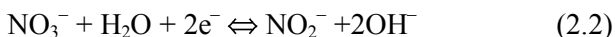
Порівняльна характеристика методів електроосадження

Параметр	Електрофорез	Електролітичне осадження
Середовище	Суспензія	Розчин
Рухомі частки	Частки	Іони
Електродні реакції	Відсутні	Електрогенерація OH^- і нейтралізація катіонів
Робоча рідина	Органічний розчинник	Змісь (вода–органіка)
Необхідна провідність рідини	Низька	Висока
Ступінь осадження	$1-10^3$ мкм/хв.	$10^{-3}-1$ мкм/хв
Товщина покриття*	$1-10^3$ мкм	$10^{-5}-10$ мкм
Однорідність покриття**	В масштабі розмірів часток	В нанометровому масштабі

* контролюється шляхом зміни часу осадження, напруги, густини струму;

** контролюється електричним полем.

У методі катодного електролітичного осадження, для утворення основи на поверхні електроду використовуються наступні реакції



Деякі інші катодні реакції, що можуть бути використані для утворення основи розглянуті в літературі [10]. В реакціях (2.1–2.3) вода використовується для отримання OH^- , і збільшення рівню кислотності, що дозволяє отримувати покриття заданої стехіометрії на електроді.

При електролітичному осадженні іони металу гідролізовані електрогенованою основою (рис. 2.1) утворюють оксидні, гідрооксидні або переоксидні покриття на підкладці.

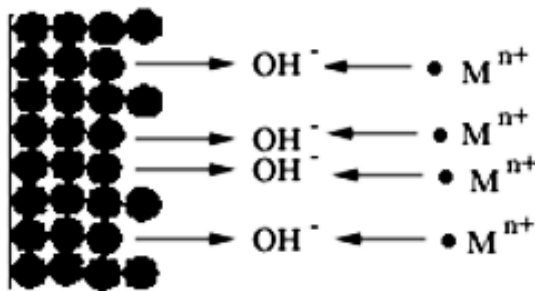


Рис. 2.1. Схема електролітичного осадження керамічних часток

Гідрооксидні і переоксидні покриття можуть бути приведені, шляхом термообробки, до відповідних окислів. Результатом гідролізу є накоплення колоїдних часток поблизу електроду. Відповідно до теорії стабільності ліофобних колоїдів [8, 9], можна зробити висновок, що утворення покриттів відбувається завдяки флокуляції викликаній електролітом. Коагуляція колоїдних часток поблизу катода може бути посилена за допомогою електричного поля [11], електрогідродинамічних потоків [12] та тиска з боку новоутворених часток.

Електролітичне осадження підпорядковується закону Фарадея. Кількість осаженного матеріалу може контролюватися як за допомогою густини струму, так і часу осадження. На рис. 2.2 наведено зале-

жність маси осадженого матеріалу від часу осадження для титанових, цирконієвих та алюмінієвих покриттів [6] отриманих з розчинів № 1–3 таблиця 2.2.

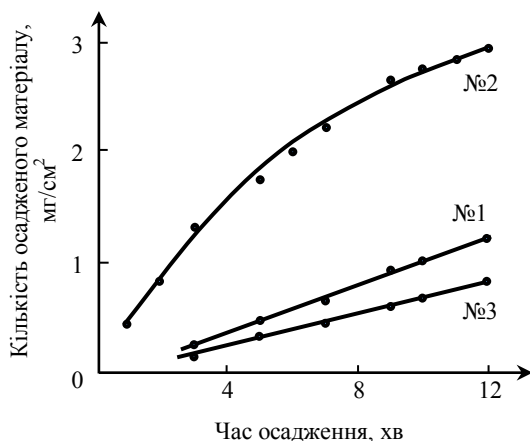


Рис. 2.2. Залежність маси осадженого матеріалу від часу осадження.
1–5 мМ TiCl_4 ; 2–5 мМ ZrOCl_2 ; 3–5 мМ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Таблиця 2.2

Склад розчинів та умови нанесення [6]

№ п/п	Матеріал	Присад-ка	Розчин	Темп-ра (С)	Густина струму (мА/см²)
1	5 мМ TiCl_4	0,01 М H_2O_2	Метилен–вода (об’ємне співвідношення 3:1)	1	20
2	5 мМ ZrOCl_2	–	Вода	20	20
3	5 мМ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	–	Етилен–вода (об’ємне співвідношення 19:1)	20	5
4	2,5 мМ TiCl_4 + 2,5 мМ ZrOCl_2	0,02 М H_2O_2	Метилен–вода (об’ємне співвідношення 3:1)	1	20
5	0,02М SnCl_4	0,15 М H_2O_2	Етилен–вода (об’ємне співвідношення 19:1)	20	10

Використання іонів замість керамічних часток надає можливість кращого контролю однорідності покриття і ступеню осадження. На рис. 2.3 наведено електронно-мікроскопічні знімки цирконієвого покриття на підкладці з вуглецевого волокна.

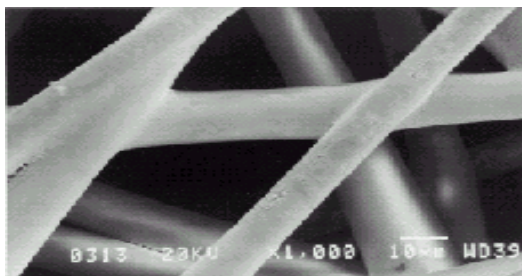


Рис. 2.3. Електронно-мікроскопічні знімки цирконієвого покриття на підкладці з вуглецевого волокна

Для отримання керамічних нанопокриттів з відповідних гідроксидів та пероксидів, шляхом електролізу, використовується два різних методи. Метод «пероксопередника» розроблено для вирішення проблем пов'язаних із осадженням TiO_2 [13] і Nb_2O_5 з водних розчинів [6, 13]. Більшість проблем електроосадження подібних окислів пов'язані з використанням води для утворення основи (2.1–2.3). Як відомо, солі титану та ніобію негайно реагують з водою формуючи осад.

Проблема електроосадження титану вирішена [6] шляхом використання пероксокомплексу титану, якому характерні стабільність в воді і катіонний характер. Електроосадження TiO_2 базується на гідролізі пероксокомплексу на катоді та утворенні гідратованого пероксиду. Оксидні покриття будуються шляхом подальшої термічної дегідратації «пероксопередника». Одразу після осадження титанові покриття знаходяться в аморфному стані. Після відпалу при $400\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається кристалічна структура. Подібним способом отримують покриття і з оксиду ніобію [6], SnO_2 , ZrTiO_4 , та інших окислів, координаційних з'єднань і композитів [11].

Загалом осадження за методом «пероксопередника» веде до отримання аморфних покриттів. Отримання кристалічних наноструктур проходить після відпалу за температури вище $400\text{ }^\circ\text{C}$ [6, 13].

ZrTiO_4 було осаджено за методом «пероксопередника» [11] (розчин № 4 табл. 2). В роботі зазначається, що використання «пероксопередника» забезпечує однаковий ступінь осадження кожного з компонентів, що дозволяє отримувати покриття заданої стехіометрії. Товщина покриття складала $\sim 100\text{--}200\text{ нм}$.

На відміну від електроосадження окремих компонентів, покриття отримані з суміші солей титану та цирконію аморфні до 600 °С. Кристалізація проходить після відпалу 700 °С, 1 год. Отримане покриття не є простою сумішшю індивідуальних компонентів, а носить складний характер. Тобто, даний підхід перспективний для отримання складних керамічних наноструктур, таких як BaTiO_3 . [6, 11, 13] і ін.

Як вказується в [6], метод «пероксопопередника» не підходить для осадження матеріалів, таких як RuO_2 . Частки рутенію викликають розклад H_2O_2 в розчині. Тому для осадження RuO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , PbO і деяких інших матеріалів [6, 14] проводиться за методом гідроксидного або пероксидного «попередника». Для отримання складних керамічних нанопокриттів: $\text{ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{--RuO}_2$ застосовують метод гідроксидного або змішаного «попередника».

2.2. Отримання магнітних наноструктурованих матеріалів

Електроосаджені магнітні плівки, а особливо багат шарові структури, останнім часом, притягують до себе особливу увагу у зв'язку з відмінністю їх властивостей та структури від матеріалів осаджених при звичайному металургійному процесі.

При отриманні покриттів із заліза застосовують розчини сірчанокислої, хлористої та борфтористоводневої солей заліза. Залізо у звичайній атмосфері швидко покривається бурим нальотом гідратованого окислу заліза. При пропалюванні на повітрі залізо окислюється, перетворюючись в Fe_3O_4 або Fe_2O_3 , FeO . У водних розчинах залізо утворює два види іонів різної валентності $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, яким відповідають два види окислів FeO , Fe_2O_3 і два види гідратів окислів $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Покриття заліза отримані шляхом електроосадження при високих температурах, низьких густинах струму та високій концентрації електроліту мають низькі механічні властивості. При зростанні густини струму механічні властивості покриттів (твердість, опір розриву) зростають.

У хлористих залізних електролітах різної концентрації солі заліза (200–600 г/л) в діапазоні температур (25–100 °С) і густини струму (2–140 А/дм²) існує можливість отримання покриттів у широкому діа-

пазоні мікротвердості 135–647 кг/мм², яка зменшується з ростом температури електроліту. Пористість отриманого покриття зростає зі збільшенням густини струму та зниженням температури електроліту.

Використання хлористих електролітів при електроосадженні заліза забезпечує отримання дрібнозернистих осадів з високими механічними властивостями. Дані електроліти допускають застосування високих густин струму. Процес осадження заліза в них протікає з високим виходом за струмом (0,4–0,5 мм/г). Зміна густини струму супроводжується незначними (1,5–2 %) коливаннями виходу за струмом, що дозволяє точно визначити тривалість процесу.

Процес електроосадження заліза в кислих хлористих електролітах проводять із застосуванням розхідних анодів. Розчинення аноду відбувається хімічним та електрохімічним шляхом. Зменшення густини струму приводить до більш швидкого розчинення аноду.

Осадження заліза з малоконцентрованих хлористих електролітів супроводжується надлишковим розчиненням анодів і накопиченням заліза в електроліті. При досить високих густинах струму швидкість розчинення анодів перевищує швидкість осадження заліза (приблизно на 10–20 %). Це збільшення концентрації хлористого заліза в деякій мірі компенсується втратами електроліту під час роботи ванни.

Кислотність електроліту є одним з найважливіших параметрів катодного процесу електроосадження заліза. При недостатньому рівні рН відбувається випадання осаду $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в електроліті. Збільшення ж кислотності знижує вихід за струмом.

Великий вплив на величину рН гідратоутворення має наявність в електроліті іонів Fe^{3+} . За наявності відновлюючого агента іони Fe^{3+} реагують з ним наближуючись до найбільш стійкого ступеня окислення, що відповідає двохвалентному стану: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Схильність електроліту до окислення $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ зростає з ростом температури та зниженням кислотності електроліту. Як результат існує необхідність підтримувати надлишок вільної кислоти в електроліті.

При застосуванні високих густин струму швидкість відновлення іонів H^+ настільки висока, що зменшення їх кількості у катодному шарі не встигає компенсуватись за рахунок їх притоку з електроліту. В результаті чого рівень кислотності електроліту поблизу катоду стає меншим ніж у загальному об'ємі електроліту [6].

При електроосадженні Fe з гарячих хлористих електролітів рівень кислотності у катодному шарі зростає.

Процес осадження твердого Fe зазвичай проводять із розчинними анодами. Для зменшення забруднення електроліту анодним шлаком застосовують аноди з малим вмістом домішок.

Загальну кількість анодів визначають так щоб їх площа була в 1,5–2 рази більша за площу катодів (поверхонь, що покриваються).

Найбільш простий спосіб отримання багатошарових магнітних структур можливий при багаторазовому переносі підкладки з одного електроліту в інший, в кожному з яких осаджується плівка відповідного металу.

У новітніх методах електроосадження багатошарових структур застосовується той факт, що у багатьох металів суттєво відрізняються їх рівноважні потенціали відновлення [24]. Так, наприклад, немагнітні метали Cu, Ag, Au можуть осаджуватись при малих (іноді навіть додатніх) потенціалах катоду.

Магнітні елементи групи заліза ефективно осаджуються за досить високих від'ємних потенціалів катоду. Різниця між ними може складати 600 мВ і більше [24, 25]. Тобто застосування імпульсної напруги на катоді надає можливість отримувати багатошарові структури з одного електроліту.

На рис. 2.4 наведено суміщені діаграми Пюрбаха для міді та нікелю [24, 25].

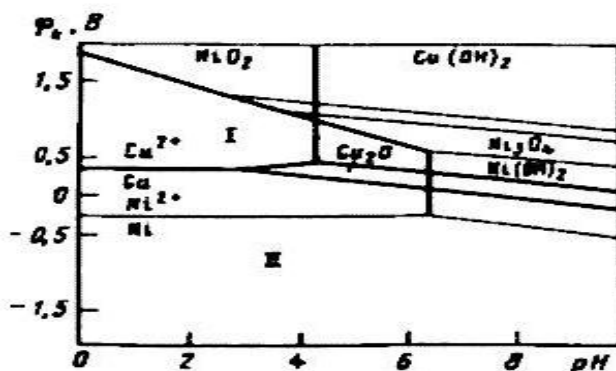


Рис. 2.4. Суміщена діаграма Пюрбаха міді та нікелю [25]

Із сумішених діаграм Пюрбаха для міді та нікелю видно, що при потенціалі катоди в області I на катоді буде осаджуватись лише мідь.

Якщо ж катодний потенціал буде знаходитись в області II – будуть осаджуватись як мідь так і нікель

У технології електроосадження багатошарових структур з одного електроліту використовується електроліт, що містить солі обох металів.

Гранична густина струму осадження кожного елемента в цьому випадку залежить від його концентрації в електроліті.

На рис. 2.5, у якості прикладу, наведено залежність густини струму осадження міді від потенціалу катоду для електролітів з різним вмістом іонів міді.

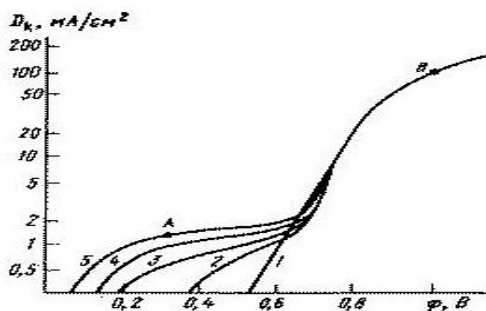


Рис. 2.5. Залежність густини струму осадження міді від потенціалу катоду для електролітів з різною концентрацією іонів Cu^{2+} , в $\text{г} \times \text{іон/л}$ [3].

1 – $0,2\text{--}4,25 \times 10^{-3}$; 3 – $8,25 \times 10^{-3}$; 5 – 17×10^{-3}

Із солей металів до складу електроліту входили сірчаноокислий нікель (NiSO_4), хлорид нікелю (NiCl_2) та сіркоокисла мідь [25]. Крива 1 відповідає простому електроліту, що містить лише іони нікелю з потенціалом насичення, що відповідає точці В. По мірі збільшення в електроліті вмісту іонів міді у вольтамперній характеристиці процесу електроосадження спостерігається друга область насичення (точка А), яка визначається граничною густиною струму осадження міді при значно менших потенціалах на катоді. Тобто при потенціалі катоду 100–500 мВ (точка А, рис. 2.5) на ньому буде осаджуватись чиста мідь, оскільки цього потенціалу недостатньо для осадження нікелю. Різкий підйом потенціалу катоду до величини 1000 мВ (точка В на рис. 2.5) призводить до виділення лише нікелю, так як швидкість осадження міді залишається малою у порівнянні зі швидкістю осадження нікелю.

Для отримання багатошарових структур необхідно на катод електролітичної ванни періодично подавати імпульси напруги різної ам-

плітуди та тривалості, під час яких на катоді буде осаджуватись відповідний метал. В залежності від режимів подачі імпульсів розрізняють потенціостатичне та гальваностатичне імпульсне електроосадження.

При гальваностатичному осадженні густина струму на катоді підтримується на постійному рівні, під час кожного імпульсу. Так, при отриманні Cu–Ni багатошарових структур [25] густина струму при осадженні міді складала $1,5 \text{ mA/cm}^2$, в той час як при осадженні шару нікелю густина струму підтримувалась на рівні 100 mA/cm^2 . В потенціостатичному режимі постійними на катоді підтримувались напруги: $\approx 400 \text{ мВ}$ для міді і $\approx 1000 \text{ мВ}$ для нікелю. При імпульсах тривалістю $5,5 \text{ с}$ і $0,2 \text{ с}$ для Cu і Ni відповідно, формувались шари цих металів товщинами по 100 Å .

Потенціостатичний режим осадження дозволяє отримувати, у більшості випадків, більш чітку границю між шарами в магнітних багатошарових структурах.

При оптимальному виборі режимів електролітичного осадження вміст магнітного елемента в немагнітному і навпаки може не перевищувати $0,5\text{--}0,1 \%$ [24].

Авторами [26] розроблено спосіб отримування шляхом електроосадження надтонких магнітних плівок Fe та Co на мідних монокристалічних підкладках з водних $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4/\sim\text{Fe}$ або CoSO_4 розчинів електролітів та з органічного електроліту (карбонат пропілен) для зменшення виділення H_2 під час осадження заліза.

Застосовувався водний електроліт складу $0,3 \text{ м. Na}_2\text{SO}_4/1 \text{ мм CoSO}_4$ для осадження кобальту, або $\text{Na}_2\text{SO}_4/10 \text{ мм FeSO}_4$ для електроосадження заліза. Видалення кисню з електроліту проводилось шляхом дегазації із застосуванням надчистого азоту.

Платиновий дріт застосовувався у якості зустрічного електроду, потенціал мідного електроду вимірювався у порівнянні до стандартного електроду з хлористої ртуті.

Мідні підкладки, що застосовувались при електроосадженні, попередньо електрополірували в 65% водному розчині H_3PO_4 . Переніс підкладки в електрохімічну комірку проводився у водному розчині, з метою запобігання дегідратації під час контакту з повітрям.

Шадров та ін. [27] отримували плівки сплавів на основі Co–W шляхом електрохімічного осадження на мідні підкладки з сульфатно-хлористих електролітів близьких за складом до описаних в [29]. Використовувались наступні режими осадження Co–W плівок: $\text{pH} = 6,6$,

густина струму – 10 мА/см² температура електроліту 18–50 °С. Для отримання плівок Co–Ni–W, складу 10 ат. % Ni та 15 ат. % W кислотність складала 3,5–5,3, густина струму – 55 мА/см², температура – 18–55 °С. Со-вмісні металооксидні гетероструктури отримували електрохімічним осадженням в пори, сформовані на поверхні алюмінію АД-1 анодуванням у сірнокислому електроліті за умов описаних в [28].

Авторами відмічається, що при електроосадженні кобальта в пори анодного окислу алюмінію отримані зразки, що складаються з голкоподібних феромагнітних часток, близьких за розмірами до однодоменних, що перемагнічуються некогерентним обертанням

В суцільних плівках Co–W, Co–Ni–W, осаджених за кімнатної температури спостерігалась магнітостатична взаємодія. Структура плівок являла собою набір кристалітів, розбитих на блоки.

Укрупнення кристалітів і зменшення кількості адсорбованих домішок, що відбувається при підвищенні температури електроліту і зниженні рівню кислотності викликало [28] порушення однодоменності структури плівок.

2.3. Вплив морфології підкладки на форму і розміри наноструктур

На утворення наноструктур на підкладці під час електроосадження впливає кристалічна структура підкладки, енергія адгезії, орієнтація кристалічної ґратки поверхні електрода, кристалографічна невідповідність на границі розділу плівка – підкладка, дефекти поверхні та морфологія підкладки. Останні два фактори дозволяють використовувати поверхню підкладки у якості трафарету [5] для формування необхідної нанокристалічної структури, що дозволяє уникнути технологічно складних способів управління морфологією наноструктур. Таким чином існує можливість отримувати однорідні нанопокриття, покриття на вибраних ділянках підкладки і отримання наноматеріалів шляхом пропитки пористих підкладок [6].

В роботі [7] досліджувались початкові стадії осадження срібла з кислотного розчину на підкладку з високоорієнтованого піролітичного графіту (ВОПГ). Показано, що осадження починається на границях зерен, дислокаціях, гранях уступів поверхні електрода; на гладких ділянках підкладки зародків срібла не було виявлено.

Дослідження, за допомогою скануючого тунельного мікроскопу, електроосадження срібла на ВОПГ підкладки показує [5], що у зв'язку з слабкою взаємодією підкладки з осаджуємим матеріалом, осадження срібла, в першу чергу відбувається на уступах граней і інших дефектах поверхні підкладки, а потім і на плоских поверхнях ВОПГ. Подібний ріст плівки схематично показано на рис. 2.6.

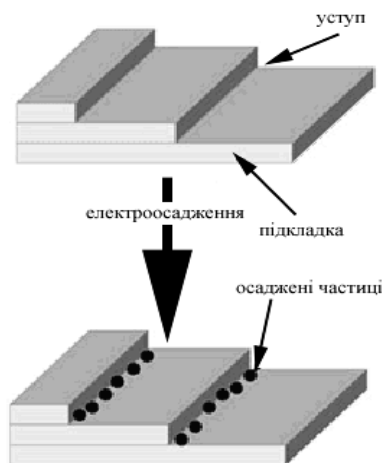


Рис. 2.6. Схема синтезу масивів наночастиць на підкладці

Фав'є та ін. [15] намагались виготовити водневі сенсори та електронні ключі за допомогою електронанесення наночастиць паладію на уступи граней графітової підкладки. Двовірні розгалужені паладієві острівці розмірами 100–160 нм було отримано на ВОПГ з кислотного водного розчину хлориду паладію з надлишком перхлорату натрію під напругою порядку декількох мілівольт вищою за порогові напруги початку реакції виділення водню. У роботі [16] нанокристали паладію було отримано на площині спайності ВОПГ з розведеного (1,0 мМ) PtCl_6^{2-} – електроліту. Осадження нанокристалів паладію відбувалось шляхом миттєвого зародкоутворення і дифузійно-обмеженого механізму росту, який приводить до вузького розподілу розмірів часток, і з середнім діаметром кристалітів менш як 40 Å.

Учені проводили електроосадження паладію на платинову фольгу з розчину 0,1 М PdCl_2 + 1 М HCl за різних потенціалів між елек-

тродами відносно зворотного водневого електрода у розчині $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Мінімізація нерівномірності осадження проводилась за допомогою використання схеми з двома паралельними анодами великої площі між якими розміщувався катод з у 5–6 разів меншою площею. Отримані результати свідчать про розкид товщини покриття від 7 до 16 нм. Відповідно до результатів електронної мікроскопії максимальна товщина покриття досягалась на дефектних ділянках підкладки.

Ямасакі [19] отримував Ni–W нанокристалічні сплави за різних параметрів осадження та концентрації ванни. Ванна складалась з сульфату нікелю, вольфрам-натрієвої солі, хлориду амонію та лимонної кислоти. Осадження проводилось на підкладку Si (001). Отримано зернисту структуру, середній розмір отриманих зерен складав близько 3 нм.

В [5] вказується, що Бера та ін. проводили електроосадження паладію на поверхню алюмінієвої підкладки, отриманої з DVD диску, що містить тонкий (~ 50 мкм товщиною) шар алюмінію між двома шарами полікарбонату. Алюмінієвий шар з отворами, нанесеними лазером, було виділено шляхом зняття полікарбонатного шару. Паладієві наночастиці з розчину хлориду паладію переважно осідали на ями, утворені під час запису інформації, в алюмінієвому шарі. Електронно мікроскопічні знімки алюмінієвої підкладки до та після осадження паладію наведено на рис. 2.7, а, б відповідно.

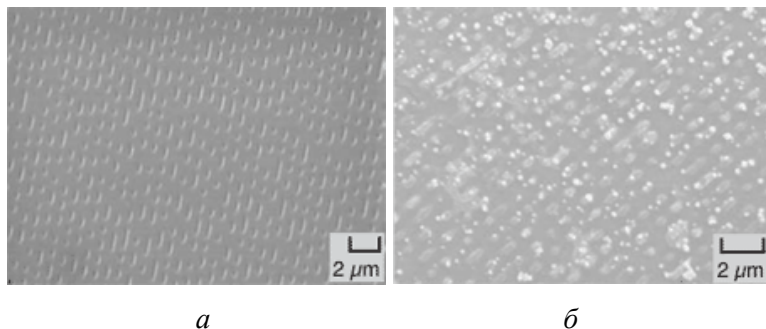


Рис. 2.7. Електронно мікроскопічні знімки алюмінієвої підкладки до (а) та після (б) осадження паладію

Для вивчення впливу поверхні електрода наночастиці паладію було електроосаджено на свіжесколоту графітову підкладку [5]. Було виявлено, що наночастиці паладію мають чітку, у більшості випадків

сферичну огранку. Зародки утворюються майже по всій поверхні підкладки, однак велика кількість наночастиць біля границь та граней вказує на їх переважне утворення навколо дефектів.

Ріст зародків паладію, як зазначається в [5], під час електроосадження на електрод з AISI 316 нержавіючої сталі, переважно проходить по границях зерен, отворах та неупорядкованих ділянках підкладки.

Хоча зародкоутворення і відбулось переважно по границях зерен, екстенсивний ріст спостерігався лише для зародків в межах інтер'єру.

Причиною невідповідності осадження паладієвих частинок у межах зерна і на границі зерен, вказується, наявність окисних хребтів на границях зерен, де утворення оксиду хрому протікає більш легко за кімнатної температури. Тому ріст зародків на окисних хребтах був повільніший, ніж в межах інтер'єру зерна.

У випадку використання аморфної вуглецевої підкладки [5] зародкоутворення паладієвих наночастиць не мало переважних місць, і носило фрактальний характер.

Залежність форми і розмірів наноструктур від виду підкладки наведено в таблиці 2.3.

Для виготовлення нановолокон, трубок, прутів у якості підкладок можуть бути використані протравлені мембрани, пористий алюміній чи інші нанопористі структури, у тому числі полімери, метали, напівпровідники і т. ін.

Паладієві наноматеріали глобулярної форми [5] було отримано з ванни, що вміщувала розчини хлориду паладію поліетиленгліколю та полівінілпірролідону. Параметри глобулярної структури залежали від присадок полімеру.

Виробництво нікелевих та кобальтових нанодротів було проведено Вітні [18] при постійній напрузі. Для виготовлення нанодротів на полікарбонатній пористій мембрані спочатку було нанесено мідну плівку для виготовлення робочого електроду. Осадження проводилось на мідний катод через пори мембрани. Було виявлено, що потік осаджуємого матеріалу прямопропорційний області на яку проводилось осадження будь-якій напрузі.

**Підкладки, що використовуються для отримання
металевих наноструктур [5]**

Підкладка	Елемент, що осаджується	Форма і розміри покриття
ВОПГ	Ag	Пласкі островки
		Кластери 10 нм
		Форми диску 20–60 нм, висотою 1,5–5 нм
	Au	500 × 70 нм
	Mo	Нанодроти
	Pd	Островки 100–160 нм
	Pt	
Графітова поверхня	Pd	
	Ni	Сферична 20–600 нм
Al фольга з отворами	Pd	Масиви наночастиць 15 нм
Нержавіюча сталь	Pd	Скупчення частиць (~70 нм)
Si(001)	Ni-W	Зерна ~3 нм
Pt фольга	Pd	Суцільне покриття з розкидом товщин від 7 до 16 нм
Si(111)	Pt	Наностержні –12 нм, L = 70–100 нм
Полікарбонатна мембрана	Ni, Co	Нанодроти 30 нм
	Pd	Нанодроти 7 нм

Тонкі плівки, що складались з упорядкованих масивів паладієвих нанодротів отримували [5] з використанням кварцевих мезопористих каналів. Мезопористі канали було нанесено на підкладку з провідного скла. Нанодроти, що мали гранецентровану кубічну кристалічну ґратку були неперевно осаджені з верху підкладки до кінця мезопористих каналів [5].

Дослідження [30] ін. вказують на можливість отримання нанопористого оксиду вольфраму шляхом анодування у щавлевій кислоті без перемішування електроліту. Попередньо проводилась ультразвукова очистка зразків. Автори вказують на рентгеноморфну структуру зразків одразу після осадження, кристалізація зразків проходить після відпалу при температурі 350 °С. Також відмічається регулярна структура пор, розміри яких є меншими ніж у разі отримання за допомогою золь-гель-синтезу.

2.4. Модифікації методу електролітного осадження для отримання наноструктур

Останнім часом з'являються нові способи отримання наноструктур в основу яких покладено метод електролітичного осадження, які дозволяють підвищити ефективність процесу та надають можливість отримувати наноматеріали складної конфігурації. Наприклад, автори [22] застосовували магнітне перемішування розчину електроліту для отримання однорідних нанопокриттів. В [23] використовувалось ультрафіолетове опромінення підкладки, як шаблону для нанесення покриття. Використання під час електроосадження наноструктур лазерного опромінення для підігріву електролітів дозволяє здійснювати локальний термічний вплив на матеріал, що осаджується, прискорити процес електроосадження і т. ін.

Автори [21] отримували CdS нанотрубки (3–8 нм довжиною) шляхом дугового електроосадження. Суть методу полягає у миттєвому контакті двох металевих електродів у водному розчині електроліту, що приводить до виникнення циркуляції електроліту між двома електродами та дугового розряду на кінцях електродів. Дуговий розряд вивільняє тепло в результаті якого електроди розкладаються на металеві кластери. Отримані металеві кластери, в процесі старіння, або об'єднуються в металеві нанодропи, або окислюються у відповідні окисли і, надалі, утворюють наностержні або нанотрубки. Автори відмічають високу ефективність процесу та залежність морфології отриманих CdS – наночасток від складу електроліту. Використання водного розчину суміші Na_2S та KCl веде до формування нанотрубок, при використанні ж водного розчину Na_2S утворювались сферичні CdS наноструктури.

Оригінальний підхід до формування мікрорисунка в плівці кобальта знайшли в спільній роботі французькі (Lab. Louis Neel и Lab. Cristallographie, Grenoble), іспанські (Depart. Fisica, Oviedo) та американські (Colorado School of Mines, Golden) спеціалісти [31]. Рисунок формували в процесі електроосадження плівки Co на кремнієву підкладку по світловому зображенню. Актуальність проблеми викликана необхідністю сумістити на одному шарі напівпровідникову електроніку і магнітну пам'ять.

Для електроосадження кобальту використовувався розчин $0,1\text{M CoSO}_4 + 0,1\text{M H}_3\text{BO}_3$ с Ph = 4. На підкладці з $p\text{-Si}$, від'ємне змі-

щений, утворюється бар'єр для електронів. При освітленні в зоні провідності *p*-Si генерується достатня кількість електронів, здатних притягнути та зв'язати на поверхні кремнію іони кобальту. Селективне освітлення поверхні дозволяє наносити «кобальтовий рисунок». У досліді використовувалось освітлення криптоновим лазером. При постійному потенціалі $\sim 0,6\text{--}1,5$ В плівка наростає у вигляді шароподібних острівків з поганою адгезією. Покращення ситуації спостерігалось при імпульсному живленні ($-1,1$ В, 100–200 мс), а також зменшенні паузи між імпульсами від 4 с до 200 мс і подачі невеликого потенціалу між імпульсами.

Для формування рисунка на підкладку проектували систему інтерференційних смуг з періодом 70 мкм. Автори [31] відмічають важливість просторового розділення методу. Загалом воно має обмежуватись розпливанням неосновних носіїв у кремнії на шляху до поверхні. Довжина дифузії в об'ємі кремнію може значно перевищувати період використаної інтерференційної решітки. Однак, час життя носіїв помітно подавляється у зв'язку із дефектністю поверхні підкладки та границі розділу «плівка–підкладка». Для покращення розподільної здатності, також застосовувалось обмеження глибини проникнення випромінювання у кремній і субмікронне оптичне фотоосадження нікелю на кремній, із застосуванням апертури мікроскопа ближнього поля у якості джерела освітлення.

2.4.1. Застосування магнітоелектроосадження

На сьогоднішній день вплив магнітного поля на електроосадження, електродний потенціал та деякі інші явища, що спостерігаються при взаємодії металевої поверхні з водними електролітами притягує велику увагу. Як у практичних, так і в наукових цілях магнітні поля (МП) можуть застосовуватися як інструмент для зміни якісних характеристик або для управління наступними процесами:

1. Прискорення або сповільнення масопереносу при цементації та електролізі та, таким чином, прискорення вилучення металів із розчинів.

2. Зміна якості катодного осаду в МП. Так, за допомогою МП можна як послаблювати, так і посилювати дендритоутворювання на поверхні катода.

3. Розміщуючи електролітичну комірку у МП, можна поліпшити якість покриття, а саме такі його показники як гладкість, зчеплення з поверхнею, рівномірність розподілу і т.д.

4. Зміна кінетики хімічних та електрохімічних реакцій у МП.

5. Отримання структурованих поверхонь, використовуючи постійні та змінні МП.

Коли на іони та електрони, що знаходяться в електроліті, подіяти комбінованим електричним і магнітним полями, то вони будуть рухатися як показано на рис. 2.8.

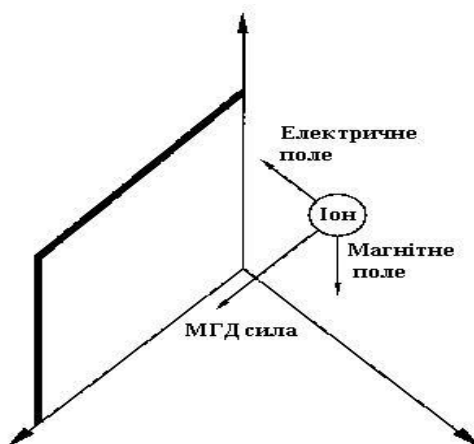


Рис. 2.8. Рух іонів у середовищі у схрещених електричному і магнітному полях. Напрямок руху іонів перпендикулярний до напрямку полів і проходить вздовж твердої поверхні, збуджуючи сильні локальні турбулентності, які збільшують масоперенос біля межі розподілу фаз

При цьому рух іонів та електронів (рис. 2.8), на які діє сила магнітоелектричного поля, прискорюється біля твердої площини. Прискорений рух викликає відповідну турбулентність у тонкому шарі рідини біля поверхні, який називається поверхнею розподілу. Ця поверхнева турбулентність лежить в основі багатьох, але не всіх, магнітних явищ в електролізі, електричний струм протікає через розчин електроліту в комірках, розміщених між полюсами магніту. Важливим практичним результатом є досягнення отримані в області осадження металів на катоді в магнітному полі, що і послужило причиною для створення науки і галузі технології магнітоелектролізу [32]. У багатьох

роботах показано, що магнітне поле сильно впливає на електродні процеси. Воно може змінювати структуру осаду, збільшувати швидкість осадження і т. ін.

Чисті метали можуть бути отримані з електролітичних розчинів методом електролізу. Цей процес особливо важливий для дорогоцінних металів (золото, срібло), а також міді, цинку, нікелю, але одночасно з осадженням металу може відбуватися виділення водню, яке чинить серйозну шкоду якості осаду.

Ефект застосування магнітного поля при електролізі найбільш сильний, коли масоперенос керований (умови граничного струму), через взаємодію поля із конвективним дифузійним шаром біля електродів. Використовуючи лазерні інтерферометричні методи, цей ефект можна візуалізувати [33]. Відносна сила цього ефекту сильно залежить від взаємного розташування електродів і напрямів магнітного і гравітаційного полів. При деяких конфігураціях (магнітне й електричне поля паралельні) масоперенос може навіть зменшитися [34].

M.S. Quraishi й інші [35] описали ефекти впливу магнітного поля для природного конвективного масопереносу при використанні круглих дискових електродів. Магнітне поле було направлено паралельно до гравітаційного. Показано, що масоперенос збільшується, коли електроди злегка нахилені до горизонталі. M.I. Ismail і інші [36] вивчаючи нахил площини електродів у соленоїдальному полі знайшли оптимальний кут нахилу 14° до вертикалі.

Коли магнітне поле не достатньо сильне, щоб суттєво взаємодіяти зі структурою конвективного дифузійного шару, суперпозиція магнітного поля може бути подана як модель МГД-пертурбацій, де звичайні конвективні дифузійні рівняння змінені малими впорядкованими внесками від МГД явищ [37]. Для певного випадку вертикального електрода у слабкому або помірному (до 1 Тл) магнітному полі, що є горизонтальним і перпендикулярним до електрода, швидкість масопереносу пропорційна до $B^{1/4}$ (базується на теорії вільної конвективної дифузії) [38, 39].

Коли магнітне поле вертикально і паралельно до вертикальної площини електродів, сильно збільшений ефект суперпозиції магнітного поля не може бути передбачений простою моделлю МГД-пертурбацій [40]. У цьому випадку для маленьких і помірних полів (до 0,685 Тл), T.Z. Fahidy [41] зробив спробу створення моделі впливу магнітного поля. Аналізуючи експериментальні дані для осадження

міді, де густина граничного струму, збільшується від 20 до 25,6 Ам⁻² при збільшенні магнітного поля від 0 до 0,685 Тл, він запропонував взаємозв'язок між густиною граничного струму, і густиною потоку магнітного поля, \bar{B} , для електродів, що складаються з немагнітного матеріалу і де \bar{B} було паралельно поверхні катода

$$i_L = i_L^0 + a_1 B^{m_1},$$

де i_L^0 – густина граничного струму без прикладеного магнітного поля, i_L – густина граничного струму, a_1 , m_1 – параметри регресії. Використовуючи це рівняння, для осадження міді було визначено: $i_L = 20$ Ам⁻², $a_1 = 10,916$, $m_1 = 1,6435$. Порівнюючи експериментальні дані щодо густини граничного струму, і сили магнітного поля з різними моделями масопереносу, T.Z. Fahidy оцінив величину відповідної товщини дифузійного шару δ і запропонував таке рівняння:

$$\delta = \delta^0 - a_2 B^{m_2},$$

де δ^0 – гідродинамічна товщина граничного шару без прикладеного магнітного поля, a_2 , m_2 – параметри регресії.

Ефект спільного використання електричних/магнітних полів – більш описаний в комірках блоку електродів, де підвищення в масопереносі може бути набагато більше щодо окремих пар електродних комірок. У експериментах в комірці блоку електродів, Mohanta S. й інші [42] за допомогою кількісного аналізу показали, що відсутність умов граничного струму, навіть у слабких магнітних полях перешкоджає явищам масопереносу. Катодна густина струму при кімнатній температурі виявилася в 3–4 рази вище ніж бажана межа для густини струму при промисловому рафінуванні міді при високій температурі. Використання неоднорідних магнітних полів, типу соленоїдальних полів, що можуть бути створені струмом у проводі навколо комірки електролізу, може збільшувати масоперенос навіть у більшій мірі [36, 40, 43]. Експериментальні результати [43] показали, що в неоднорідних магнітних полях можуть бути досягнуті швидкості масопереносу, середнє значення яких приблизно на порядок менші ніж в однорідному полі.

Застосування магнітного поля при електроосадженні змінює характер кристалізації металу з електроліту. При старанно підібраних

умовах можуть бути отримані такі ефекти: більш однорідна морфологія осаdів (як мікроскопічна, так і макроскопічна) [44, 45, 46], запобігання росту дендритів [47], зміна в макронапруженні осаdів [48], збільшення твердості осаду [49, 50], більш однорідний розподіл струму [51], збільшення опору корозії [49] і зміни складу в сплавi, що покриває метал [50].

Вплив магнітних полів на перебіг кристалізації є найбільш сильним при низьких густинах струму, де вплив магнітного поля може бути більший, ніж електричного поля. А. Chiba й інші використовували аналіз у рентгенівських променях, щоб довести це для нікелю [52]. На противагу, L. Yang [51] спостерігав, що магнітне поле 0,54 Тл, або паралельно або перпендикулярно спрямоване до катода, не мало ніякого впливу на типи кристалічної орієнтації в осадах Fe, Ni і Co. Проте, L. Yang спостерігав макроскопічні ефекти: коли поле було перпендикулярно до катода, поверхня осаdження стала дуже грубою і вкрилась виступами у напрямку поля. А. Chiba вивчав морфологію Cu–Ni сплаву, використовуючи електронну скануючу мікроскопію [52].

Присутність магнітного поля збільшувала превалуючий напрямок росту, фіксуючи структуру типу хлібного злака, тобто Cu-багаті і Ni-багаті страти у твердій розчинній матриці. Суперечливі спостереження щодо кристалічного росту можна пояснити, використовуючи теорію А. Danilyuk [53] деякі значення магнітного поля помітно впливають на реакцію осаdження, інші не мають ніякого впливу.

Магнітні мультиплівки являють собою певну послідовність нашарувань магнітних і немагнітних тонких плівок товщиною порядку декількох нанометрів. У останні десятиліття мультиплівкові системи отримали велике розповсюдження у магнітосенсорній технології та магнітоелектроніці завдяки їх гігантському магнетоопору. Звичайно тонкі плівки і мультиплівкові системи виготовляються засобами техніки фізичного осаdження.

Метод електроосаdження забезпечує високоефективний і швидкий шлях по вирощуванню надтонких плівок на великих поверхнях. Не дивлячись на дані переваги, цей метод не отримав широкого розповсюдження.

Однією з причин малого розповсюдження даного методу являється недостатньо високий магнетоопір у порівнянні з плівками, виготовленими фізичним способом, що приписується різниці у мікростру-

ктурі. Ця проблема пов'язана з недостатнім розумінням процесів мікроскопічного росту і їх впливу на магнітні і електричні властивості плівок. Осади, отримані електрохімічним методом, пов'язані з вимірами кварцемікробалансу.

Механізми утворення зерен вивчали методами електрохімічної скануючої тунельної мікроскопії (рис. 2.9.). На рис. 2.10 показано мультиплівку Cu/Co, яка складається з тонких плівок і сильно залежить від підкладки та умов осадження. Завдяки дифузійним процесам ізо-термічна обробка покращує магнетоопір. Осадження під дією магнітного поля змінює швидкість осадження і структуру плівок під впливом магнітогідродинамічних процесів, а також збільшує магнітоелектричні властивості.

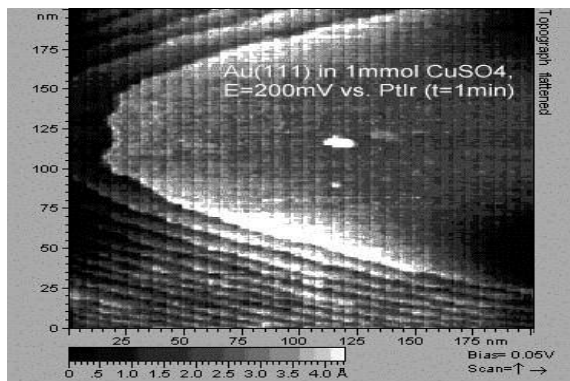


Рис. 2.9. Картинка осаду міді на золото

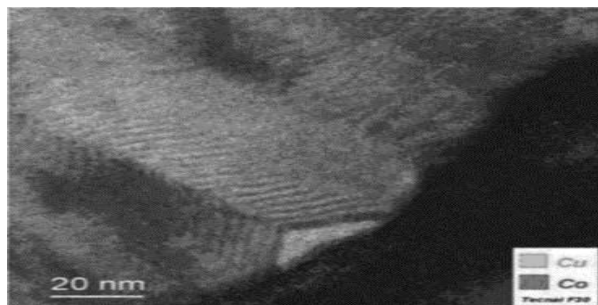


Рис. 2.10. Збільшене зображення мультиплівки Cu/Co

На електроосадження металів можуть впливати певні конвективні явища, в результаті впливу яких морфологія і будова осаду сильно змінюється [54].

Шари металу, осаджені з відповідних електролітів у магнітному полі мають привабливі якісні характеристики: зчеплення, гладкість, блискучість. Типовим прикладом (рис. 2.11) є вирощування зразка срібного листка в електролітичному осаді між двома скляними чашками, яке відбувалося у двох площинах. Дані експерименти були поставлені Могі І., інститут дослідження матеріалів, університет Тохоку, Японія [47]. Без магнітного поля ріст кристалів має нерівномірно розтягнуті фрактально-подібні секції. При прикладенні магнітного поля у випадку, якщо величина поля зростає, секції стають все більш регулярними і густо розміщеними. У кінцевому рахунку маємо осад у вигляді круга. Подібні спостереження можна провести і у випадку деяких інших металів та полімерів; ріст зразка являється аналогом відбитку пальця та залежить від напрямку та густини магнітного потоку. Для повного розуміння даних явищ осаджені структури мають бути приведені до компактних, фрактальних значень і форм.



Рис. 2.11. Двовимірні срібні зразки отримані в магнітному полі прикладеному вертикально по відношенню до площини росту: зліва у відсутності магнітного поля; у центрі магнітне поле 4 Тл; справа магнітне поле 8 Тл. У кожному випадку час експерименту складав 150 хв.

Електроосадження – відносно малодосліджена технологія для виготовлення магнітних сплавів і тонких плівок. Воно використовується в промисловості для виготовлення шарів для голівок із складних сплавів, для зчитування інформації та покриття металом у магнітному полі, як відомо ця процедура, викликає слабку одноосну анізотропію в цих шарах. Поляризація нанокристалічного електроосажденного Fe–Co–Ni сплаву перевищує межу Slater–Pauling і

дослідження магнітопереносу в сегментованій наноголці і структурі з обертовим спіном викликали новий інтерес до електроосадження. Поточні науково-дослідні роботи включають дослідження м'яких магнітних Fe–Co–Ni сплавів і виготовлення нових твердих магнітних матеріалів і структур тонких плівок за допомогою електроосадження в одній ванні, що береться з перед- чи постосаджень літографії [55–56].

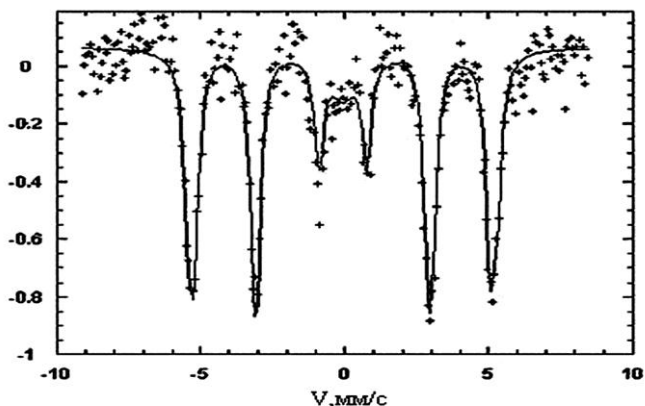


Рис. 2.12. Месбауєрівський спектр нанокристалічно електроосадженого $\text{Fe}_{24}\text{Co}_{64}\text{Ni}_{12}$ сплаву

Багатокомпонентні матеріали можуть бути отримані методами співосадження: інертні частки, наприклад, можуть бути включені у металеву матрицю, що осаджується на катоді. J. Dash [57] описує використання магнітного поля для співосадження, наприклад $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Комбінація магнітогідродинамічних сил, працює на іонах електроліту і Al_2O_3 частках завдяки їх поверхновому заряду, роблячи можливим співосадження часток, що не можуть бути осаджені, використовуючи звичайні методи. Ця зміна в поведінці співосадження може також бути пояснена зміною, індукованою магнітним полем у структурі абсорбуючого іонного шару на частинках [58].

У двох японських патентах [59, 60] задекларований новий метод для композиційного електроосадження. Інертні частинки були спочатку покриті матеріалом ферромагнетика (наприклад, WC (вольфрам–вуглець) або Al_2O_3 покритий нікелем) і співосаджені в електролітичній комірці із прикладеним неоднорідним магнітним

полем, при цьому співосадженням можна керувати, регулюючи силу магнітного поля.

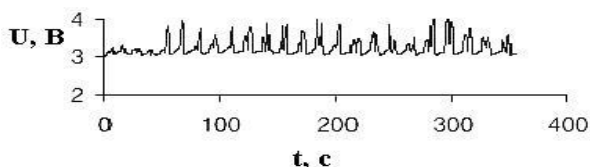
Розглянемо електролітичне осадження тонких плівок Ni-Fe у горизонтальному магнітному полі. Швидкий і бурхливий розвиток технології магнітних датчиків підвищив вимоги до низькотемпературних методів виготовлення тонких плівок для магнітних матеріалів. Електролітичне співосадження тонких плівок Ni-Fe має специфічний інтерес, оскільки хімічний склад і товщина плівок можуть точно керуватись електрохімічними параметрами. Магнітне поле впливає на кристалічну орієнтацію плівок нікелю [61], різні морфологічні властивості осаду [62, 63] при магнітоелектролізі, що показала рентгенівська дифрактометрія. У випадку одночасного осадження двох магнітних матеріалів вплив магнітного поля, насамперед, проявляється в структурі осаду, складі осаду і флюктуючій поведінці струму (потенціостатичне осадження) або потенціалу комірки (гальваностатичне осадження).

В роботі [64] підводяться підсумки попередніх досліджень останніх двох аспектів у спів осажденні плівок Ni-Fe із ванни Watt, що містить водні розчини NiCl_2 і FeCl_2 з $30 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ борної кислоти в молярних відношеннях $\text{Ni(II)/Fe(II)} = 0,1/0,4; 0,2/0,3; 0,3/0,2; 0,4/0,1$ моль $\cdot \text{дм}^{-3}$. Електроліз проходив між мідним циліндричним обертовим катодом, площею $20,04 \text{ см}^2$ (при швидкості обертання 50 обертів за хвилину) і $14,6 \text{ см}^2$ циліндричним платиновим анодом у вигляді петлі при $22\text{--}24^\circ\text{C}$, густина струму 40 мА/см^2 . Магнітне поле забезпечувалося електромагнітом з повітряним охолодженням. Зміни з часом потенціалу комірки були зареєстровані і проаналізовані, склад осаждень визначався атомно-абсорбційною спектроскопією.

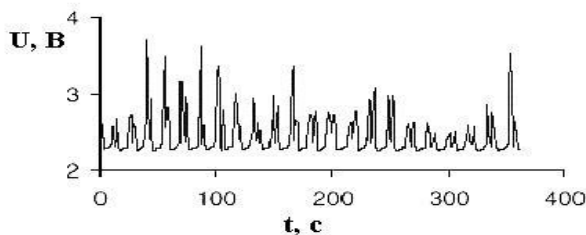
Відносно сильні зміни потенціалу комірки спостерігаються при Ni(II)/Fe(II) молярних відношеннях 3–2. Інтенсивність і головні частоти коливань (визначені через аналіз спектра) залежать від складу електроліту. Таблиця 2.4 показує, що магнітне поле має тенденцію дестабілізувати коливання потенціалу комірки, оскільки числове значення експоненти Харста \overline{H} зменшується в його присутності (відповідно до теорії ФБР (Фракційний Броунівський Рух) [65], $H = 1$ відповідає самому високому ступеню стабільності, $H = \frac{1}{2}$ відповідає

чистому броунівському руху і $H = 0$ вказує на чистий хаос). Це явище найбільш ймовірно через збільшення водневого газового виділення біля катода зі збільшенням вмісту заліза у осаді в магнітному

полі, що показано в таблиці 2.5. Цей результат, тим більш цікавий через тенденцію осадження з підвищеним вмістом заліза, навіть у відсутності магнітного поля, відомого в літературі як аномальне співосадження [66]; Fe – більш електронегативний ($E_0 = -0,44V/NHE$) ніж нікель ($E_0 = -0,27V/NHE$), отже більш високі швидкості осадження Ni очікувалися теоретично). Накладання магнітного поля збільшує цю аномалію можливо «каталізуючи» формування 5D_4 електронно-спінової мультиплетної структури заліза при відносному ушкодженні 3F_4 структури нікелю [67].



а



б

Рис. 2.13. Коливання напруги комірки під час співосадження залізу і нікелю з модифікованої ванни Watt. $[Ni(II)] = 0,3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $[Fe(II)] = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; (а) $B = 0 \text{ мТл}$; (б) $B = 333 \text{ мТл}$

Таблиця 2.4

Ефект накладення магнітного поля B на стабільно флюктууючу напругу комірки. Числові значення, що входять в другий і третій стовпчик – експонента Харста до регресійних коефіцієнтів кореляції

Ni (II)/Fe (II)	$B = 0$	$B = 333 \text{ мТл}$
0,1/0,4	0,90/0,88	0,85/0,81
0,2/0,3	0,84/0,95	0,62/0,94
0,3/0,2	0,77/0,98	0,47/0,98
0,4/0,1	0,61/0,94	0,45/0,95

Лінійний регрес: $\log(R/S) = H \log(\tau) + \text{const}$; R = діапазон спостереження; S = припустимі відхилення спостережень за період τ ; τ = проміжок часу спостереження [64]. $(2 - H)$ – фрактальна розмірність записаного спостереження.

Таблиця 2.5

Ефект накладення магнітного поля B на тонку плівку Ni–Fe.
Склад плівки в стовпчиках 2–5 задається у масових відсотках

Ni (II)/Fe (II)	B = 0; Ni	B = 0; Fe	B = 333 мТл; Ni	B = 333 мТл; Fe
0,1/0,4	6,96	93,04	5,03	94,96
0,2/0,3	15,32	84,68	13,15	86,85
0,3/0,2	43,21	56,79	38,44	61,56
0,4/0,1	68,32	31,68	45,14	54,86

При аналізі осадження Ni–Co, Lee C. і Chou C. припустили [68], що вплив магнітного поля відповідає переорієнтації спіна між синглетно-фазовими і триплетно-фазовими парами перехідних моновалентних радикалів іонів нікелю й атомів водню поглинутих на поверхні, а також рекомбінації Ni–H і Co–H радикальних пар викликаной магнітним полем. U.E. Steiner і T. Ulrich [54] висунули гіпотезу, що магнітні поля знижують коефіцієнт переносу у швидкості, що входить до рівняння Eyring. Існує вірогідність, що ці гіпотези могли б однаково підходити до електролітичного Fe–Ni сплаву осадження, хоча не існує в даний час ніякого прямого підтвердження для цієї гіпотези. У будь-якому випадку, попередні експериментальні результати вказують, що склад плівки Ni–Fe може в кінцевому рахунку управлятися належною комбінацією складу електроліту, густини струму і величини магнітного поля.

Резюме

В матеріалознавстві використовується загальний підхід до дослідження різних груп матеріалів, що базується на встановленні взаємозв'язків у ланцюжку «синтез–склад–структура–властивість».

В багатьох областях промисловості знаходять широке застосування системи нанометрової товщини. На їх основі виготовляються активні компоненти пристроїв обчислювальної техніки та техніки зв'язку, термічно стійкі з високими швидкостями ввімкнення.

Процес отримання наноструктурованих матеріалів полягає у створенні потоку часток, спрямованого вбік оброблюваної підкладки, і наступної їх конденсації з утворенням металевих шарів на поверхні, що покривається.

Порівняльна характеристика методів електроосадження включає електрофорез і електролітичне осадження.

Використання іонів замість керамічних часток надає можливість кращого контролю однорідності покриття і ступеню осадження.

Електроосадження TiO_2 базується на гідролізі пероксокомплексу на катоді та утворенні гідратованого пероксиду.

Електроосаджені магнітні плівки, а особливо багат шарові структури, останнім часом, притягають до себе особливу увагу у зв'язку з відмінністю їх властивостей та структури від матеріалів осаджених при звичайному металургійному процесі.

Укрупнення кристалітів і зменшення кількості адсорбованих домішок, що відбувається при підвищенні температури електроліту і зниженні рівню кислотності викликало порушення однодоменності структури плівок.

Паладієві наноматеріали глобулярної форми отримано з ванни, що вміщувала розчини хлориду паладію поліетиленгліколю та полівінілпірролідон, а параметри глобулярної структури залежали від присадок полімеру.

З'являються нові способи отримання наноструктур в основу яких покладено метод електролітичного осадження, які дозволяють підвищити ефективність процесу та надають можливість отримувати наноматеріали складної конфігурації.

Магнітні поля можуть застосовуватися як інструмент для зміни якісних характеристик або для управління процесами прискорення вилучення металів із розчинів, послаблювати, або і посилювати дендритоутворення на поверхні катода, поліпшити якість покриття тощо.

Використання даного методу обмежено недостатньо високим магнітоопором у порівнянні з плівками, виготовленими фізичним способом, що приписується різниці у мікроструктурі. Крім того ця проблема пов'язана з недостатнім розумінням процесів мікроскопічного росту і їх вплив на магнітні та електричні властивості плівок.

Застосування електроосадження, на відміну від інших способів катодного осадження, дозволяє чітко контролювати товщину, однорідність нанопокриттів і параметри осадження.

Електроосадження забезпечує однаковий ступінь осадження кожного з компонентів, у випадку отримання складних нанопокриттів, що дозволяє отримувати покриття заданої стехіометрії які не є простою сумішшю індивідуальних компонентів.

Значний вплив на форму та розміри наноструктур має кристалічна структура підкладки, орієнтація кристалічної ґратки поверхні електрода та кристалографічна невідповідність на границі розділу плівка–підкладка, дефекти поверхні та морфологія підкладки. Що дозволяє використовувати поверхню підкладки у якості трафарету для формування необхідної нанокристалічної структури.

Модифікування методу електролітичного осадження дозволяє підвищити ефективність процесу та надає можливість отримувати наноматеріали складної конфігурації.

Контрольні запитання до розділів 2.1.–2.4.

1. Чому електроосадження дозволяє чітко контролювати як товщину і однорідність покриття, так і параметри осадження?
2. Які два методи електроосадження було розроблено для отримання тонких покриттів?
3. Як утворюють оксидні, гідрооксидні або переоксидні покриття на підкладці у ході електролітичного осадженні іонів металу з гідролізованою електрогенованою основою?
4. Як кількість осадженого матеріалу можна контролювати як за допомогою густини струму, так і часу осадження?
5. Яка залежність маси осадженого матеріалу від часу осадження?
6. Чому використання іонів замість керамічних часток надає можливість кращого контролю однорідності покриття і ступеню осадження?
7. Який вигляд має електронно-мікроскопічні знімки цирконієвого покриття на підкладці з вуглецевого волокна?
8. Чому солі титану та ніобію негайно реагують з водою формуючи осад?

9. Чому електроосадження SnO_2 ; ZrTiO_4 , та інших окислів методом «пероксопопередника» веде до отримання аморфних покриттів?
10. Який перспективний підхід для отримання складних керамічних наноструктур, таких як BaTiO_3 ?
11. Чому електроосаджені магнітні плівки, а особливо багатошарові структури, притягають до себе особливу увагу?
12. Як від електроосаджених матеріалів при звичайному металургійному процесі залежить властивість та структура покриття?
13. Чому зменшення густини струму приводить до більш швидкого розчинення аноду?
14. Чому при застосуванні високих густин струму швидкість відновлення іонів H^+ настільки висока, що зменшення їх кількості у прикатодному шарі не встигає компенсуватись за рахунок їх притоку з електроліту?
15. Чому при електроосадженні Fe з гарячих хлористих електролітів рівень кислотності в прикатодному шарі зростає?
16. Як у новітніх методах електроосадження багатошарових структур застосовується той факт, що у багатьох металів суттєво відрізняються їх рівноважні потенціали відновлення?
17. Які застосування імпульсної напруги на катоді надає можливість отримувати багатошарові структури з одного електроліту?
18. З суміщених діаграм Пюрбаха для міді та нікелю видно, що при потенціалі катода в області I на катоді буде осаджуватись лише мідь. Якщо ж катодний потенціал буде знаходитись в області II – будуть осаджуватись як мідь так і нікель. Де ці області?
19. Чому при отриманні Cu–Ni багатошарових структур густина струму при осадженні міді складає $1,5 \text{ мА/см}^2$, в той час як при осадженні шару нікелю густина струму підтримується на рівні 100 мА/см^2 ?
20. Чому переніс підкладки в електрохімічну комірку проводять у 65 % водному розчині H_3PO_4 з метою запобігання дегідратації під час контакту з повітрям?
21. Пояснити, чому на утворення наноструктур на підкладці під час електроосадження впливає кристалічна структура підкладки, енергія адгезії, орієнтація кристалічної ґратки поверхні електрода, кристалографічна невідповідність на границі розділу плівка–підкладка, дефекти поверхні та морфологія підкладки?
22. Як отримати середній розмір зерен близько 3 нм зі сплаву Ni–W?

23. Чому ріст зародків на окисних хребтах нанокристалічних зерен більш повільніший, ніж у межах інтер'єру зерна?
24. Як можна отримати CdS нанотрубки (3–8 нм довжиною) шляхом дугового електроосадження?
25. Як прискорити масоперенос та вилучення металів із розчинів при цементації та електролізі?
26. Електроосадження використовується для виготовлення шарів для голівок із складних сплавів, для зчитування інформації та покриття металом у магнітному полі, чому ця процедура, викликає слабку одноосну анізотропію в цих шарах?
27. Який вигляд має поверхня покриття після електроосадження без магнітного поля і чому ріст кристалів має нерівномірно розтягнуті фрактально-подібні секції?
28. Який вигляд має Месбауєрівський спектр нанокристалічно електроосадженого $\text{Fe}_{24}\text{Co}_{64}\text{Ni}_{12}$ сплаву?
29. Яка технологія виготовлення магнітних датчиків низькотемпературними методами тонких плівок для магнітних матеріалів?
30. Який вигляд мають коливання напруги комірки під час співосадження залізу і нікелю з модифікованої ванни Watt?

3. ГРАФЕН

3.1. Дробовий ефект Хола в графені

За відкриття квантового ефекту Холу в 1985 році була присуджена Нобелівська премія. Фізикам вперше удалось виявити в графені дробовий ефект Хола. За словами дослідників, новий результат робить двовимірні листи графіту матеріалом для електротехніки майбутнього. Стаття фізиків з'явилася в журналі Nature, а її короткий виклад наводить SCIENCENOW [1].

Класичний ефект полягає в наступному. Якщо узяти шматок провідника і прикласти до його кінців різницю потенціалів, то через нього потече струм. Помістивши провідник в сильне магнітне поле, перпендикулярне йому, можна відмітити, що впоперек провідника також виникає різниця потенціалів. При цьому величина різниці залежить від сили магнітного поля.

Якщо замість провідника узяти тонкий (в цьому випадку можна говорити, що електрони рухаються у двох вимірах) напівпровідник, то поперечна напруга мінятиметься скачками, величина яких визначається зарядом електрона. Якщо всю систему охолодити майже до абсолютного нуля, то скачки стають меншими і виникає дробовий ефект Хола. Зменшення «сходинок» викликане тим, що замість електронів у напівпровіднику виникають квазічастинки із дробовими електронними зарядами (наприклад, $1/3$). Багато дослідників чекали, що у графені повинен виявлятися квантовий ефект Хола, проте до недавнього часу його не удавалося виявити. В рамках нової роботи дослідники зареєстрували даний ефект.

За їх словами, невдачі попередніх дослідів пояснювалися наявністю домішок у графені. Зазвичай цей матеріал отримують у вигляді одноатомного шару графіту на підкладці. Атоми підкладки можуть «втручатися» в гексагональну структуру матеріалу. Аби уникнути цього, учені використовували зовсім невеликі (розміром біля мікрметра) шматки графену, аби уникнути засмічення атомами з підкладки.

По словах вчених, якщо вдасться отримати частки із зарядом $5/2$, вони зможуть створювати квантові комп'ютери на основі графену. Подібні комп'ютери теоретично мають бути набагато швидше

класичних. Зокрема, зовсім недавно вченим удалося створити алгоритм вирішення системи лінійних рівнянь для квантового комп'ютера.

3.2. Експериментальні дослідження важливих властивостей графену

Застосовуючи сучасні інноваційні методи і устаткування група дослідників з Технологічного інституту Джорджії (Georgia Institute of Technology) і Національного Інституту Стандартів і Технології (NIST), США провела прямі виміри енергетичного спектру носіїв заряду в графені – настільки багатообіцяючій двовимірній формі вуглецю (рис. 3.1), властивості якої інтригують дослідників останнім часом.

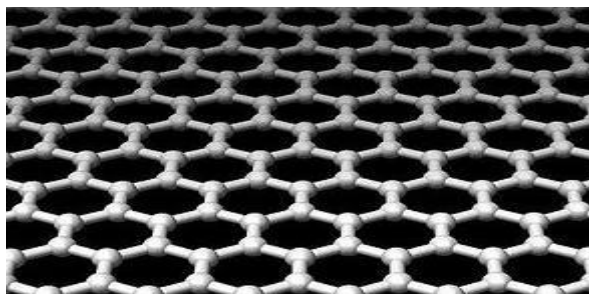


Рис. 3.1. Графен – двовимірна форма вуглецю

Опис результатів експериментів і устаткування, використаного для дослідження, учені опублікували в журналі Science (Observing the Quantization of Zero Mass Carriers in Graphene) [2].

Модуль, спеціально розроблений для даного дослідження наведено на рис. 3.2.

Цінність графена визначається високими значеннями рухливості носіїв заряду (при кімнатній температурі він випереджає кремній по цьому показнику більш ніж у сто разів). Пояснення таким характеристикам фізики бачать в тому, що електрони і дірки в графені володіють нульовою ефективною масою (іншими словами, їх швидкість непов'язана з енергією) і «поводяться» подібно до фотонів.

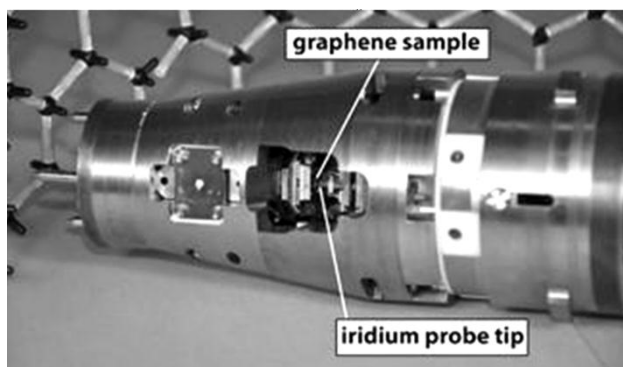


Рис. 3.2. Експериментальний модуль для дослідження графена.

У модулі поміщені і зразок і вимірювальна голка
(фото: Kevin Kubista, Georgia Institute of Technology)

З цією ж властивістю прийнято асоціювати інше «дивацтво» нового матеріалу. Відомо, що при внесенні провідника до магнітного поля його електрони починають здійснювати кругові рухи (процесувати). Рух по колу – періодичний процес, який можна розглядати як квантовий осцилятор, а енергія квантового осцилятора може приймати лише дискретний ряд значень. Ці значення – для звичайного провідника – еквідистантні; у графені ж відстані між енергетичними рівнями виявляються різними (рис. 3.3).

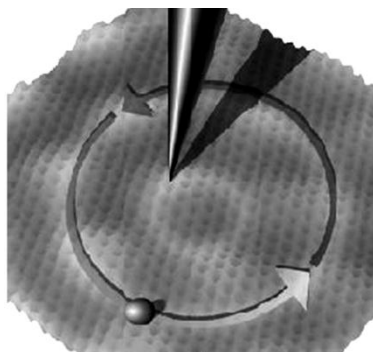


Рис. 3.3. Схема руху електронів при внесенні провідника до магнітного поля. Рух по колу, який можна розглядати як квантовий осцилятор

Рис. 3.3 демонструє «атомні контури» графену – одиночний шар атомів вуглецю, організованих у вигляді матриці, що нагадує бджолині соти. Прикладене магнітне поле змушує електрони (кулька) переміщатися по кругових орбітах. Ці орбіти і є той самий «ключ» до екзотичних властивостей матеріалу

Проведені прямі спостереження електронних полягань в матеріалі, поміщеному в сильне магнітне поле. Експеримент виконувався за допомогою спеціального низькотемпературного надвисоковакуумного скануючого тунельного мікроскопа; обробивши зібрані дані, учені отримали повний енергетичний спектр електронів графену. Дослідники також провели аналіз «стану з нульовою енергією» – ще однієї цікавої властивості графену, що виражається в різкому падінні провідності за певних умов

Цікаво, що виміри шарів графену вирощених, а потім нагрітих на підкладці з карбиду кремнію, показали, що всі шари поведуться абсолютно незалежно від інших, як одиночні, ізольовані двовимірні листи. На підставі отриманих результатів дослідники зробили припущення, що шари графену не пов'язані з іншими шарами в стопці, оскільки мають різну оберталну орієнтацію. Ці знахідки можуть виявитися корисними при розробці методів виготовлення великих однорідних стопок графену для нових електронних пристроїв.

3.3. Динаміка дефектів в графені

На сьогоднішній день інтерес до графену як до нового матеріалу для наноелектроніки, технологій NEMS і MEMS, а також як до об'єкту фундаментальних досліджень все більше зростає. Це пов'язано з недостатнім вивченням матеріалів на основі моношарів графіту. Значну роль у зміні електричних, термічних і механічних властивостей грають дефекти структури. І якщо нанотрубки, фулерени і дефекти в них вже піддалися серйозним дослідженням, то аналогічні дефекти (дефекти Стоун-Уельса, тобто, наприклад, утворення з двох шестичленних кілець одного п'яти- і одного семичленного) та їх динаміка в графені до цих пір залишалися невивченими.

Автори роботи, опублікованої в Nano Letters [3], розробили методику зйомки на електронному мікроскопі, що просвічує, яка до-

зволяє отримати субангстремне розділення при досить низькій напрузі – 80 кВ.

На рис. 3.4 представлені мікрофотографії підготовлених зразків.

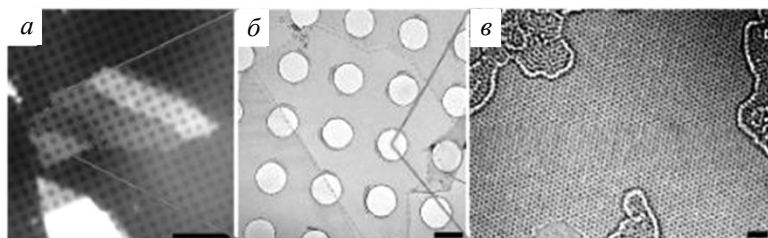


Рис. 3.4. Оптичне зображення (10 мікрон) (а) і ТЕМ-зображення (б) при малому збільшенні графенових листів на перфорованій вуглецевій плівці (1 мікрон). ТЕМ-зображення (в) при високому збільшенні (1 нм)

На рис. 3.5 повною мірою продемонстровані можливості використаного підходу для ТЕМ, коли вдалося зафіксувати необхідні параметри зйомки, приступили до найцікавішого – створенню дефектів і відстежуванню їх динаміки.

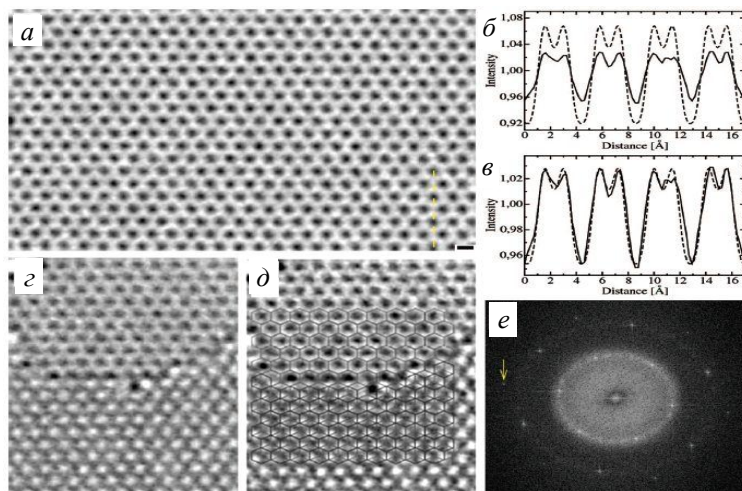


Рис. 3.5. Пряме зображення одиничного шару графіту (атоми білі) (а). Профіль контрасту уздовж жовтої лінії на (а) (пунктир – розрахований профіль) (б). Сходінка з графітової площини (червоний – нижня гексагональна сітка, синій – верхня гексагональна сітка) (в–д). Електронна дифракція (е), розрахована за даними ТЕМ 2-х шарів графену

Вибране місце на графені піддавалося нагріву електронним пучком, внаслідок чого утворювалися дефекти Стоун-Уельса (рис. 3.6).

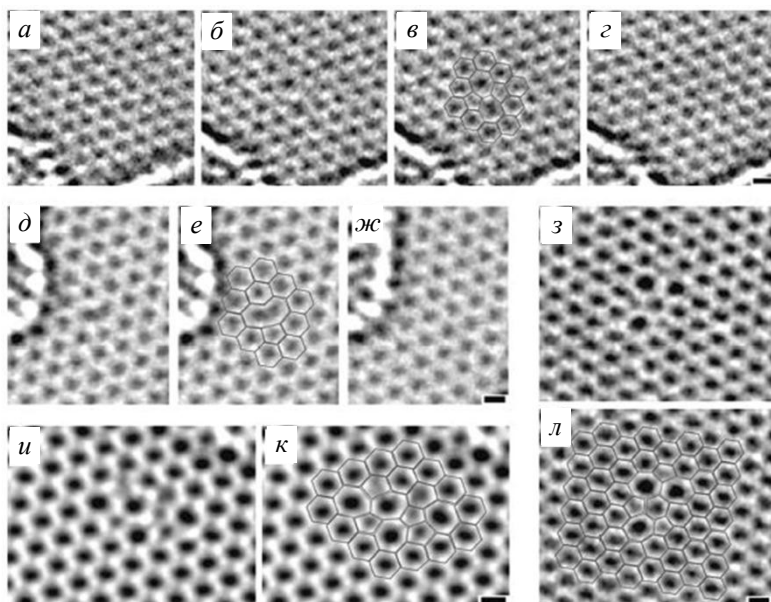


Рис. 3.6. Метастабільні дефекти: дефекти Стоун-Уельса (поява і зникнення) (а–г). Перебудова вакансії (д–ж). Множинні дефекти (з–л). Розмірна шкала 2 Å

Було встановлено, що множинні дефекти такого роду живуть достатньо довго (~ 20 с) і після процесу релаксації зникають, оскільки моношар закріплений на підкладці. Детальне вивчення такого роду процесів дозволить зрозуміти основи формування нанотрубок і фулеренів з графена.

Як повідомляють автори [3], розроблена ними методика ТЕМ дозволить досліджувати з максимальним розділенням ті структури, які є нестійкими при використанні «звичайної» електронної просвічувальної мікроскопії з високою напругою, а також використовувати плівки графена як калібрувальні зразки.

3.4. Динаміки атомів і молекул на графене

Основною метою мікроскопії є спостереження атомів і молекул – «цегли» будь-якої речовини, що конденсує. Це стало можливим після винаходу в 1982 році скануючого електронного мікроскопа (СТМ). Проте застосовність СТМ обмежена, у тому числі, типом матеріалу (він має бути провідним), вимогами до чистоти досліджуваної поверхні та низькою швидкістю сканування. У старішій методиці – електронній мікроскопії (transmission electron microscopy, TEM), що просвічує, – за останні роки досягнутий істотний прогрес, і тепер з її допомогою вдасться виявити окремі домішкові атоми, навіть якщо вони розташовані усередині напівпровідникового зразка. Але це відноситься лише до «важких» (з великим атомним номером) атомів. «Розгледіти» легкі атоми (наприклад, вуглець і тим більше – водень), не виходить із-за низького контрасту.

Проте американські фахівці з University of California at Berkeley і Lawrence Berkeley National Laboratory виявили, що це все ж таки можливо, але за умови, що атоми знаходяться не аби де, а на мембрані з графена [4, 5]. При цьому окремі адсорбовані атоми водню і вуглецю, вакансії та вуглецеві ланцюжки видно так само виразно (див. фото), начебто вони знаходилися в порожньому просторі, оскільки із-за малої товщини графенової шаруючої і його ідеальної кристалічної структури він або залишається невидимим для TEM, або (при дуже високому розділенні) його вклад в TEM-зображення легко «віднімається» (рис. 3.7).

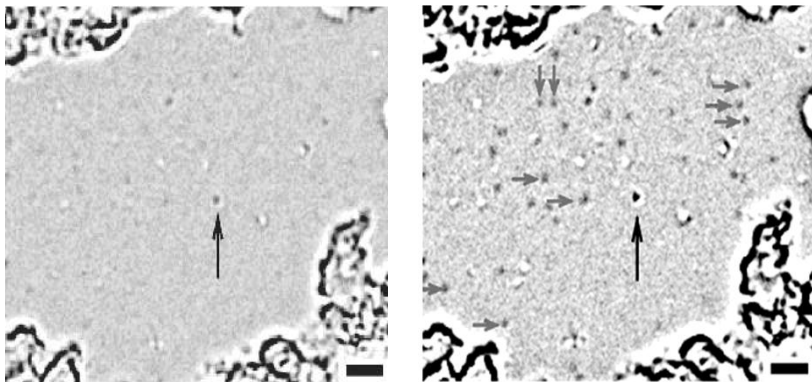


Рис. 3.7. TEM-зображення атомів вуглецю (показані довгими стрілками) і водню (короткі стрілки), отримані в роботі [4].

Довжина масштабної лінійки 2 нм

Ефекти зарядки із-за дії електронного пучка неістотні завдяки хорошій електропровідності графена. Автори [4, 6] спостерігали також рух адсорбованих на графені атомів і молекул у режимі реального часу (внаслідок сильної взаємодії адсорбентів з графеном швидкість їх переміщення складає всього лише ~ 10 нм/год). Крім того, була безпосередньо вивчена динаміка процесу анігіляції вакансій з адсорбентами. Можна сподіватися, що використання графену як «підкладки» при ТЕМ-дослідженнях дозволить вже найближчим часом вивчити деталі деяких хімічних реакцій, а також сприятиме розвитку графеновій наноелектроніки.

3.5. Синтез фулеренів, методи здобуття і використання

Фулерени – сферичні порожнисті кластери вуглецю з числом атомів $n = 30\text{--}120$. Відомі отримувані в чималих кількостях C_{60} , C_{70} , C_{76} та інші. Найбільш стійку форму має C_{60} , сферична порожниста структура, яка складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників. За даними рентгеноструктурного аналізу середній діаметр сфери – 0,714 нм [7].

Внутрішній зв'язок у фулерені між атомами більший, ніж зовнішній, тому фулерени утворюють тверде тіло при конденсації із збереженням своєї внутрішньої структури (фулерит) із щільністю $1,65 \text{ гр/см}^3$.

Потенціал іонізації фулерена – 7,6 еВ, спорідненість до електрона – 2,6–2,8 еВ. Енергія дисоціації з відривом C_2 і утворенням C_{58}^{-4} , 6 еВ [8].

Ентальпія сублімації C_{60} : $\text{sub}H_{298,15}^0 = 183,7 \text{ кДж/моль}$, тому ентальпія освіти з графіту в тверду фазу менше $\Delta H^0 = 2346 \text{ кДж/моль}$ при $T = 298,15^\circ\text{C}$. Тиск насиченої пари C_{60} : $\ln P \text{ (кПа)} = 19,07 - 21078/T$ при $T = 730\text{--}990 \text{ К}$. (При $T = 800 \text{ К}$, $p = 0,2 \text{ Па}$, при $T = 1000 \text{ К}$, $p = 100 \text{ Па}$, при $T = 1100 \text{ К}$, $p = 1000 \text{ Па}$.)

Фулерен C_{70} зберігається у твердому стані до великих температур $\text{sub}H_{298,15}^0 = 200,3 \text{ кДж/моль}$. Ентальпія утворення в газовому середовищі $\Delta H^0 = 2755 \text{ кДж/моль}$, тиск насиченої пари C_{70} : $\ln P \text{ (кПа)} = 19,3 - 22835/T$ (при $T = 1100 \text{ К}$, $p = 200 \text{ Па}$).

Таким чином, збираючи фулерени, поверхні повинні мати $T < 800$ для C_{60} і $T < 900 \text{ К}$ для C_{70} . Навпаки для недопущення конденсації фулеренів необхідно мати $T > 800$ для C_{60} і $T > 900 \text{ К}$ для C_{70} .

сації необхідні температури поверхні $T > 1100$ К для C_{60} і $T > 1200$ К для C_{70} .

Таблиця 3.1.

Термодинамічні властивості C_{60} в стані ідеального газу при $P = 101325$ Па, $1 \text{ кДж/моль} = 1,03 \times 10^{-2}$ еВ/молекулу

T , К	Ентропія S° Дж/К·моль	Теплоємність C_p Дж/К·моль	Ентальпія отн. графіту $f H^0$ КДж/моль	$(H-H_0)/T$ Дж/К·моль
300	547	502,6	2530	197,8
400	720,4	706,3	2529,4	300,3
500	896,4	870,2	2528,9	398,6
600	1066,7	996,1	2527,8	488,1
700	1227,8	1091,3	2526,1	567,8
800	1378,4	1163,3	2523,7	638,0
900	1518,7	1218,3	2520,8	699,5
1000	1649,4	1260,9	2517,5	753,6
1200	1885,0	1320,9	2509,4	843,6
1400	2091,7	1359,8	2499,4	914,7
1750	2400	1400,9	2477,1	1008,3
2000	2588,4	1418,9	2456,7	1058,5
2500	2907,6	1441,5	2406,5	1133,1
3000	3171,8	1456,2	2350,4	1185,8

Стійкість C_{60} до молекулярного розпаду досліджувалася в роботі [9]. Молекула C_{60} зберігає свою термічну стабільність до 1700 К, При великих температурах вона повільно розпадається. Константа швидкості розпаду при $T = 1720$ К рівна ($p = 10 \text{ с}^{-1}$, при $v_p = 10 \text{ с}^{-1}$, при $T = 1970$ К $v_p = 300 \text{ с}^{-1}$).

Отже, температура в реакторі для синтезу C_{60} має бути в межах 1600–1700 К, а для запобігання розпаду C_{60} і, в той же час, для того, що утримало можливих розкладань і перетворень інших великих кластерів з $n > 60$.

Стійкість фулеренів підтверджують і інші дослідження. Як показано в огляді [7], зіткнення заряджених $C_{60}^\pm, C_{70}^\pm, C_{84}^\pm$ з енергією до 350 еВ з поверхнею очищеного графіту і кремнію наводить до їх дзеркального віддзеркалення без руйнування, але з втратою кінетичної енергії до 10–20 еВ. Зіткнення іонів C_{60}^{2+} з атомами Хе доводить до їх руйнування лише при енергії $> 1 \text{ кеВ}$. Зіткнення C_{60}^+ з молекулою O_2 з енергією 7–8 еВ доводить до руйнування структури C_{60} , але не у всіх

випадках. Спостерігалася також додаткова іонізація до C_{60}^{4+} без фрагментації.

З іншого боку, взаємодія з киснем вже при $T > 500$ К доводить до інтенсивного окислення з утворенням CO і CO_2 , що не допускає нагрів фулеренів вище за кімнатну температуру на відкритому повітрі, окислення C_{60} може відбуватися в слабкій формі та при кімнатній температурі при опроміненні фотонами 0,5–5 еВ і більш, тому C_{60} необхідно зберігати в темноті.

Внаслідок електронегативності (тобто спорідненість до електрона) C_{60} утворює $C_{60}H_{36}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{70}F_{44}$ без руйнування. Спостерігався також фотодисоційний розпад C_{60} (найчастіше з відщепленням молекули C_2) при опроміненні Хе–СІ лазером з $\lambda = 308$ нм. Розпад відбувається в результаті поглинання ~ 10 квантів випромінювання з перетворенням енергії квантів в енергію молекулярних коливань.

З газокінетичних параметрів відзначимо наведені в [7] виміри рухливості вуглецевих кластерів в Не, приведені до нормальних умов (рис. 3.8).

Перерахунок на коефіцієнт дифузії здійснюється по співвідношенню Ейнштейна $K/D = e/kT$ або $K = D \cdot 1,16 \cdot 10^4 T^{-1}$, де K – рухливість, $cm^2/V \cdot s$, D – коефіцієнт дифузії, cm^2/s , T – температура в К.

Значення рухливості показують на близькість перетини зіткнень до газокінетичним, визначуваним перетином сфер для фулеренів і близьким до кругових перетинів кілець, що обертаються, і лінійних кластерів, ледве трохи менше їх.

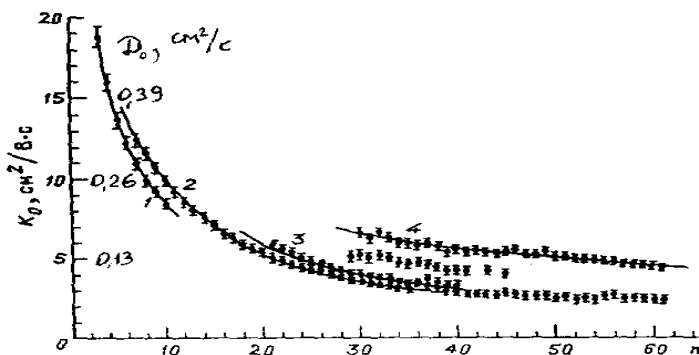


Рис. 3.8. Залежність рухливості кластерів в Не від їх розміру n [7].
Значення рухливості приведені до нормальних умов. 1 – лінійні ланцюжки, 2 – кільця, 3 – здвоєні кільця, 4 – фулерени

3.5.1. Кластерна структура вуглецевого газу. Шляхи утворення фулеренів

Р.Е. Смоллі в своїй Нобелівській лекції відзначав [10]: Вуглецева пара при $T > 1000$ К у відмінності від інших елементів складається з кластерних структур, причому кластери від C_2 до C_{10} мають форму лінійних ланцюжків, C_{15} – C_{40} – кільця, C_{28} і більше фулерени. В той же час можуть утворюватися складні об'ємні багатоатомні структури. Навіть при температурах 3000–4000 °С за ще довоєнними даними вуглецева пара, що знаходиться у рівновазі з твердою фазою полягає, переважно, з кластерів C_n , серед яких помітне місце займає C_{15} і вище. Те, що нам удалося насправді відкрити, зводиться до того, що якщо створити з атомів вуглецю пару і дати йому повільно конденсуватися, підтримуючи при цьому температуру настільки високою, аби зростаючі проміжні частки могли б робити все, що природа заклала в них, то один з ефективних реалізованих каналів конденсації приведе до утворення сфероподібних фулеренів.

Останніми роками з'явилися ряд робіт, в яких досліджуються різні канали утворення фулеренів з кластерів із низьким числом атомів [11–18].

Спочатку передбачалося, що C_{60} збирається з тих, що відірвалися від шару графіту при абляції плоских листків із шестикутною структурою, що згортаються в чашки – половинки фулерена C_{60} , які з'єднуються з меншими фрагментами графіту в цілий фулерен. Експерименти по здобуттю C_{60} за абсолютно різних умов (згорання бензолу, абляція полімерів, вищих оксидів вуглецю і C_2H_2) показують на наявність інших шляхів синтезу C_{60} . Вирішальний експеримент, описаний у [11] з локальним впровадженням аморфного ізотопу C_{13} в графітові електроди, показав на однорідне змішування ізотопів вуглецю у фулеренах, що утворилися. Це вказує на утворення фулеренів з атомів і іонів, добре перемішаних в каналі дуги або в краплинній фазі. Більшість авторів вважають, що на початковому етапі з атомів (іонів) утворюються лінійні ланцюжки і кільця. На наступному етапі число можливих варіантів синтезу фулеренів швидко зростає.

Одна з моделей з локальним впровадженням аморфного ізотопу C_{13} у графітові електроди, показала на однорідне змішування ізотопів вуглецю у фулеренах, що утворилися. На рис. 3.9 представлена модель утворення C_{60} і C_{70} з кілець.

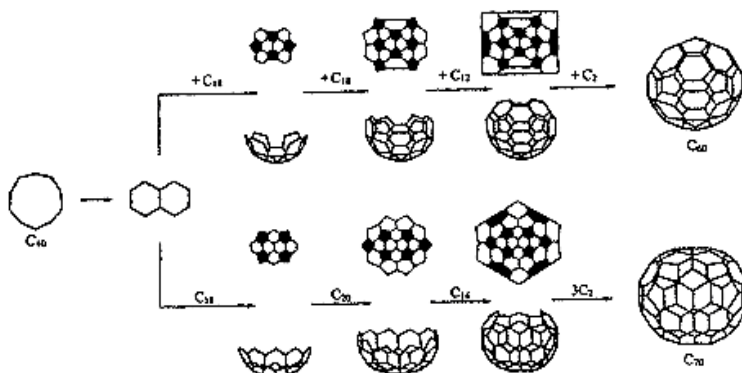


Рис. 3.9. Схема утворення фулерена C_{60} згідно моделі «збірки з кілець» [11]

Три інших варіантів синтезу фулеренів показані на рис. 3.10.

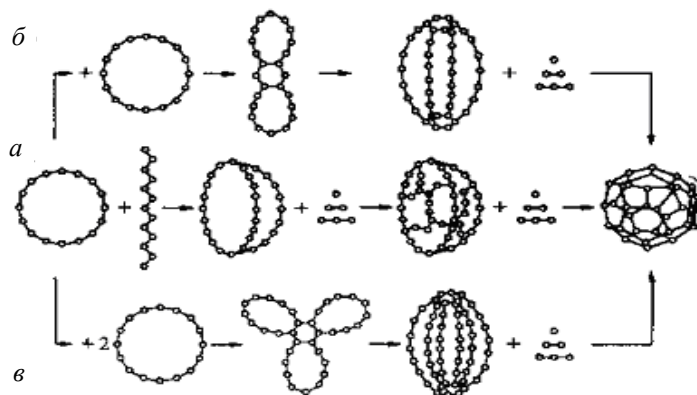


Рис. 3.10. Схема зростання вуглецевого кластера, що враховує наступні етапи: тривимірний для ланцюжка-кілець поліциклічний кластер-трансформація у фулерен. Показані різні можливості утворення тривимірного поліциклічного кластера: (а) ланцюжок + кільце – тримірний трюхциклічний тривимірний для кластера, поліциклічний кластер; (б) два плоский, для кілець біциклічний тривимірний для кластера, поліциклічний кластер; (в) три кільця – плоский трюхциклічний тривимірний для кластера, поліциклічний кластер [11]

Автори огляду [11] найбільш вірогідним і розповсюдженим способом утворення фулеренів вважають попереднє утворення великих рідких краплинних вуглецевих кластерів (за рахунок злипання менших кластерів). Потім ці кластери кристалізуються у фулерени з випусканням атомів і мікрокластерів. Утворенням рідкої фази автори [11] пояснюють і змішування C_{12} і C_{13} перед подальшою кристалізацією у фулерени, і утворення металофулеренів, і пізніше утворення фулеренів з $n = 30-40$ (мертва область) оскільки кластери з $n = 30-40$, що мають меншу енергію зв'язку, що припадає на один атом, а отже, і меншу температуру кристалізації, пізніше кристалізуються у фулерени при охолодженні плазми, і у них більше часу для зливання в кластери. Як зародки кристалізації передбачаються незамкнуті кластери C_{20} (п'ятикутник, оточений шестикутниками у вигляді заломленого аркуша). Зайві атоми (при непарному їх загальному числі) або мікрокластери випускаються при кристалізації. При кристалізації можуть утворюватися фулерени з дефектами, які згодом усуваються в результаті поглинання і випускання мікрокластерів і переходів фулеренів один в одного з випусканням і поглинанням вставок C_2 і простого розпаду на два фулерена.

У роботі [12] розглянута кінетика утворення вуглецевих кластерів в графітовій дузі у міру розширення в'ялового струменя. На початковому радіусі плазмового каналу приймалося, що плазма складається лише з атомів вуглецю, хоча перевірялося, що навіть 25 % наявність C_2 на результати подальшої кінетики не впливає. Застосовувалася проста модель повного прилипання кластерів один до одного без зворотних реакцій руйнування. Для кластерів C_{60} , C_{70} , C_{74} , C_{84} і C_{120} коефіцієнт прилипання приймався $P = 0$ або $P = 0,2$. Система рівнянь кінетики для $1 \leq n \leq 120$ приймалася у вигляді:

$$\frac{dC_n}{dr} = \frac{N_c}{V} \left(\sum_{j=1}^{n'} K_{n-j,j} C_{n-j} C_j - \sum_{j=1}^{120} K_{n,j} C_n C_j - K_{n,n} C_n^2 \right),$$

де $n' = n/2$ для парного n і $n' = (n-1)/2$ для непарного n $C_n = \frac{N_n}{N_c}$;

$\sum_n n C_n = 1$, N_c – повна концентрація атомів вуглеців, V – швидкість потоку. Для в'ялового потоку вважалося, що N_c і V одночасно зменшуються як, $1/r$ так що їх відношення постійне і рівно початковому.

Константи швидкостей реакцій $K_{i,j}$ між кластерами виражалися через перетин зіткнень $\sigma_{i,j}$: $K_{i,j} = V_c \sqrt{\frac{i+j}{ij}} \sigma_{i,j} P_{i,j}$ де $V_c = \sqrt{\frac{8kT}{\pi M_c}}$ – теплова швидкість атома вуглецю, $P_{i,j} = 1$, крім i і j рівним 60, 70, 76, 84, 120, де воно приймалося 0 або 0,2. Переріз взаємодії приймався у вигляді $\sigma_{i,j} = \pi \cdot (R_i + R_j)^2$, де для номерів кластерів до 30 вони приймалися як кільця з $R_n = \frac{nd_c}{2\pi}$, де $d_c = 1,55 \cdot \text{\AA}$ – діаметр атома вуглецю. При $n \geq 30$ кластери вважалися об'ємними з $R_n = \sqrt{3,71 + 0,10 \ln d_c}$. Вживання такої методики розрахунку перетину для зіткнення кластерів вуглецю з атомами гелію узгоджується з виміром рухливості (рис. 3.8). На рис. 3.11 наведені функції розподілу вуглецевих кластерів по розмірах на трьох безрозмірних відстанях $x = rN_0 \sigma_{cc} \frac{V_c}{V_0} \approx \frac{rV_c}{\lambda_{cc} V_0}$. На рис. 3.12 показані вихід фулеренів при різних коефіцієнтах прилипання до них.

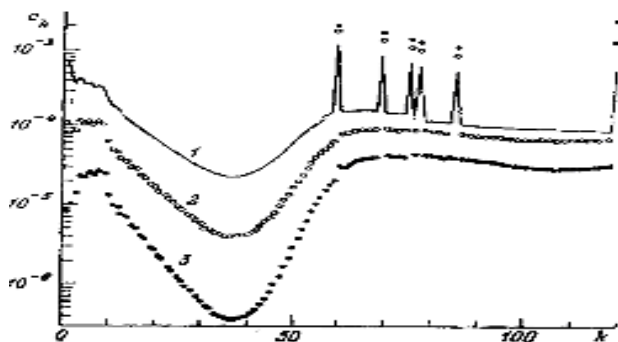


Рис. 3.11. Функція розподілу вуглецевих кластерів по розмірах на безрозмірних відстанях $x = 25$ (1), 50 (2), 100 (3)

На рис. 3.13 наведені результати аналогічного розрахунку Александрова і Швегerta, але у припущенні постійності концентрації та температури, і реакційної здатності для фулеренів C_{60} , C_{70} і деяких інших $P = 0,05$. Показано, що вихід фулеренів підвищується при одночасному зростанні і концентрації та температури.

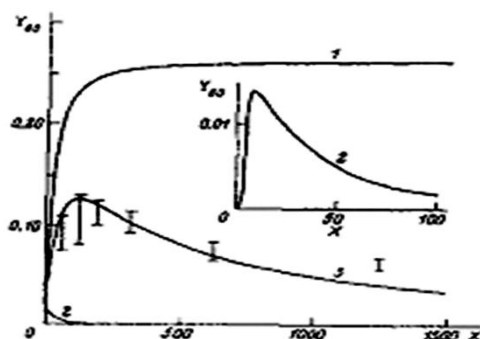


Рис. 3.12. Вихід фулеренів $Y_{60}(X)$ при реакційних здібностях $P = 0$ (1), 1 (2), 0,2 (3). Експериментальні дані залежність від тиску гелію [13]

Результати розрахунків показують, що для кластерів $n = 20-45$ спостерігається характерний провал, пов'язаний із аномально високими значеннями ефективних газокінетичних перерізів циклічних кластерів, що знаходяться в обертовому русі.

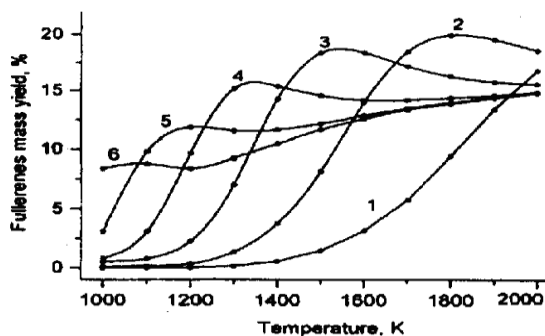


Рис. 3.13. Температурна залежність C_{60} , C_{70} масовий вихід для $v = 10^{14} \text{ c}^{-1}$ і C_{60} значення: 10^{19} , 10^{18} , 10^{17} , 10^{16} , 10^{15} і 10^{14} cm^{-3}

Вихід фулеренів C_{60} і вище зростає із збільшенням відстаней x за відсутності їх взаємодії, але вже при 20 % прилипанні до них кластерів він немонотонний з максимумом на певному x .

Для переходу до реальної координати r необхідне значення швидкості газового струменя розраховувати, як рекомендують [12], по

виразу: $V_0 = \left(\frac{M_0 I^2}{4\pi \rho} \right)^{0,5}$, отриманому в припущенні рівності газокінетичного тиску в струмені та магнітного тиску розрядного струму [19]. Це припущення дає хорошу згоду з експериментом для катодного струменя із струмом (0,52–10) кА.

Для анодного струменя, що має більший первинний переріз і при низьких струмах 50–100 А, це припущення не виконується. Ці ж вирази для швидкості струменя використовуються і в серії робіт Г.А. Дюжева із співробітниками [13–18], присвячених моделям утворення фулеренів у плазмі дуги. Загальна схема перетворення структур в струмені від дуги до стінки наведена на рис. 3.14.

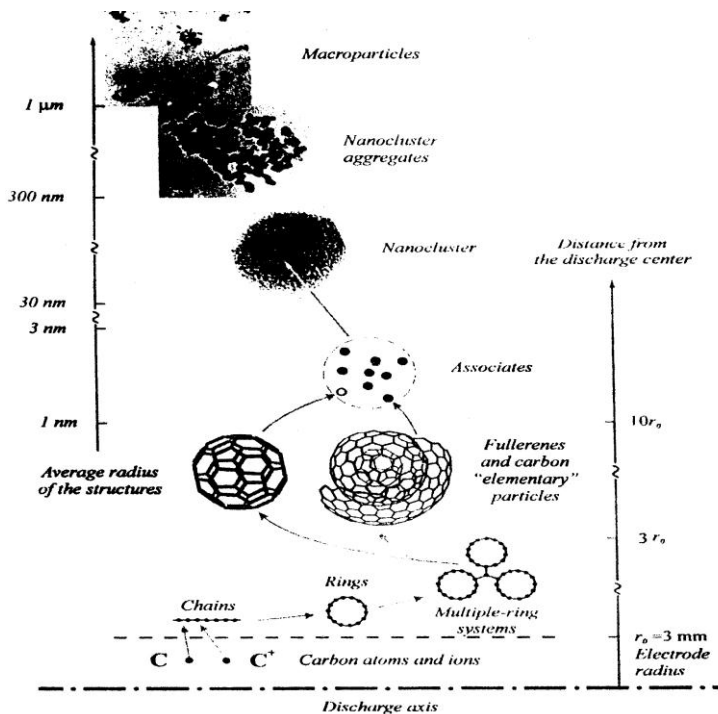


Рис. 3.14. Схема утворення сажі, що вміщує фулери

Плазма на кордоні дуги складається з атомів та іонів вуглецю. З видаленням від кордону переважають C_2^+ , C_3^+ , C_2 , C_3 , ще далі утворюються

лінійні ланцюги і кільця, потім подвійні і потрійні кільця, які вже і перетворюються на фулерени та багатоатомні кластери. Далі утворюються їх асоціації, нанокластери і макрочастки, які і осідають на стінках реактора. За допомогою дрітятих зондів збиралися осідаючі структури на різних відстанях від осі дуги, зважувалися і досліджувалися за допомогою електронної мікроскопії. Також приведений теоретичний розрахунок складових на окремих етапах. Для найближчої до дуги області струменя в рівняння балансу включені як прямі, так і зворотні процеси.

Показано, що вже на відстанях $(0,5-1)r_0(1,5-3)$ мм від кордону дуги доля заряджених складових швидко падає за рахунок рекомбінації та струмінь складається переважно з C_2 , C_3 і все зростаючому числі кластерів C_4 і далі з утворенням ланцюжків.

На другому етапі у балансі кожного струму кластерів (ланцюжки $n < 10$, кільця $n > 10$, двокільцеві та трикільцеві кластери і далі фулерени) враховувалися лише кластери попереднього типу тобто не враховувалися зворотні процеси, оскільки вважалося, що концентрація структур із збільшенням їх складності швидко падає. Як вказують автори, це застосовано при малому виході фулеренів. Температура електронів і загальна концентрація вуглецю приймалася обернено пропорційною до радіусу, згідно теорії турбулентного віялового струменя. Утворення фулеренів підсумовувалося по декількох можливих шляхах із різними проміжними структурами. Варіювалися температура електронів, концентрація вуглецю і швидкість потоку на вході струменя. Результати наведені на рис. 3.15–3.17.

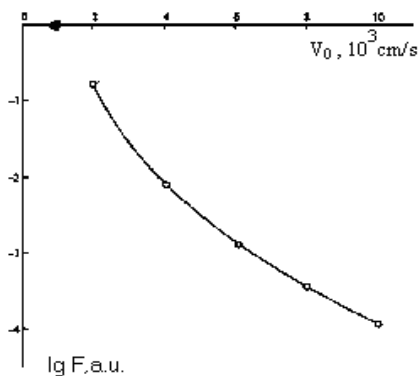


Рис. 3.15. Залежність «виходу фулеренів» від початкової швидкості.
 $T = 0,7 \text{ eV}$, $N_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

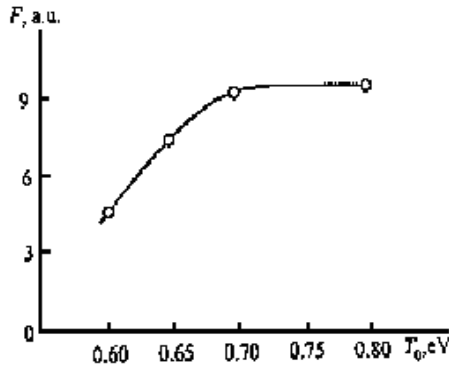


Рис. 3.16. Залежність «виходу фулеренів» від температури газу (гелію) на вході струменя. $N_0 = 10^{17} \text{ см}^3$, $V_0 = 4 \cdot 10^3 \text{ см/с}$

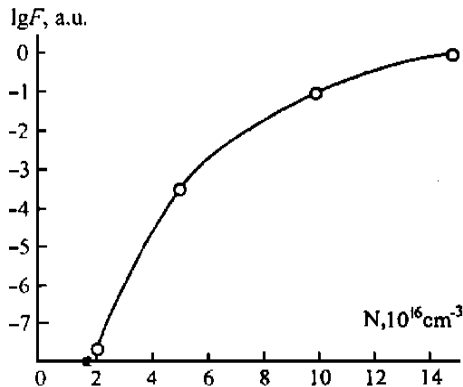


Рис. 3.17. Залежність «виходу фулеренів» від концентрації вуглецю на вході струменя $T = 0,7 \text{ eV}$, $V_0 = 4 \cdot 10^3 \text{ см/с}$, $m/\tau = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/с}$

Найбільш вірогідними початковими параметрами вважають $T_e \sim 0,7\text{--}0,8 \text{ eV}$, $N (10^{17} \text{ см}^{-3})$, $V_0 (4 \times 10^3 \text{ см/с})$. Проте виміряний в експериментальних роботах цією ж групою загальний потік вуглецю дає, що їх в 5–6 разів менше. Ймовірно, реальний струмінь не однорідний, має ділянки з підвищеною концентрацією, не даремно використовується обертання анода.

Загальний результат розрахунків: вихід фулеренів зростає із зростанням концентрації вуглецю і зменшенням швидкості струменя. Можна запропонувати третій варіант усунення або зменшення розши-

рення струменя і швидкості спаду температури, що вимагає зміну геометрії дугового пристрою. Спад температури можна також знизити збільшенням температури довилишнього газу і температури стінки, а відбір фулеренів здійснювати на холодних поверхнях далеко від дуги, а краще – поза реактором. Найбільш оптимальною температурою трансформації кільцевих кластерів у фулерени в [16, 17] вважається $T_e \approx 0,25$ еВ.

Роль буферного газу в процесі синтезу фулеренів точно ще не встановлена. Спочатку передбачалося, що буферний газ охолоджує фрагменти графіту оскільки у збудженому стані вони не збираються у стабільні наноструктури і відносить надлишок енергії, що виділяється при з'єднанні фрагментів. Автори огляду [11] вважають, що буферний газ перешкоджає розльоту вуглецевої плазми і т.ч. підтримує умови для реакцій поглинання і випускання C_2 . Проте великий тиск буферного газу приводить до швидкого охолодження фулеренів і зменшення швидкостей цих реакцій. Крім того вважається, що буферний газ впливає на кристалізацію рідких вуглецевих кластерів. За думкою Г.А. Дюжева [20] буферний газ визначає утворення анодного падіння напруги в дузі та швидкість випару електродів, а з іншого боку – швидкість струменя, що розширюється, і спад в ній концентрації і температури.

3.5.2. Експериментальні методи здобуття фулеренів

Лазерні випари графіту [7, 21, 22]. Схема експерименту показана на рис. 3.18.

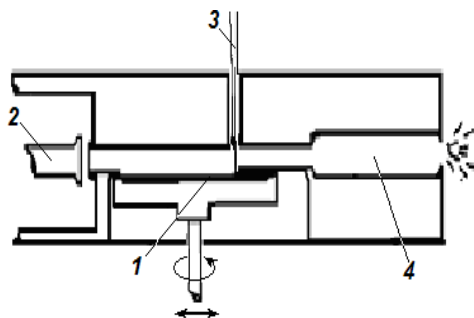


Рис. 3.18. Схема експериментальної установки, де 1 – графітовий диск, що крутиться, 2 – подача гелію, 3 – промінь лазера, що випаровує графіт, 4 – інтегруюча чаша

Гелій подають імпульсами на якийсь час $\approx 10^{-3}$ с. Лазер включають в середині часу витoku гелію $\lambda = 532$ нм, $\tau = 5$ нс, 30–40 мДж. Випаровуючий матеріал захоплюється потоком гелію, змішується і охолоджується і потім конденсується в кластери. Міра кластеризації могла варіюватися зміною тиску газу, моментом включення лазерного імпульсу, а також довжиною і геометрією каналу. Інколи в кінці каналу встановлювалася інтегруюча чаша, що збільшує час кластеризації перед початком надзвукового розширення. Потім частина потоку відбиралася в мас-спектрометр (іонізація ArF лазер 193 нм). Пік C_{60} стає помітнішим, коли більший час залишається для високотемпературних (при кімнатній температурі і вище) зіткнень між кластерами. При підвищеному тиску гелію поблизу C_{60} з'являються помітні списи кластерів від C_{30} до C_{60} , а сам пік C_{60} менш помітний. Загальний вміст фулеренів малий і достатній лише для надійної реєстрації. Тут мало кількості випаровуваного графіту і відбувається його дуже швидке охолодження потоком холодного газу.

3.5.3. Термічний випар графіту

Здійснювався омичний нагрів графітового стержня в гелії $p = 100$ торр [7, 23, 24]. Вуглецевий конденсат збирався на скляний диск. Чорна пудра потім зіскоблювалася з диска в повітрі, закладалася у невелике вічко з неіржавіючої сталі з соплом діаметром 2 мм. Вічко поміщалося у камеру з тиском 10^{-5} торр і нагрівалося. При $T = 500 - 600$ °C із сопла витікали частинки, які збиралися на тонку вольфрамову стрічку та утворювали шар в декілька мкм. Мас-спектр цих частинок досліджувався за допомогою поверхневого випару KrF лазером 60 мкДж. Це викликало десорбцію з поверхні стрічки. Потім здійснювалася іонізація ArF лазером 200 мкДж і мас-спектрометрія. Як буферний газ використовувався аргон. Фулерени могли утворюватися як при термічному випарі в гелії, так і при лазерному випарі шару сажі на вольфрамовій стрічці в аргоні.

Продуктивніший спосіб, коли поскоблену чорну пудру заливали бензолом. Після просушування суспензії утворюється темно коричневий (або майже чорний) матеріал. Замість бензолу можна використовувати також CS_2 , CCl_4 . Використання суспензії наводить до значного збільшення відносного виходу C_{60} . Те, що розпиляло шару конденсату здійснювалося опроміненням пучком іонів Ar^+ , з енергією 5 KeV, або

лазерним чи електронним опроміненням. Продуктивність C_{60} до 1 г на добу. Мабуть бензол розчиняє фулерени зі всього об'єму, а після висушування бензолу фулерени виявляються на поверхні частинок сажі, що підвищувало їх вихід при опроміненні.

3.5.4. Дуговий контактний розряд

Схема експерименту показана на рис. 3.19 [7, 25].

Один електрод – плоский диск, другий – заточений стержень діаметром 6 мм, злегка притиснутий до першого електроду за допомогою пружини 4. Збираюча поверхня – мідний водоохолоджуваний ци-

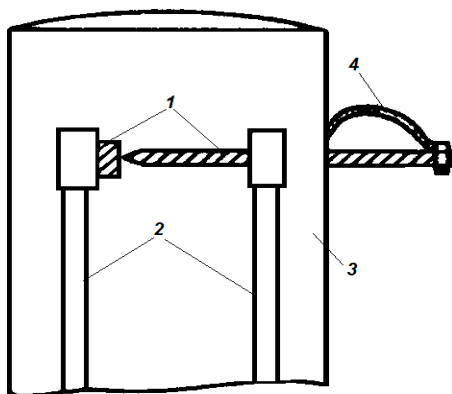


Рис. 3.19. Схема виробництва C_{60} в кількостях грамів, де 1 – графітові електроди; 2 – охолоджувана водою мідна шина; 3 – охолоджувана водою поверхня, на якій осідає вугільний конденсат; 4 – пружини

ліндр діаметром 8 см, завдовжки 15 см. Буферний газ – гелій під тиском 100 торр. Через електроди пропускався змінний струм $f = 60$ Гц, $I = 100 \div 200$ А, $U = 10 \div 20$ В.

Випар графіту при оптимально слабкому притиску електродів становить 10 грам на годину. Здобуття фулеренів – біля 1 гр за годину у співвідношенні $C_{60}/C_{70} = 10/1$. Через декілька годин сажа зіскоблювалася і протягом 3 годин знаходилася в киплячому толуолі.

Отримана темно-бура рідина випаровувалася у випарнику, що обертався. Переважно C_{60} виходив при обох гостро вигострених електродів $I = 100 \div 180$ А, $U = 5 \div 8$ В, $P = 180$ торр, але вміст фулерену ни-

жчий ~ 50 мг/год. Сама дуга і створюючи струмені не дослідилися. Можна передбачити дуже швидке розширення продуктів ерозії та швидке розширення продуктів ерозії, швидке охолодження практично холодним, за рахунок близько розташованої охолоджуваної збірки газом, що обмежує вихід фулеренів $\leq 10\%$.

3.5.5. Вдосконалення дугового методу

Вдосконалення дугового методу не змінюючи його принципового вмісту полягало в оптимізації міжелектродної відстані, тиску і роду буферного газу, діаметру охолоджуваної збірки сажі, сили розрядного струму, деякої зміни діаметру електродів, конструкції їх подачі та охолодження, додання ним обертання і так далі.

Найбільш детально це описано в роботах Дюжева із співробітниками (установка ФТІ ім. Іоффе [20, 26–30]).

Типова експериментальна установка показана на рис. 3.20.

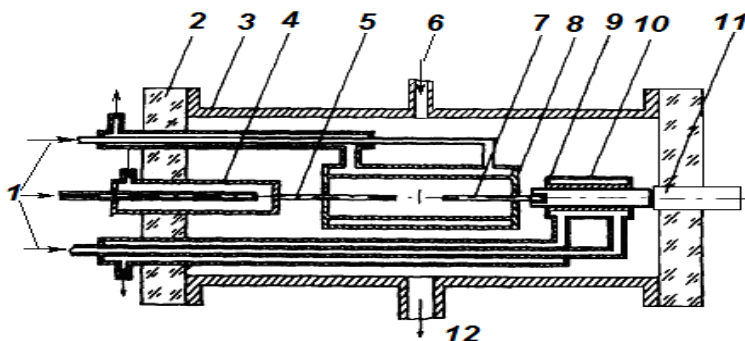


Рис. 3.20. Типова експериментальна установка, де 1 – подача охолоджувальної води; 2, 3 – корпусні деталі; 4, 8, 9, 10 – теплопередаючі поверхні; 5, 7 – графітові електроди; 6 – вхід газу; 11 – вихід фулеренів; 12 – відкачка повітря

Вугільні електроди 5 і 7 мали діаметр 6 або 10 мм, підводи до них охолоджувалися водою 1, 4, 8, 10. Анод 5 повільно обертався і переміщувався уздовж осі для підтримки заданої міжелектродної відстані. Мідна збірка сажі 11 мала діаметр 52 мм (варіанти 30 і 96 мм) і охолоджувалася водою. Перед напуском робочого газу вироблялося знегажування електродів пропусканням через них струмів $70\div 100$ А

при їх закороченні. Зібрана із збірки після сеансу горіння сажа змішувалася з толуолом при кімнатній температурі. Характерне фарбування розчину з'являється вже через декілька секунд, приблизно через 1 годину концентрація фулеренів у розчині практично перестає збільшуватися, подальша екстракція додає менше 1 %. Потім толуол випаровувався і екстракт фулеренів зважувався. Отримані фулерени аналізувалися в мас-спектрометрі при нагріві до $300\div 400$ °С. При збільшенні температури випару спостерігався вихід важчих кластерів. Для швидкого аналізу використовували поглинання світла в розчині без його зважування у видимій (для C_{70}) і ультрафіолетовій (для C_{60}) області. Максимальний вихід фулеренів досягав 7×10^{-4} г/с $\approx 2,5$ г/год.

Результати оптимізації дуги наведені на рис. 3.21–3.25.

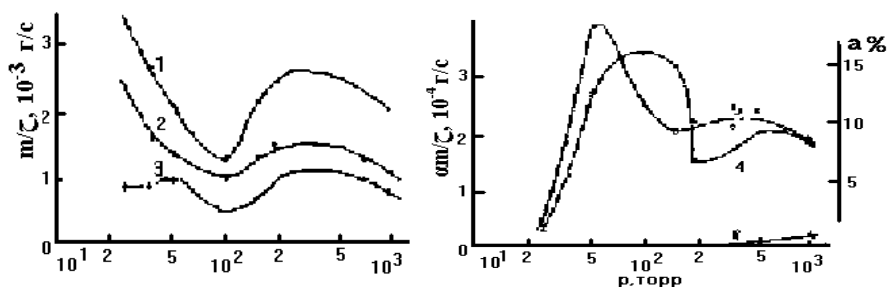


Рис. 3.21. Результати оптимізації фулеренової дуги по тиску гелію (1–5) і аргону (6). $I = 80$ А; $d = 5$ мм; 1 – Δm_a ; 2 – m_c ; 3 – Δm_k ; 4, 6 – α , 5 – d_n/ζ , 6 – аргон.

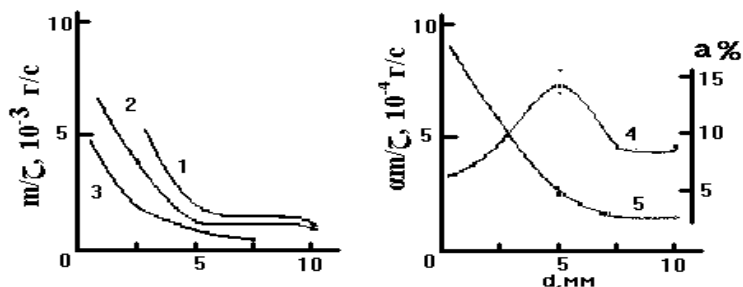


Рис. 3.22. Результати оптимізації фулеренової дуги по міжелектродній відстані. $P_{He} = 100$ торр, $I = 81 - 86$ А, 1 – $\Delta m_a/t$, 2 – m_c/t , 3 – m_k/t , 4 – α

Залежність виходу фулеренів від тиску газу (рис.3.21) носить складний характер з двома максимумами. При низьких тисках $p < 50$ торр із зменшенням тиску вихід швидко зменшується внаслідок збільшення швидкості струменя і зменшення часу прольоту вуглецевої пари до стінки. При великих тисках $P > 500$ торр вихід знижується із зростанням тиску із-за зменшення дифузійної швидкості реакцій між кластерами. У проміжній області відбувається конкуренція обох причин, крім того, додається складна залежність для теплопередачі. Необхідні високі тиски неону і аргону пояснюються умовами утворення анодної плями в цих газах, тобто початком ефективної ерозії анода.

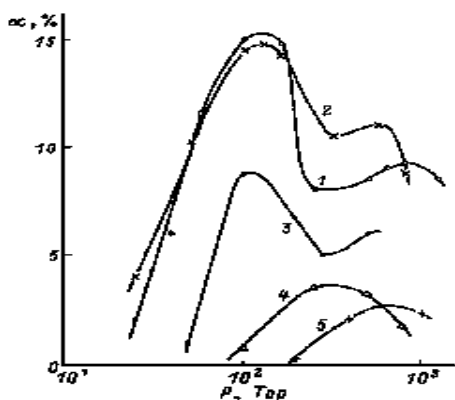


Рис. 3.23. Залежність вмісту фулеренів в сажі α від тиску газу при різних діаметрах збірки фулеренової сажі D_c . 1–3 – гелій, 4 – неон, 5 – аргон; D_c (у мм) 1, 4, 5 – 96, 2 – 52, 3 – 30; I, A : 1–3 – 80, 4 – 210, 5 – 200

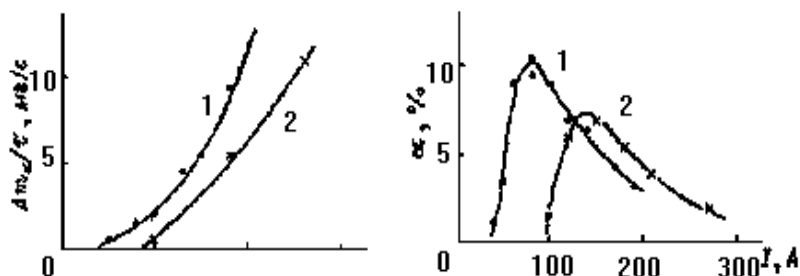


Рис. 3.24. Залежність швидкості ерозії анода $\Delta m_a / \tau$ і вміст фулеренів в сажі α від струму дуги при різних діаметрах анода $P_{He} = 100$ торр, $D_c = 96$ мм, $d = 5$ мм, D_a (в мм): 1 – 6, 2 – 20

Малий же вихід фулеренів в аргоні обумовлений характерними для високого тиску несприятливими умовами взаємодифузії та температурному режиму вуглецевих кластерів. На жаль, автори не зробили спроб створити анодну пляму і ефективний вихід вуглецю у плазму при знижених тисках аргону (наприклад сильно зменшуючи діаметр анода з метою підвищення щільності струму). Добавка до гелію азоту (~ 10%), водню і кисню (~ 1%) приводила до сильного зменшення виходу фулеренів.

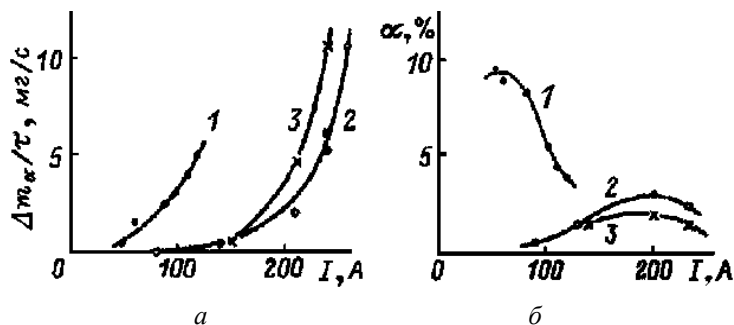


Рис. 3.25. Залежність швидкості ерозії анода $\Delta m_a/\tau$ (а) і вміст фулеренів в сажі α (б) від струму дуги. $D_c = 96$ мм, $d = 5$ мм, $D_a = 6$ мм; 1 – гелій, $P_{He} = 400$ торр; 2 – неон, $P_{Ne} = 500$ торр, 3 – аргон, $P_{Ar} = 400$ торр

Оптимізація по довжині міжелектродного проміжку показала наявність максимуму долі фулеренів у сажі при міжелектродному проміжку 5 мм і його стабілізації на декілька зниженому рівні при відстанях 7–10 мм. При малих відстанях до 5 мм з його зменшенням доля фулеренів падає, але зростає кількість сажі, що облягає, унаслідок збільшення долі енергії розряду, який передано електродам. Зменшення ж долі фулеренів у сажі можна пояснити викидом з електродів мікрочастинок, не встиглих випаруватися в проміжку.

Залежність виходу фулеренів від струму дуги має явний максимум, що збільшується по амплітуді та зрушується в область менших струмів при зменшенні діаметру анода. На жаль, не дослідився анод з діаметром < 6 мм. Зменшення виходу при великих струмах автори пов'язують із зростанням швидкості струменя, що не дає збільшити концентрацію, але зменшує час прольоту до осадження. Можливий також перегрів електроду і вихід з нього пилової, а не атомної фази.

Діаметр збірки сажі не впливає на вихід фулеренів при $D > 50$ мм, оскільки струмись на цих відстанях вже встигає розділитися і охолотитися. При зменшенні діаметру до 30 мм вихід фулеренів зменшується із-за малого часу перетворення кластерів вуглецю при прольоті до нього.

Цікавий спеціально поставлений експеримент за визначенням виходу C_{60} і C_{70} , що висаджуються на різних відстанях від дуги [27]. Висадка фулеренів починається на відстанях ~ 12 мм і стабілізується при відстанях більше 30 мм (рис. 3.26).

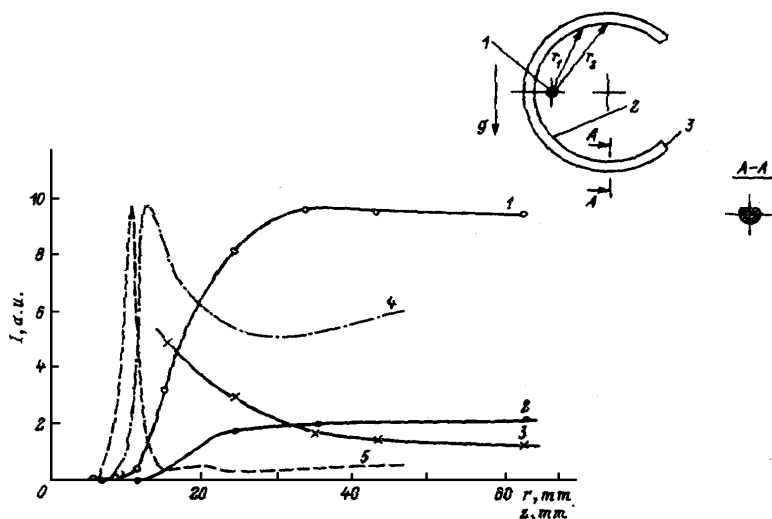


Рис. 3.26. Залежність інтенсивності іонних струмів для різних компонент мас-спектру від відстані r від осі дуги. 1 – кластер C_{60} , $m = 720$ м.а.у.; 2 – кластер C_{70} , $m = 840$ м.а.у.; 3 – кластер з $m = 600$ м.а.у. Результати роботи (4) (z – відстань від зрізу пальника); 4 – кластер C_{60} , $m = 720$ м.а.у.; 5 – кластер $C_{58}H_{22}$, $m = 716$ м.а.у. На вставці: 1 – електроди, 2 – збірка сажі, 3 – вода

Вельми важливою є також перевірка полярності електроду, що підлягає ерозії. При ерозуючому вугільному катоді (за рахунок його малого діаметру) і металевому (мідь, молибден) не ерозуючому аноді фулеренів у сажі практично немає. Навпаки, при ерозуючому аноді фулерени ефективно утворюються як при вугільному так і при металевому катоді.

Авторами [28] також перевірявся вплив заряджених часток на процес утворення фулеренів. В експерименті (рис. 3.27) вуглець випаровувався термічно із зовнішнього боку дна графітового стакана, зсередини підігрівався дугою до 3000 К. Матеріал, що випаровували збирався на охолоджувану збірку (5) при тиску гелію 70 торр. Вміст фулеренів у сажі був мінімальним $\alpha \sim 0,1 \%$. При додатковому запаленні у парах між дном стакана та збіркою тліючого розряду $I = 10$ мА кількість фулеренів у сажі не змінювалася при негативному дні стакана (катод) і збільшувався до $\alpha \sim (2 \div 3) \%$ при позитивному заряді стакана.

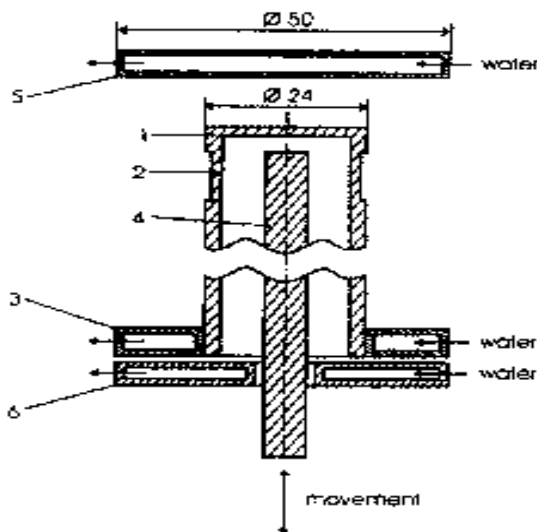


Рис. 3.27. Конструкція експериментального макету, 1 – графітовий стакан, 2 – тепловий місток, 3 – водоохолоджуване введення струму, 4 – графітовий стержень, 5 – водоохолоджувана збірка сажі, 6 – водоохолоджуваний екран

Автори [28] пояснюють ефект наступним: 1) іони вуглецю в його парах сприяють утворенню фулеренів; 2) при негативному джерелі пари іони знову повертаються на нього в електричному полі катодного падіння та їх доля поблизу збірки дуже мала.

Результати розглянутих робіт знайшли підтвердження в роботах Інституту хімічної фізики у Чорноголовці [31]. Схема установки наведена на рис. 3.28.

Спочатку збір сажі здійснювався на зовнішній водоохолоджу-
ваний циліндр із нержавіючої сталі діаметром 180 мм. Графітовий
анод і катод мали, відповідно, розміри 6 і 12 мм. Міжелектродна від-
стань ~ 4 мм. Оптимізація по тиску гелію і струму наведена на
рис. 3.29, 3.30.

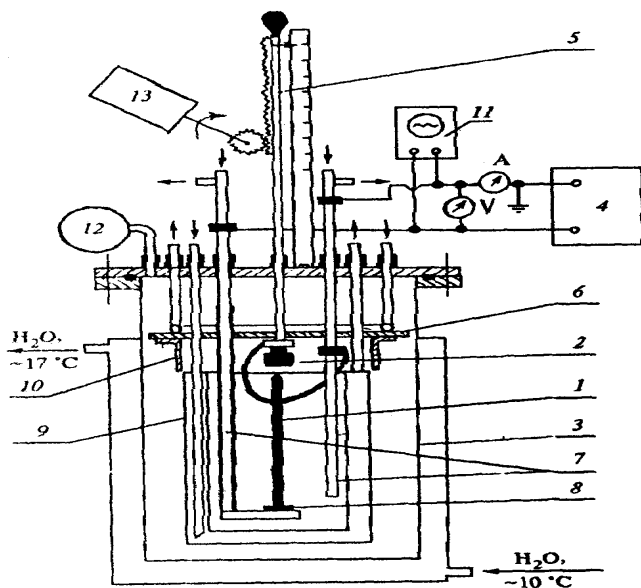


Рис. 3.28. Установа для здобуття сажі, що вміщує фулери:

- 1 – випаровуваний графітовий електрод; 2 – невиспаровуючий графітовий
електрод (катод); 3 – основна ємкість; 4 – джерело живлення дуги;
5 – стержень із нержавіючої сталі; 6 – охолоджуваний мідний екран;
7 – подача струму; 8 – графітове кільце; 9 – додаткова охолоджувана
судина; 10 – додатковий мідний екран; 11 – осцилограф;
12 – вакуумметр; 13 – двигун РД-09

В оптимальних режимах вихід фулеренів досягав 10–12 %. При
охолодженні збірки рідким азотом вихід фулеренів збільшувався в
 $\sim 1,4$ разу за рахунок зниження температури верхніх шарів сажі, що
найбільшою мірою піддаються нагріву випромінюванням дуги. Установ-
кою додаткового, охолоджуваного водою циліндра (9) діаметром 110 мм,
завдовжки більше 200 мм і вживанням рухливого анода, що витрачається,
коли дуга переміщається уздовж збірки сажі, створюючи тонкий

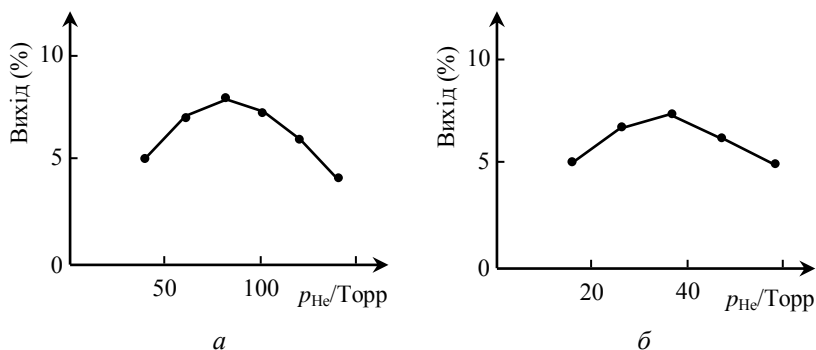


Рис. 3.29. Залежність виходу фулеренів від тиску гелію:
a – постійний струм, *b* – змінний струм

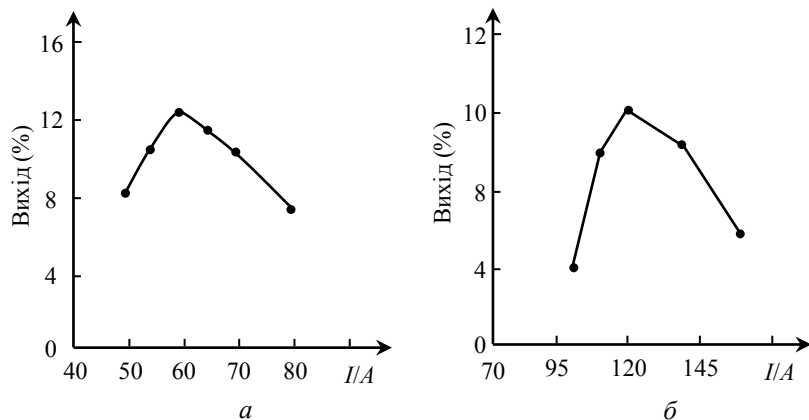


Рис. 3.30. Залежність виходу фулеренів від струму дуги:
a – постійний струм; *b* – змінний струм

рівномірний шар із слабким опроміненням від дуги, також дозволило підвищити вихід фулеренів до 16,8 %. Затінювання зовнішнього циліндра (3) використовуваною замість циліндра витою спіраллю (9) з прорізами дозволило підвищити вихід фулеренів з циліндра (3) до 24,3 %. Тобто можна зробити висновок про зниження виходу фулеренів під дією випромінювання дуги у процесі осадження сажі та при товстому поганому теплопровідному шарі сажі за рахунок нагріву її поверхні.

3.5.6. Спалювання і піроліз з'єднань, що вміщують вуглець

У ряді робіт, вказаних в оглядах [7] кластери вуглецю C_{50} , C_{60} , C_{70} і ін. виявлялися в полум'ні органічних сполук. Спалювався бензол C_6H_6 і ацетилен C_2H_2 , що подаються в суміші з киснем через понад звукове сопло діаметром 0,8 мм у відкачувану камеру з $p \sim 10^{-3}$ торр. Продукти згорання відбиралися за допомогою кварцевих зондів на різних відстанях від зрізу пальника і досліджувалися в мас-спектрометрі. Розподіл негативних і позитивних кластерів по масі показаний на рис. 3.31, 3.32.

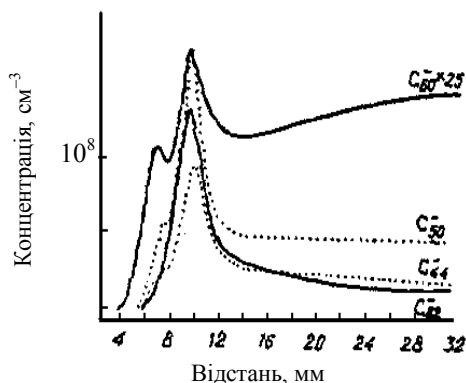


Рис. 3.31. Залежність концентрації негативних заряджених кластерних іонів вуглецю від відстані від краю пальника в полум'ї бензолу

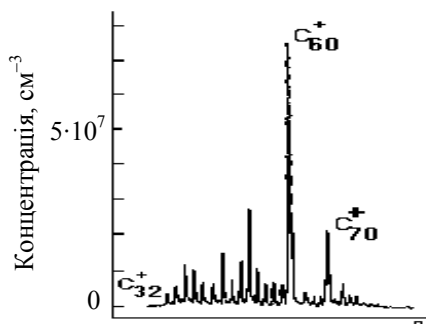


Рис. 3.32. Мас-спектр позитивних кластерних іонів вуглецю, отриманий в полум'ї бензолу з відношенням $(C)/(O) = 0,76$ при швидкості подачі палива в пальник 42 см/с, при відборі газу на відстані 15 мм від краю пальника

Концентрація кластерів у полум'ї досягала 10^8 см^{-3} при температурі 2100 К. Підвищення температури на 200 К призводило до істотного зниження концентрації C_{60}^+ . Полум'я ацетилену було багатше крупнішими кластерами, ніж полум'я бензолу.

У роботах [32] досліджувалися продукти піролізу бурого вугілля при $T = 370 - 500^\circ \text{C}$ і тиском водню ~ 100 атм. протягом 2,5 годин. Після видалення летких фрагментів при $T = 400^\circ \text{C}$ в камері зниженого тиску утворювалася рідкокристалічна смолиста метафаза 92,7 % С і 4,8 % Н, 1 % N, 1,5 % О. При лазерному опроміненні метафази утворювалася летка фракція 60–100 % C_{60} , де кількість C_{60} визначалася сортом і тиском буферного газу Ar , H_2 , CH_4 , C_6H_6 .

У роботі [33] досліджувався продукт піролізу нафталіну C_{10}H_6 в кремнієвій трубі, нагрітій за допомогою пропанового пальника до $T \approx 1300^\circ \text{K}$. У продукті піролізу містився $\sim 1\%$ C_{60} і всі проміжні кластери утворення C_{60} з C_{10} – двійне ароматичне кільце.

Є міркування [34] про ефективне здобуття фулеренів у тому числі в плазмотроні з плазмовим соплом 0,75 м кілогерцового діапазону Г. Чуріловим у Красноярському науковому центрі (інститут фізики). На жаль, не вказані конкретні параметри установки.

До теперішнього часу дуговий метод здобуття фулеренов оптимізований по зовнішніх параметрах: тиску газу, струму розряду, відстані до збірки сажі, залишаючись незмінним за схемою і суттю: два стержневі графітові стержні діаметром ~ 6 м, з малою міжелектродною відстанню. Сама вільна дуга із струменем, що швидко розширюється і охолоджується, з конвективними потоками дає мало можливості для регулювання в широких межах параметрів плазмового середовища, в якому синтезуються фулерени (рис. 3.33).

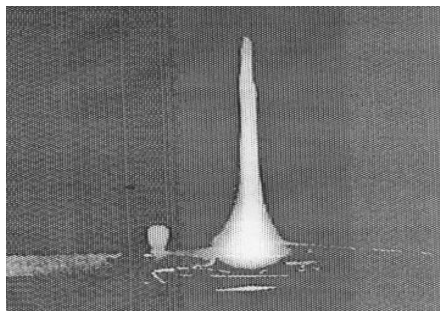


Рис. 3.33. Плазмовий струмінь – «колиска» фулеренів

3.6. Синтез водорозчинних похідних фулерену C₆₀

Введення фулеренів у полімери розширює можливості синтезу нових полімерних композиційних матеріалів, що володіють найрізноманітнішими властивостями. В результаті введення фулеренів у полімери утворюються з'єднання з ковалентними зв'язками або комплекси донорно-акцепторного типу. Для здобуття таких систем в основному використовується фулерен C₆₀ і значно менше фулерен C₇₀ або їх суміші та різні мономерні або готові полімерні з'єднання.

Оскільки багато похідних фулерену C₆₀ проявляють високу фізіологічну активність [1], одним з напрямів хімії фулеренів, що динамічно розвиваються, є синтез фізіологічно активних речовин на основі фулерену C₆₀ [2]. Проте, молекула C₆₀ гідрофобна і розчинність фулерену C₆₀ у воді складає $1,3 \cdot 10^{-11}$ мг/мл [3], що сильно заважає вивченню його фізіологічної активності. Здобуття водорозчинних фулеренів має важливе значення для фармакології; вивчення реакцій фулеренів у воді представляє також і самостійний інтерес для хімічної науки.

В принципі можна реалізувати два підходи при здобутті водорозчинних форм фулерену C₆₀. Перший підхід зв'язаний із застосуванням законів колоїдної хімії. Відомо, що розчини поверхнево-активних речовин (РПАР) можуть переводити нерозчинні у воді органічні сполуки в колоїдний стан або сіль стабілізовані. В результаті такої стабілізації, наприклад, у присутності додецилсульфату натрію, утворюються колоїдні розчини фулерену C₆₀ у воді. Розчинність фулерену C₆₀ можна також збільшити при утворенні комплексів із водорозчинними полімерами, наприклад, полівінілпіролідом (ПВП) [4–8]. При утворенні комплексу фулерени C₆₀ з ПВП протікає одночасно обволікання сфери C₆₀ ланцюгами ПВП, при цьому досягається часткова стабілізація та збільшення розчинності у воді.

Другий підхід при здобутті водорозчинних форм фулерену C₆₀ пов'язаний із модифікацією фулеренової сфери. Відомо, що зв'язки (C–C) фулеренової сфери володіють ненасиченим характером і дієнофільні [9]. Тому можна здійснити по цих зв'язках функціоналізацію фулерена C₆₀ дієнами і нуклеофільними агентами, що мають різні гідрофільні складові. При цьому виникають аддукти, розчинність яких у воді набагато вище за саме фулерена C₆₀. Таким чином, до фулерену C₆₀ можна прищепити «фармакофорні» групи і отримати також додаткову фізіологічну активність.

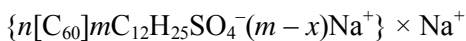
У цьому розділі реалізований перший підхід при здобутті водорозчинних похідних фулерену C_{60} . Про комплекси ПВП з фулереном C_{60} раніше повідомлялося в роботах [4–8]. Проте, слід зазначити, що приготувати високі концентрації фулерену C_{60} в ПВП по методиці, запропонованій у [4], не представляється можливим. У даній методиці є недолік, який полягає у тому, що важко приготувати високі концентрації фулерену C_{60} в суміші хлороформ–толуол. При роботі з чистим толуолом також виникають складнощі, пов'язані з малою полярністю розчинника.

Аналізуючи попередні роботи [4–8], ми прийшли до виводу, що для здобуття водорозчинних комплексів ПВП $\times C_{60}$ (I), необхідно проводити синтез в одному розчиннику, який має бути одночасно полярним і добре розчиняти як ПВП, так і фулерен C_{60} . Таким розчинником є, на наш погляд, хлорбензол. Хлорбензол має діелектричну проникність $\epsilon = 5,6$, тобто він більш полярний хлороформу ($\epsilon = 4,8$). Розчинність фулерену C_{60} в хлорбензолі складає 5,6 мг/мл [3], що на порядок вище, ніж у суміші толуол–хлороформ. Хлорбензол також добре розчиняє ПВП. Використовуючи новий розчинник, ми значно поліпшили методику синтезу комплексу (I) і підвищили вміст фулерену C_{60} в комплексі.

Для здобуття комплексу (I) необхідно застосувати абсолютний хлорбензол і спеціально висушений ПВП. У роботі використовували ПВП аптечної марки «ентеродез» з молекулярною масою 12600 ± 2700 мг, після додаткової та ретельної сушки у вакуумі при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 50 годин. ПВП і фулерен C_{60} розчиняли окремо в абсолютному хлорбензолі, а потім змішували ці розчини і нагрівали при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 5 годин, охолоджували до кімнатної температури, потім до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ і витримували протягом 50 годин при кімнатній температурі. Хлорбензол відганяли при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ у вакуумі. Залишок розтирали і тривало висушували у вакуумній шафі до постійної маси. Отриманий комплекс (I) розчиняли у воді. Вміст фулерену C_{60} в комплексі досягає 1,6 %, тобто приблизно у два рази вище, ніж в роботі [4]. Комплекс (I) поглинає в УФ-області при 255 і 330 нм у воді та досить стабільний при кімнатній температурі у воді, але поступово руйнується з часом. При нагріванні у воді при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ комплекс (I) руйнується протягом 70 годин. Розчинність комплексу (I) і вміст фулерену C_{60} визначали як ваговим, так і методом УФ-спектроскопії при 255 і 330 нм.

Інший спосіб збільшення розчинності фулерену C_{60} у воді, зроблений нами, полягає у перекладі його в колоїдний стан з використанням стабілізатора – додецилсульфату натрію. Окремо готували розчин фулерену C_{60} в толуолі концентрацією 1 мг/мл і розчин додецилсульфату натрію в суміші вода-ацетон (1 : 3). До розчину стабілізатора, при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці, прикопували толуольний розчин фулерену C_{60} . Отриманий гомогенний розчин жовтого кольору переганяли при атмосферному тиску та інтенсивному перемішуванні. Спочатку відганяється ацетон, а потім азеотропна суміш толуол–вода. В результаті органічні розчинники повністю видаляються, і при подальшій перегонці видаляється вода з показником заломлення $n = 1,3330$. У процесі перегонки фулерен C_{60} диспергує у воді та стабілізується додецилсульфатом натрію. В такий спосіб були отримані дисперсії з вмістом C_{60} 0,01–0,50 г/л, колір яких при збільшенні концентрації змінюється від жовтуватого до темно-коричневого. Середній розмір колоїдних часток у водному середовищі, розрахований по методу спектру каламутності, складає 24 нм.

Стабілізуюча дія молекул додецилсульфату натрію виявляється у тому, що вони адсорбуються на поверхні фулеренової сфери вуглеводневими радикалами, а їх полярні групи утворюють зовнішній шар, що перешкоджає коагуляції. У водному розчині відбувається часткова дисоціація полярних груп, і будову колоїдної частки фулерену C_{60} можна представити формулою:



Таким чином, отримані водорозчинні похідні фулерену C_{60} , які можуть бути використані в хімії і хімічній технології.

3.7. «Золотий фулерен»

Недавні дослідження показали, що круглі молекули-клітки можуть формувати і метали.

Ученим з Вашингтонського державного університету під керівництвом професора Лай-Шен Ван (Lai-Sheng Wang) удалося синтезувати молекулу «золотого фулерену», що має круглу форму. На відміну від вуглецевих фулеренів, що складаються з 60 атомів вуглецю, золоті «наноклітки» складаються з 16, 17 або 18 атомів благородного металу.

Нові наноструктури назвали «порожністими золотими клітками» (hollow golden cages). Діаметр золотих наноструктур всього 6 ангстремів. Всередину цієї наноклітки можна помістити один-єдиний невеликий за розмірами атом – наприклад, атом водню.

Вперше створена порожниста нанометалева структура. Раніше у учених були сумніви відносно можливості створення фулеренів з атомів металу. Професор Ван працював із знаменитим професором-хіміком Річардом Смоллі (Richard Smalley). Разом вони досліджували нанорозмірні структури – нанотрубок і фулеренів, – і ось, нарешті, проф. Вану удалося створити «порожнисту золоту клітку» [37].

У лабораторії молекулярної хімії PNNL ученим удавалося створювати і кластери золота Au_{32} , проте вони були неоднорідні та агреговані у «грудки». Проф. Ван синтезував «чистий» Au_{16} .

Au_{16} , Au_{17} і Au_{18} більш всього схожі на пірамідки із золота, чим на кулі. Це пов'язано з малою кількістю атомів – адже в молекули фулерену 60 атомів вуглецю, тому вона «кругліша».

Au_{16} та інші екзотичні наноструктури з цього ансамблю стабільні при кімнатній температурі. Молекули-клітки також взаємодіють з поверхнею, на якій розміщені, – вони можуть виступати навіть в ролі каталізаторів.

Проф. Ван і його колеги в наступних експериментах планують «наповнити» клітку невеликими атомами за допомогою процесу, так званого допірування. Як чекають учені, клітки мінятимуть свої хімічні властивості залежно від типів атомів, розміщених усередині золотих наноструктур.

Резюме

Проведений огляд показує, що найбільш дешевим і продуктивним є осадження фулеренів із плазми дугових розрядів. При цьому середній вміст фулеренів в осіданні складає $\sim 15 \div 16$ %.

У останніх роботах на конференціях: «Вуглець: фундаментальні проблеми науки, матеріалознавства, технології», 2002–2009 рр. йдеться лише про технологічне доведення процесу. У [35] (інститут фізики, Чорноголівка) досліджується вплив чистоти графітових електродів.

Вміст фулеренів у сажі збільшується з мірою чистоти графіту. Для графіту з домішкою 4 % (ГС), 8×10^{-4} (СЕ), $2 \cdot 10^{-4}$ (СЕУ) вміст фулеренів був відповідно, 8, 16 і 17 %.

В Інституті металоорганічної хімії РАН (Нижній Новгород) [36] створена автоматизована установка із завантаженням до 70 графітових стержнів, продуктивністю 500 грамів суміші фулеренів, в сажі якої містилося $\sim 7\%$ фулеренів.

Контрольні запитання до розділів 3.1.–3.7.

1. Чому, помістивши провідник у сильне магнітне поле, перпендикулярне йому, можна відмітити, що впоперек провідника також виникає різниця потенціалів?
2. Чому атоми підкладки можуть «втручатися» в гексагональну структуру матеріалу?
3. Чому, якщо вдасться отримати частки із зарядом $5/2$, вони зможуть створювати квантові комп'ютери на основі графену?
4. Пояснити, чому прямі виміри енергетичного спектру носіїв заряду в графені настільки багатообіцяючій двовимірній формі вуглецю, властивості якої інтригують дослідників останнім часом?
5. Чому цінність графену визначається високими значеннями рухливості носіїв заряду, а при кімнатній температурі він випереджає кремній по цьому показнику більш ніж в сто разів?
6. Чому властивістю прийнято асоціювати інше «дивацтво» нового матеріалу – графену, а при внесенні провідника до магнітного поля його електрони починають здійснювати кругові рухи (прецесувати)?
7. Пояснити, чому «атомні контури» графену – одиночний шар атомів вуглецю, організованих у вигляді матриці, що нагадує бджолині соти?
8. Чому вважається, що «стан з нульовою енергією» це ще одна цікава властивість графену, і чому виражається при різкому падінні провідності за певних умов?
9. Що таке дефекти Стоун-Уельса (наприклад, утворення з двох шестичленних кілець одного п'яти- і одного семичленного) та їх динаміка в графені?
10. Яке місце на графені піддавалося нагріву електронним пучком, внаслідок чого утворювалися дефекти Стоун-Уельса?

11. Скільки довго живуть множинні дефекти після процесу релаксації та зникають, у тому числі як моношар, закріплений на підкладці?
12. За допомогою чого вдається виявити окремі домішкові атоми, навіть якщо вони розташовані усередині напівпровідникового зразка?
13. Як виявити те, що атоми знаходяться на мембрані з графена?
14. Чому ефекти зарядки внаслідок дії електронного пучка неістотні завдяки хорошій електропровідності графена?
15. Як називають сферичні порожнисті кластери вуглецю з числом атомів $n = 30\text{--}120$?
16. Чому температура в реакторі для синтезу C_{60} має бути в межах $1600\text{--}1700\text{ K}$?
17. Як пояснити, що зіткнення іонів C^{2+}_{60} з атомами Хе наводить до їх руйнування лише при енергії $> 1\text{ KeV}$, а зіткнення C^{+}_{60} з молекулою O_2 з енергією $7\text{--}8\text{ KeV}$ наводить до руйнування структури C_{60} ?
18. Внаслідок якої електронегативності (тобто спорідненість до електрона) C_{60} утворює $C_{60}H_{36}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{70}F_{44}$ без руйнування?
19. Чому розпад C_{60} відбувається в результаті поглинання ~ 10 квантів випромінювання з перетворенням енергії квантів в енергію молекулярних коливань?
20. Які значення рухливості показують на близькість перетину зіткнень до газокінетичного, визначуваним перетином сфер для фулеренів і близьким до кругових перетинів кілець, що обертаються, і лінійних кластерів, що трохи менше їх?
21. Чому при температурах $3000\text{--}4000\text{ K}$ вуглецева пара, що знаходиться у рівновазі з твердою фазою полягає, переважно, з кластерів C_n , серед яких помітне місце займає C_{15} і вище?
22. Як збирається фулерен з C_n , що відірвалися від шару графіту при абляції плоских листків з шестикутною структурою, що згортаються в чашки – половинки фулерена C_{60} , які з'єднуються з меншими фрагментами графіту в цілий фулерен?
23. Чому локальні впровадження аморфного ізотопу C_{13} у графітові електроди показують на однорідне змішування ізоотопів вуглецю у фулеренах, що утворюються?
24. Пояснити схему утворення фулерена C_{60} згідно моделі «збірки з кілець».

25. Пояснити схему зростання вуглецевого кластера, що враховує наступні етапи: тривимірний для ланцюжка-кільця поліциклічний кластер-трансформація у фулерен.
26. Пояснити змішування C_{12} і C_{13} перед подальшою кристалізацією у фулерени, та утворення металофулеренів, і пізніше утворення фулеренів з $n = 30-40$ (мертва область) оскільки кластери з $n = 30-40$, що мають меншу енергію зв'язку.
27. Чому зайві атоми (при непарному їх загальному числі) або мікрокластери випускаються при кристалізації?
28. Яка кінетика утворення вуглецевих кластерів у графітовій дузі у міру розширення в'язового струменя?
29. Чому вихід фулеренів $Y_{60}(X)$ при реакційних здібностях залежить від тиску інертного газу?
30. Чому при утворенні сажі, що вміщує фулерени не враховувалися зворотні процеси, а концентрація структур із збільшенням їх складності швидко падає?
31. Яка роль буферного газу в процесі синтезу фулеренів?
32. Як фулерени утворюються при термічному випарі в гелії та при лазерному випарі шару сажі на вольфрамовій стрічці в аргоні?
33. Як передбачити розширення продуктів ерозії та швидке охолодження газом, що обмежує вихід фулеренів?
34. Як вдосконалити дуговий метод отримання фулеренів не змінюючи його принципового вмісту?
35. Які результати оптимізації фулеренової дуги по тиску гелію (аргону) і по міжелектродної відстані?
36. Чим пояснити малий вихід фулеренів в аргоні?
37. Як оптимізувати виробництво фулеренів за рахунок довжини міжелектродного проміжку?
38. Яка залежність виходу фулеренів від струму дуги має явний максимум, що збільшується по амплітуді та зрушується в область менших струмів при зменшенні діаметру анода?
39. Чому діаметр збірки сажі не впливає на вихід фулеренів при $D > 50$ мм?
40. Який оптимальний і максимальний режим виходу фулеренів?
41. Чому при лазерному опроміненні метафази утворювалася летка фракція де кількість C_{60} визначалася сортом і тиском буферного газу Ar , H_2 , CH_4 , C_6H_6 ?
42. Як вміст фулеренів у сажі збільшується з мірою чистоти графіту?

43. Як проходить синтез водорозчинних похідних фулерену C_{60} ?
44. Яку високу фізіологічну активність проявляють похідні фулерену C_{60} ?
45. Що досягається при утворенні комплексу фулеренів C_{60} з полівінілпіролідоном?
46. Як змінюється розчинність фулерену C_{60} у хлорбензолі та у суміші толуол-хлороформ?
47. Як діє стабілізуюча дія молекул додецилсульфату натрію на поверхні фулеренової сфери?
48. Яка форма фулеренів Au_{16} , Au_{17} і Au_{18} і чому?

4. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

4.1. Вуглецеві нанотрубки: їх властивості і вживання

Багато з перспективних напрямів у матеріалознавстві, нанотехнології, наноелектроніці, прикладній хімії зв'язуються останнім часом з фулеренами, нанотрубками та іншими схожими структурами, які можна назвати загальним терміном «вуглецеві каркасні структури». Що ж це таке?

Вуглецеві каркасні структури – це великі (а інколи і гігантські!) молекули, що складаються виключно з атомів вуглецю. Можна навіть говорити, що вуглецеві каркасні структури – це нова алотропна форма вуглецю (на додаток до давно відомим: алмазу і графіту). Головна особливість цих молекул – це їх каркасна форма: вони виглядають як замкнуті, порожні усередині «оболонки». Найзнаменитіша з вуглецевих каркасних структур – це фулерен C_{60} (рис. 4.1, *a*), абсолютно несподіване відкриття якого у 1985 році викликало цілий бум досліджень в цій області (Нобелівська премія по хімії за 1996 рік була присуджена саме першовідкривачам фулеренів Роберту Керлу, Гарольду Крото і Річарду Смаллі). В кінці 80-х, початку 90-х років, після того, як була розроблена методика здобуття фулеренів у макроскопічних кількостях, було виявлено безліч інших, як легших, так і важчих фулеренів: починаючи від C_{20} (мінімально можливого з фулеренів) і до C_{70} , C_{82} , C_{96} , і вище (деякі з них наведені на рис. 4.1).

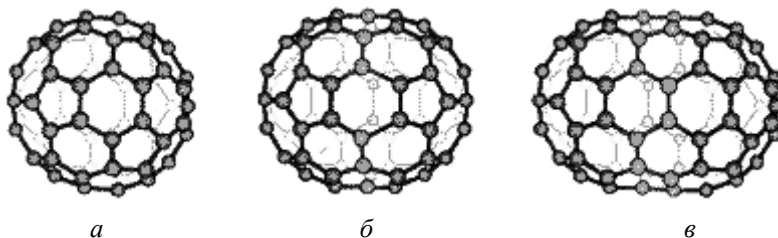


Рис. 4.1. Деякі представники сімейства фулеренів:

a – C_{60} ; *б* – C_{70} ; *в* – C_{80}

Проте різноманітність вуглецевих каркасних структур на цьому не закінчується. У 1991 році, знову-таки абсолютно несподівано, були виявлені довгі, циліндрові вуглецеві утворення, що отримали назви

нанотрубок (рис. 4.2). Візуально структуру таких нанотрубок можна уявити собі так: беремо графітову площину, вирізуємо з неї смужку і «склеюємо» її в циліндр (застереження: таке згортання графітової площини – це лише спосіб уявити собі структуру нанотрубки; реально нанотрубки зростають зовсім по-іншому). Здавалося б, що простіше – береш графітову площину і згортаєш в циліндр! – проте до експериментального відкриття нанотрубок ніхто з теоретиків їх не передбачав! Отже ученим залишалося лише вивчати їх – і дивуватися!

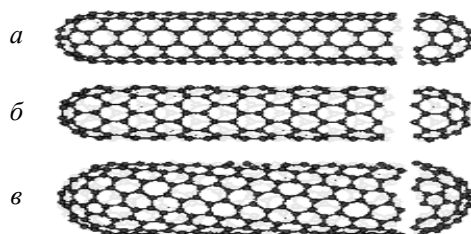


Рис. 4.2. Приклади нанотрубок

А дивного було багато. По-перше, різноманітність форм: нанотрубки могли бути великі та маленькі, одношарові та багатшарові, прямі (рис. 4.2, а, б) і спіральні (рис. 4.2, в). По-друге, не дивлячись на крихкість і навіть ажурність, що здається, нанотрубки виявилися на рідкість міцним матеріалом, як на розтягування, так і на вигин. Більш того, під дією механічних напружень, що перевищують критичні, нанотрубки також поведуться екстравагантно: вони не «рвуться» і не «ламаються», а попросту перебудовуються! Далі, нанотрубки демонструють цілий спектр найнесподіваніших електричних, магнітних, оптичних властивостей. Наприклад, залежно від конкретної схеми згортання графітової площини, нанотрубки можуть бути і провідниками, і напівпровідниками! Чи може який-небудь інший матеріал з таким простим хімічним складом похвалитися хоч би частиною тих властивостей, якими володіють нанотрубки?!

Нарешті, приголомшує різноманітність вживань, які вже придумані для нанотрубок. Перше, що напрошується само собою, це вживання нанотрубок як дуже міцних мікроскопічних стрижнів і ниток. Як показують результати експериментів і чисельного моделювання, модуль Юнга одношарової нанотрубки досягає величин порядку 1–5 ТПа, що на порядок більше, чим у сталі! Правда, в даний час макси-

мальна довжина нанотрубок складає десятки і сотні мікрон – що, звичайно, дуже велике по атомних масштабах, але дуже мало для повсякденного використання. Проте довжина нанотрубок, що отримуються в лабораторії, поступово збільшується – зараз вчені вже впритул підійшли до міліметрового рубежу: див. роботу [38], де описаний синтез багатшарової нанотрубки довжиною в 2 мм. Тому є всі підстави сподіватися, що у недалекому майбутньому вчені навчатися вирощувати нанотрубки завдовжки в сантиметри і навіть метри! Безумовно, це сильно вплине на майбутні технології: адже «трос» завтовшки з людський волос, здатний утримувати вантаж в сотні кілограм, знайде собі незліченну безліч вживань.

Нанотрубки можуть виступати не лише в ролі досліджуваного матеріалу, але і як інструмент дослідження. На основі нанотрубки можна, наприклад, створити мікроскопічні ваги. Беремо нанотрубку, визначаємо (спектроскопічними методами) частоту її власних коливань, потім прикріплюємо до неї досліджуваний зразок і визначаємо частоту коливань навантаженої нанотрубки. Ця частота буде менше частоти коливань вільної нанотрубки: адже маса системи збільшилася, а жорсткість залишилася колишньою (пригадаєте формулу для частоти коливань вантажу на пружинці). Наприклад, в роботі [39] було виявлено, що вантаж зменшує частоту коливань з 3,28 МГц до 968 кГц, звідки була отримана маса вантажу 22/8 фг (фемтограм, тобто 10^{-15} грам!)

Інший приклад, коли нанотрубка є частиною фізичного приладу – це «насадження» її на вістря скануючого тунельного або атомного силового мікроскопа. Звичайне таке вістря є гостро заточеною вольфрамовою голкою, але за атомними мірками таке заточування все одно досить грубе. Нанотрубка ж є ідеальною голкою діаметром порядку декількох атомів. Прикладаючи певну напругу, можна підхоплювати атоми і цілі молекули, що знаходяться на підкладці безпосередньо під голкою, і переносити їх з місця на місце.

Незвичайні електричні властивості нанотрубок роблять їх одним з основних матеріалів наноелектроніки. Вже зараз створені дослідні зразки польових транзисторів на основі однієї нанотрубки: прикладаючи замикаючу напругу в декілька вольт, учені навчилися змінювати провідність одношарових нанотрубок на 5 порядків!

Ще одне вживання в наноелектроніці – створення напівпровідникових гетероструктур, тобто структур типу метал–напівпровідник або стик двох різних напівпровідників. Тепер для виготовлення такої

гетероструктури не треба буде вирощувати окремо два матеріали і потім «зварювати» їх один з одним. Все, що потрібно, це в процесі зростання нанотрубки створити в ній структурний дефект (а саме, замінити один з вуглецевих шестикутників п'ятикутником). Тоді одна частина нанотрубки буде металевою, а інша – напівпровідником!

Розроблено вже і декілька вживань нанотрубок в комп'ютерній індустрії. Наприклад, створені і випробувані прототипи тонких плоских дисплеїв, що працюють на матриці з нанотрубок. Під дією напруги, що прикладається до одного з кінців нанотрубки, з іншого кінця починають випускатися електрони, які потрапляють на екран, що фосфоресцює, і викликають свічення пікселя. Зерно зображення, що виходить при цьому, буде фантастично малим: порядку мікрон!

За допомогою того ж атомного мікроскопа можна виробляти запис і прочитування інформації з матриці, що складається з атомів титану, лежачих на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ підкладці. Ця ідея вже також реалізована експериментально: досягнута щільність запису інформації складала 250 Гбіт/см². Проте в обох цих прикладах до масового вживання доки далеко – дуже вже дорого обходяться такі наукоємні новини. Тому одне з найголовніших завдань тут – розробити дешеву методику реалізації цих ідей.

Порожнечі усередині нанотрубок (і вуглецевих каркасних структур взагалі) також привертали увагу учених. Насправді, а що буде, якщо всередину фулерена помістити атом якої-небудь речовини? Експерименти показали, що інтеркаляція (тобто впровадження) атомів різних металів міняє електричні властивості фулеренів і може навіть перетворити ізолятор на надпровідник! А чи можна так само змінити властивості нанотрубок? Виявляється, так. У роботі [40] учені змогли помістити всередину нанотрубки цілий ланцюжок з фулеренів з вже упровадженими в них атомами гадолінію! На рис. 4.3 схематично показана структура такої нанотрубки і приведений знімок, отриманий дослідниками за допомогою електронної мікроскопії. Електричні властивості такої незвичайної структури сильно відрізнялися як від властивостей простої, порожнистої нанотрубки, так і від властивостей нанотрубки із порожніми фулеренами усередині. Як, виявляється, багато означає валентний електрон, що віддається атомом металу в загальне розпорядження! До речі, цікаво відзначити, що для таких з'єднань розроблені спеціальні хімічні позначення. Описана вище структура за-

писується як $\text{Gd}@C_{60}@\text{SWNT}$, що означає «Gd усередині C_{60} усередині одношарової нанотрубки (Single Wall NanoTube)».

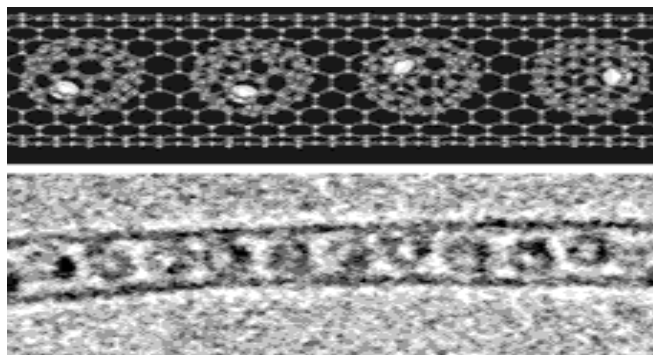


Рис. 4.3. $\text{Gd}@C_{60}@\text{SWNT}$, тобто «Gd усередині C_{60} усередині одношарової нанотрубки (Single Wall NanoTube)»

У нанотрубки можна не лише «заганяти» атоми і молекули поодинці, але і буквально «вливати» речовину. Як показали експерименти, відкрита нанотрубка володіє капілярними властивостями, тобто вона як би втягує в себе речовину. Таким чином, нанотрубки можна використовувати як мікроскопічні контейнери для перевезення хімічно або біологічно активних речовин: білків, отруйних газів, компонентів палива і навіть розплавлених металів. Попавши всередину нанотрубки, атоми або молекули вже не можуть вийти назовні: кінці нанотрубок надійно «запаяні», а вуглецеве ароматичне кільце дуже вузьке для більшості атомів. У такому вигляді активні атоми або молекули можна безпечно транспортувати. Попавши в місце призначення, нанотрубки розкриваються з одного кінця (а операції «запаювання» і «розпаювання» кінців нанотрубок вже сповна під силу сучасній технології) і випускають свій вміст у строго певних дозах. Це – не фантастика, експерименти такого роду вже зараз проводяться в багатьох лабораторіях світу. І не виключено, що через 10–20 років на базі цієї технології проводитиметься лікування захворювань: скажімо, хворому вводять в кров заздалегідь приготовані нанотрубки з дуже активними ферментами, ці нанотрубки збираються у визначеному місці організму деякими мікроскопічними механізмами і «розкриваються» в певний момент часу.

Наноконтейнер для ліків як троянський нанокінь. Група хіміків Московської академії тонкої хімічної технології ім. Ломоносова на кафедрі хімії і технології тонких органічних сполук під керівництвом проф. Г. Серебренникової розробляє метод доставки генів і ліків у клітини людини. У його основі лежать спеціальні наноконтейнери, створені з синтезованих ліпідів.

Дуже складно доставити лікарський засіб туди, де воно потрібне. Ще складніше привозити генетичні конструкції. Наноконтейнери – це зілля «перевезення» медикаментів і генів у клітини. Вони без перешкод проникають крізь клітинну мембрану: імунна система людини їх не атакує, через те що не сприймає як небезпечні чужорідні елементи.

Схема дії наноконтейнерів нагадує легенду про троянського коня. Тіло вважає їх «своїми», у ту мить як усередині вони містять вантажі, які медики хочуть привезти у клітину. Це, наприклад, можуть бути здорові гени, які повинні зупинити формування пухлини або якої-небудь спадкової хвороби. Одна з головних вимог до наноконтейнера – він має бути безпечним. З цим виникають серйозні проблеми. Найчастіше у світових лабораторіях тестуються наноконтейнери, створені на основі вірусів. Вірус як обшивка чудово захищає здоровий ген від розщеплювання в дорозі, він дієво доносить його до місця призначення. При всіх тім він може свою власну ДНК вбудувати в геном людини, а це гарантує непередбачувані ускладнення. Всі сьогоднішні роботи, пов'язані з вірусами, що направлені якраз на те, аби позбавити їх до того небезпечних здібностей. Йде негласна гонка: хто першим доб'ється позитивного результату в експерименті над живою людиною. Доки аналогічні дослідження закінчилися для пацієнтів в одному випадку тимчасовим поліпшенням, а в декількох інших – загибеллю. Так, в 2001 році у Франції лікування дітей із спадковим імунodefіцитом привело до того, що за рік у них розвинулася лейкемія унаслідок негативного впливу вірусів, з яких був побудований наноконтейнер.

В порівнянні з вірусами ліпіди набагато безпечніші, бо дружні організму з'єднання. До того ж вони не можуть розмножуватися самі, як віруси. Природні ліпіди заряджені або негативно, або нейтрально, а позитивний заряд отримують лише штучним шляхом – такі ліпіди і називаються катіонними. А молекула ДНК, навпаки, несе море негативних зарядів. Протилежності, як відомо, притягуються.

У результаті виходить молекула ДНК, оточена шарами ліпідів, які надійно захищають їх від розщеплювання в крові. Упаковані гени

вільно переміщуються у міжклітинному просторі, тоді як клітка не поглине їх аналогічно тому, як захоплює живильні речовини. Спільно з комплексом в клітку потрапляють і здорові гени, які хоч і не заміщають собою пошкоджений ген, але синтезують здоровий білок. Правда, поки до лікарняних палат ще вельми далеко. Основна кількість роботи йде на рівні колб і пробірок. Як проходить синтез самих катіонних ліпідів? В одну молекулу сполучають холестерин і поліамін. Обидві речовини поміщають в колбу, заливають розчинником, додають до них каталізатор. За допомогою магнітної мішалки з терморегулятором в колбі починається хід перемішування і нагрівання суміші до 80 °С. Це одна із завершуючих стадій здобуття катіонного ліпиду. Для того, щоб його застосовувати як наноконтейнер, треба здійснити ще дві реакції, які проводять в Інституті хімічної біології і фундаментальної медицини Сибірського відділення РАН. Там в клітинних культурах випробовують роботу наноконтейнерів. Поки всі досліді йдуть в чашках Петрі. І якщо все вийде, ліпідні наноконтейнери дістануться до тих, хто чекає рятівного засобу, кому вони допоможуть видужати і повернутися до нормального життя.

Сучасна технологія вже практично готова до реалізації такої схеми [41–43].

4.1.1. Вуглецеві нанотрубки – квантові резистори

Прикладом нанорезисторів, що володіють балістичною провідністю, є вуглецеві нанотрубки – протяжні циліндрові структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох сантиметрів. Нанотрубки – це каркасні структури або гігантські молекули, що складаються лише з атомів вуглецю. Вуглецеву нанотрубку легко собі уявити, якщо уявити, що ви згортаєте в трубку один з молекулярних шарів графіту – графен (рис. 4.4).

Спосіб згортання нанотрубок – кут між напрямом осі нанотрубки по відношенню до осей симетрії графену (кут закручування) – багато в чому визначає її властивості. Звичайно, ніхто не виготовляє нанотрубки, згортаючи їх з графітового аркуша. Нанотрубки утворюються самі, наприклад, на поверхні вугільних електродів при дуговому розряді між ними. При розряді атоми вуглецю випаровуються з поверхні та, з'єднуючись між собою, утворюють нанотрубки самого різного вигляду – одношарові, багатошарові та з різними кутами за-

кручування. Залежно від кута закручування нанотрубки можуть володіти високими, як у металів, провідністю, а можуть мати властивості напівпровідників. Далі мова піде лише про нанотрубки з високою провідністю.

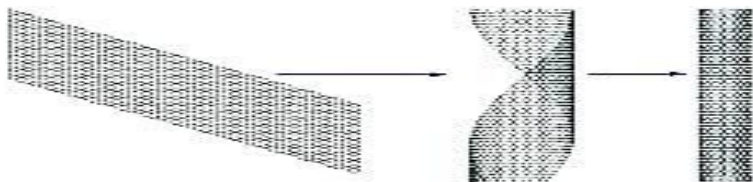


Рис. 4.4. Один із способів уявного виготовлення нанотрубки (справа) з молекулярного шару вуглецю (зліва)

Відкриття квантової провідності було вперше зроблено у вуглецевих нанотрубках, коли вимірювали залежність їх опору від довжини, занурюючи їх у ртуть (див. рис. 4.5).

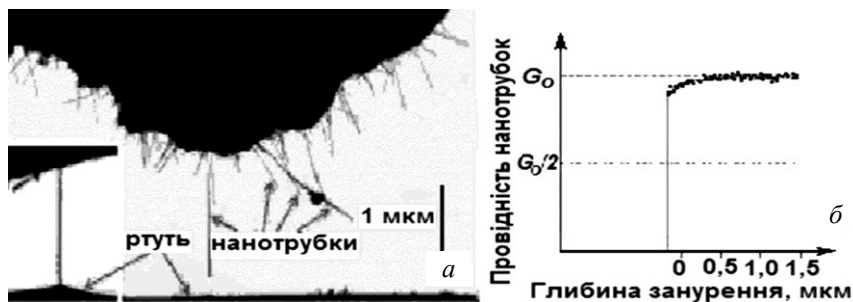


Рис. 4.5. *а* – електрод з вуглецевими нанотрубками, що виходять з нього, нависає над поверхнею ртуті, до якої наближається одна з нанотрубок; зліва внизу – зображення нанотрубки, що занурилася у ртуть і меніс рідини, що утворився при цьому. *б* – залежність провідності нанотрубки від глибини її занурення в одиницях кванту провідності $G_0 = 1/R_0$ [44]

Діаметр нанотрубок складав від 1,4 до 50 нм, а довжина – від 1 до 5 мкм. Але, не дивлячись на такий великий розкид в розмірах опір всіх нанотрубок складав близько 12,9 КОм.

4.1.2. Вуглецеві нанотрубки для створення нейростимуляторів

Металеві електроди знаходять все більше вживання в протезуванні, наприклад, в імплантах мозку для лікування депресії або хвороби Паркінсона. Але успіхи вживання металевих електродів захмарилися великими недоліками останніх: їх продуктивність знижується з часом, важко створювати електроди, довгий час ефективно і що подають, і що приймають сигнал.

Електричні властивості металів накладають обмеження на мініатюризацію розмірів електродів, що у свою чергу перешкоджає необхідній локалізації їх дії на клітки.

Цих і ряду інших проблем, можливо, вдасться уникнути завдяки вживанню вуглецевих нанотрубок.

Дослідники з Техаського університету вже розробляють нові електроди. Ці електроди, покриті вуглецевими нанотрубками, можуть упроваджуватися в нейроімпланти, економлячи енергію батареї та зменшуючи побічні ефекти.

Дослідження в Південно-західному медичному центрі Техаського університету очолює Едвард Кифер (Edward Keefer). Його група удосконалює технологію покриття електродів вуглецевими нанотрубками. Такі електроди краще реєстрували нервову активність, чим «голі» при імплантації їх в тваринах.

Покриті нанотрубками електроди давали менше шуму при реєстрації сигналів і споживали менше енергії, чим не одягнені в «наношубу». Ще нанотрубки підсилюють здібність електродів до одночасної генерації та реєстрації сигналу краще, ніж інші покриття (рис. 4.6.).

Сучасні нейропротези добре випускають сигнали, але не приймають їх. Батареї стимулятора мозку, що використовують для лікування хвороби Паркінсона, яка знаходиться глибоко в мозку, вистачає лише на три роки, оскільки пристрій постійно включений. Але пристрій, що має можливість зворотного зв'язку, здатний розпізнати, коли нейрони спокійні, і вимикатися на цей час, може використовувати енергію однієї батареї набагато довше.

Техніка модифікації електродів, що розробляється дослідниками з Техаського університету, проста. Електроди поміщають у водну основу з нанотрубками. Коли невелика напруга подається на поверхню

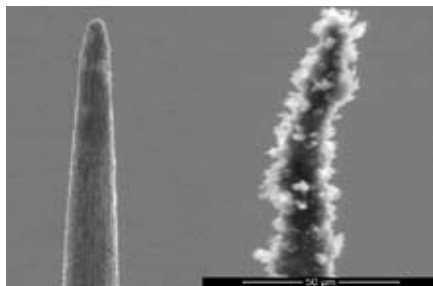


Рис. 4.6. Зображення електродів (Edward Keefer), отриманих за допомогою скануючого електронного мікроскопа.
Справа – електрод, покритий нанотрубками, зліва – без покриття

електроду, вуглецеві нанотрубки локалізуються на ній і можуть бути зафіксовані. Простота методу означає, що інші лабораторії, розробляючі нейропротези, можуть без зусиль перейняти техніку виготовлення електродів. Покриття нанотрубками дозволить зменшити їх розмір, що ослабить побічні ефекти. При використанні звичайних електродів для внутрішньомозкової стимуляції дія виявляється не лише на потрібну область, але і на прилеглих до неї, що може привести до мовної дисфункції та інших порушень. У ідеалі електроди мають бути настільки малі, аби взаємодіяти з одиничним нейроном. Але мініатюризація електродів наводить до зростання опору і падіння продуктивності. Електроди, покриті нанотрубками, можуть виявитися краще для мініатюризації.

Професор Е. Кифер почав працювати над покриттям електродів, аби в майбутньому застосувати досягнуті результати для удосконалення протезів, додав ним зворотного зв'язку. Людина, що носить сучасний протез руки, в темноті не може знати, де його «рука» [45]. Протези, які зможуть забезпечити зворотний зв'язок з пацієнтом, вимагають високочутливих електродів, чії електричні властивості не стоятимуть на заваді, як у випадку із звичайними електродами, пояснює Е. Кифер. Він випробовував нові електроди на тваринах протягом 60 днів, аби вивчити вплив на організм покритих нанотрубками електродів протягом довгого часу і з'ясувати, чи немає проблем з їх біологічною сумісністю. Однією з причин зниження ефективності звичайних електродів є утворення рубцевої тканини між поверхнею електро-

ду і нейроном. Дослідники збираються перевірити, чи провокують нанотрубки утворення таких рубців.

Одна з переваг нанотрубок – порівняльна простота модифікації їх структури, наприклад, впровадженням білків, що може поліпшити їх сумісність із біологічними тканинами протягом довгого часу.

Мозок, а вірніше його можливість – це те, що не лише відрізняє нас від тварин, але і є нашим провідником по життю в сучасному суспільстві. Його здоров'я означає його працездатність, а значить корисність, як для окремого індивіда, так і для суспільства в цілому. На жаль, як це не прикро, до хвороб схильні навіть найчистіші розуми, втрата яких може коштувати науці дуже дорого. Та і без того, в розумових розладах простих громадян приємного мало, тому украй поважно мати ефективні засоби їх лікування і профілактики.

На допомогу приходять нанотехнології. Хоча нанотрубки – матеріал дорогій (декілька сотень доларів США за грам) і технології не дешеві але ж цей вихід з положення кращий за всяку безвихідність.

Нанотехнології ще лише розвиваються, а тому вимагають колосальних витрат на дослідження і розробки. Вживання їх в медицині викличе сповна обґрунтований до них інтерес у спонсорів.

4.1.3. Вуглецеві нанотрубки захищають від води і від вогню

Завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, вуглецеві нанотрубки в перспективі можуть мати безліч застосувань у різноманітних технологіях. Наприклад, волокна й троси з вуглецевих нанотрубок, відповідно до теоретичних розрахунків, мають механічну міцність на два порядки більше, ніж такі ж сталеві конструкції. І що немаловажно, маючи таку велику міцність, вони мають щільність на порядок менше, ніж у тієї ж сталі. Що стосується чудових електричних властивостей вуглецевих нанотрубок, то їх можна використати (і подекуди це вже намагаються робити) в електромеханічних системах нового типу в якості нанодіодів, транзисторів, мікроелектричних двигунів і сполучних наноелектродротів.

Однак промислове застосування нанотрубок поки що обмежено через ряд технологічних проблем. Насамперед, ще не навчилися дешево й у більших кількостях вирощувати вуглецеві нанотрубки (рис. 4.7).

По-друге, зараз не вміють одержувати як завгодно довгі нанотрубки, які при цьому мали б однорідні (тобто однакові уздовж всієї довжини) фізичні властивості, наприклад, без структурних дефектів.

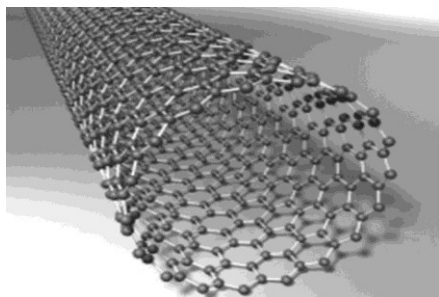


Рис. 4.7. Схема будови вуглецевої нанотрубки (ВНТ)

Нарешті, у процесі росту нанотрубок складно контролювати таку їхню характеристику, як хиральність (ступінь «закрученості» нанотрубки в циліндр). А це дуже важливо, оскільки залежно від хиральності нанотрубка має або металеву, або напівпровідникову провідність. Тому для створення різних електронних приладів треба знати тип електропровідності вирощених нанотрубок.

Низьке поширення нанотрубок у промисловості зв'язано також з високими цінами й складністю масштабного виробництва. Правда, в одній області застосування спостерігається помітне просування вперед. Мова йде про захисні покриття. Навіть невеликі добавки вуглецевих нанотрубок приводять до значного поліпшення властивостей матеріалів, застосовуваних для створення як антикорозійних, так і вогнезахисних покриттів.

Норвезька компанія Advanced Marine Coatings, що спеціалізується на розробці покриттів для морських судів, представила нове покриття, у складі якого вперше використані вуглецеві нанотрубки Baytubes® (вуглецеві нанотрубки марки Baytubes® у промисловому масштабі робить компанія BayerMaterialScience, що входить до складу концерну Bayer) [46]. У результаті підвищився опір абразивному зношуванню, зменшився гідравлічний опір між корпусом судна й водою, що привело до істотного зниження витрати палива.

Нове покриття «Green Ocean Coating Heavy Duty», основу якого становить двокомпонентна епоксидна смола, має високу водонепрони-

кність й особливо підходить для захисту корпусу судна нижче поверхні води. Покриття можуть застосовуватися як для нових судів, так і для відновлення старих або поточного ремонту. Ще одна перевага – завдяки гладкості й твердості нового покриття можна не застосовувати спеціальні засоби, що охороняють судна від біологічного обростання.

Таким чином, нанотрубки дозволили розроблювачам знайти найбільш економічне й найбільше екологічне рішення. На рис. 4.8 показаний танкер *Berge Arzew*, для якого було вперше використане нове покриття (на 700 квадратних метрів поверхні), про це у листопаді 2009 р. з'явилося повідомлення про успішні випробування [47].

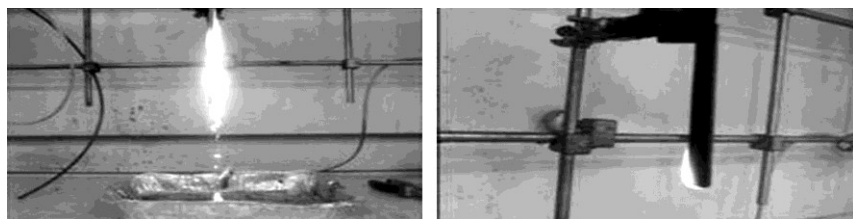


Рис. 4.8. Випробування покриття «Green Ocean Coating Heavy Duty» успішно проведені на танкері Berge Arzew

Ще одне цікаве практичне застосування нанотрубок – вогнезахисні покриття. ВНТ можуть бути використані замість звичайних галогеновмісних антипиренів (причому в істотно менших кількостях) для підвищення термостійкості полімерів і теплових бар'єрних шарів на їхній основі.

На рис 4.9 показане, як додавання менш 1 мас. % ВНТ знижує ризик поширення полум'я.

THERMOCYLTM (марка матеріалів на основі кремнійорганічних смол з добавками багатостінних ВНТ (≤ 1 мас. %), компанія Nanosyl) за даними розроблювачів є відмінним матеріалом для захисту від полум'я й має високу адгезію до скла, металів, дереву й ін. [48].



a

б

Рис. 4.9. Швидке горіння вихідного поліетилена з утворенням крапель (*a*), матеріал з добавками 1 мас. % ВНТ горить набагато повільніше (*б*), краплі не утворюються [48]

На рис. 4.10 показано, що 4 мм покриття THERMOCYL™ досить для створення ефективного бар'єрного шару на алюмінії.

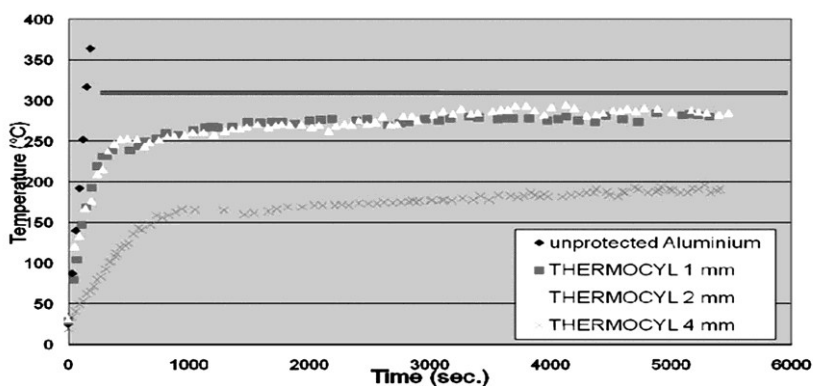


Рис. 4.10. Термічний бар'єр з полімеру з добавками 1 мас. % ВНТ (THERMOCYL™) [48]

Звичайно, успішні впровадження деяких матеріалів не означають припинення наукових досліджень. Так, наприклад, китайські вчені недавно продемонстрували, що декорування багатостінних ВНТ фулеренами сприяє подальшому зниженню займистості композита поліпропілен/нанотрубки [49]. Автори розробили нову три стадійну методику одержання C_{60} -*d*-CNTs (C_{60} decorated CNTs). Схема синтезу й SEM зображення наведені на рис. 4.11.

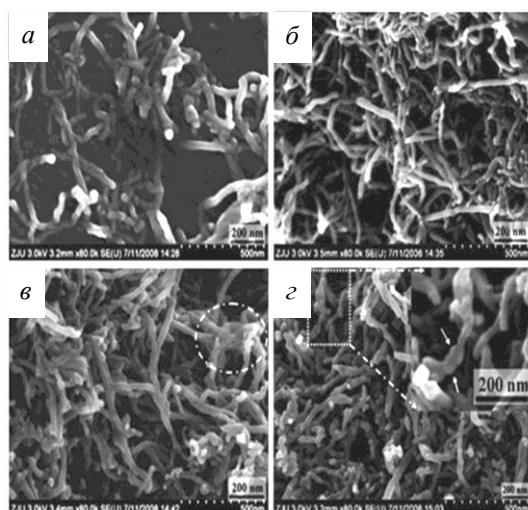
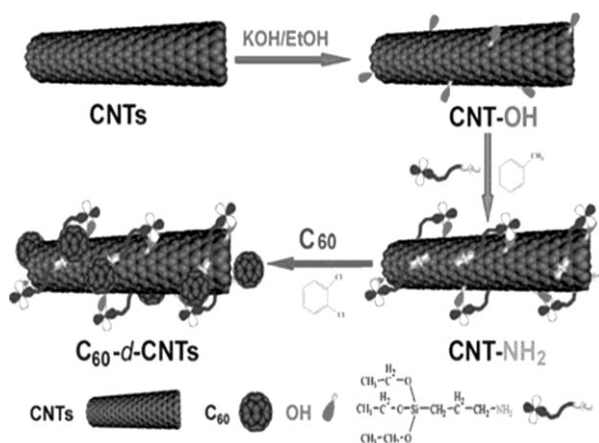


Рис. 4.11. Схема синтезу й зображення, отримані методом скануючої електронної мікроскопії (SEM): а – вихідні нанотрубки, б – CNT-OH, в – CNT-NH₂, г – C₆₀-d-CNTs

Дані електронної мікроскопії, ІЧ і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії й ін. переконливо демонструють, що фулерени перебувають на поверхні нанотрубок. Результати калориметричних вимірів показали зниження займистості поліпропілену, у який були уведені добавки декорованих нанотрубок (1 мас. %). На рис. 4.12. представлені криві

швидкості тепловиділення для поліпропілену (PP) і його композитів з ВНТ і декорованими ВНТ. Крім того, були проведені контрольні виміри для композита поліпропілену з механічною сумішшю ВНТ і фуллеренів.

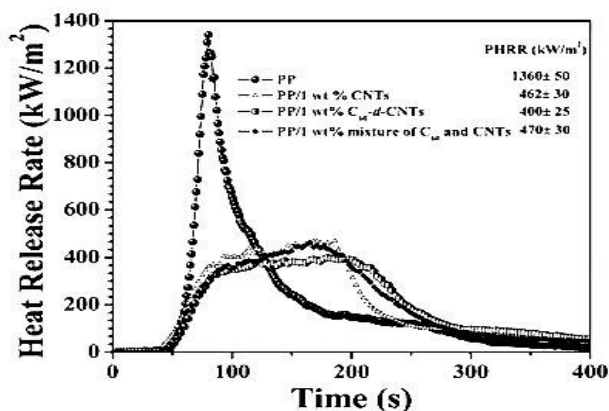


Рис. 4.12. Швидкість тепловиділення для поліпропілену і його композитів з 1 мас. % ВНТ або декорованих ВНТ

Видно, що впровадження 1 мас. % нанотрубок помітно (на 66 %) знижує максимум швидкості тепловиділення (PHRR – peak heat release rate). Додатки C₆₀-d-CNTs у тій же кількості не тільки додатково зменшують PHRR, але й сповільнюють процес горіння, тобто забезпечують кращий вогнезахист для поліпропілену, чим вихідні нанотрубки.

У контрольних експериментах, коли у поліпропілен вводили механічну суміш ВНТ і фуллеренів, максимум швидкості тепловиділення був вище. Таким чином, ефективність не обумовлена простою комбінацією нанотрубок і фуллеренів. У цей час автори продовжують дослідження й найближчим часом сподіваються опублікувати свої висновки щодо механізму вогнезахисту.

4.1.4. Гірлянда з квантових крапок і вуглецевої нанотрубки

Дослідники з університету Гамбурга запропонували метод синтезу наночасток CdSe, що дозволяє контролювати форму наночасток і прикріплювати їх до вуглецевих нанотрубок (ВНТ) [50].

Останнім часом з'являються роботи, пов'язані з приєднанням наночасток до одновимірних систем, таких як ВНТ. Наприклад, при-

єднавши наночастки каталізатора до нанотрубки, можна потім отримати тривимірні структури з нанотрубок; приєднання напівпровідникових наночастинок приведе до підвищення фотопровідності ВНТ.

У попередніх роботах напівпровідникові наночастки вирощували на ВНТ шляхом створення дефектів у структурі ВНТ. Така методика приводила до значної деградації механічних, електричних і оптичних властивостей ВНТ. Інший підхід полягає в адсорбції поверхнево активних молекул, які, у свою чергу, можуть електростатично зв'язувати наночастки. Також застосовується самозбірка CdSe і INP наночастинок з використанням пучків нанотрубок як одновимірних темплатів.

У роботі учених з Німеччини наночастки прикріплювали до необроблених ВНТ. Синтез здійснювали додаванням суспензії ВНТ до розчину, що містить комплексне з'єднання кадмію, з подальшим введенням Se після упарювання розчинника. Для дослідження використовували як одностінні, так багатостінні ВНТ.

Використання одностінних і багатостінних ВНТ приводило до схожих результатів – відбувалося утворення пірамідальних часток CdSe на поверхні ВНТ (рис. 4.13).

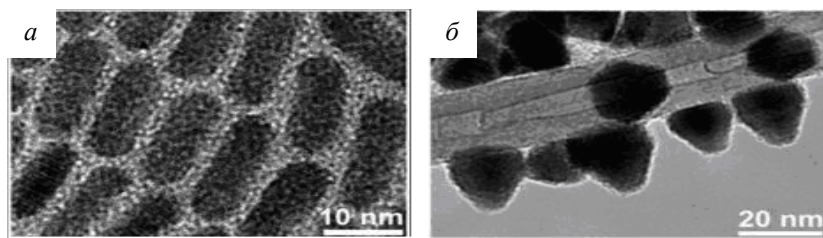


Рис. 4.13. Частки CdSe, отримані у відсутності (а) і в присутності (б) ВНТ

Міра покриття наночастками виявилася істотно вищою, ніж у методах, що включають окислення поверхні. Електронна мікроскопія високої роздільності (HRTEM), що просвічує, показує зіткнення поверхонь наночастинок і ВНТ. Висока міра покриття унеможливає прикріплення наночастинок лише за рахунок утворення дефектів на поверхні ВНТ. На рис. 4.14 показаний можливий механізм взаємодії CdSe з ВНТ і подальші морфологічні перетворення.

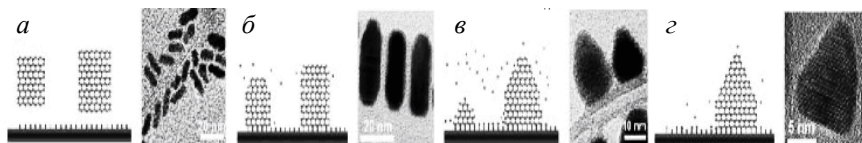


Рис. 4.14. Запропонований механізм взаємодій і морфологічних перетворень нанострижнів CdSe в присутності ВНТ з відповідними прикладами мікрофотографій. (а) Взаємодія наночастинок і ВНТ, (б і в) селективне трюїть, (г і з) селективне трюїть і Оствальдівське укрупнення, (з) кінцева форма пірамідальної наночастки

На першому етапі відбувається утворення нанострижнів CdSe. На цьому етапі ВНТ може бути покритий органічними лігандами [51]. З молекулярної точки зору, приєднання наночастинок до ВНТ можна розглядати як обмін лігандами. Цей розгляд можна підкріпити тим фактом, що прикріплені до ВНТ наночастки можна відокремити шляхом додавання сильніших лігандів (наприклад, тиолів). На наступному етапі відбувається те, що селективне трюїть Cd з кромки наночастинок. На останньому етапі здійснюється Оствальдівське укрупнення. Дослідження електричних властивостей отриманих композитів (наночастинки ВНТ) показало вплив наявності CdSe на властивості ВНТ. Так, при освітленні композиту відбувалося зменшення струму, що протікає по ВНТ. Дослідники пояснюють це підвищенням діркової для електрона рекомбінації в ВНТ і виникненням ефекту затвора (наночастки заряджають позитивно в результаті переходу електронів в ВНТ). Учені вважають, що нековалентне скріплення наночастинок і ВНТ дозволить об'єднати унікальні властивості квантових точок і ВНТ, що дозволить створити матеріал, який знайде вживання в оптоелектроніці та фотovoltaїці. Крім того, можна чекати поліпшення механічних властивостей композитів ВНТ/полімер за рахунок використання ВНТ.

4.1.5. Гнучкі електроди з вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві матеріали успішно застосовуються як електроди для конденсаторів і батарей. Вуглецеві нанотрубки можуть продовжити цю традицію і значно розширити можливості електродів. Масиви УНТ володіють великою площею поверхні і хорошою провідністю. Не останнє значення мають і відмінні механічні властивості нанотрубок.

Дослідники з Австралії розробили метод здобуття масивів вуглецевих нанотрубок, вирощених як на непровідних підкладках із скловуглеця, так і на провідній алюмінієвій і мідній фользі. Особливість отриманого матеріалу полягає у тому, що для виготовлення електродів не потрібне напilenня контактів або перенесення нанотрубок на провідний носій. Нанотрубки у таких масивах сильно переплетені, тому утворюють міцний і гнучкий провідний матеріал.

Спочатку на поверхні кварцевої пластинки отримують наночастки заліза, які виступають у ролі каталізатора. Для цього розчин органічного комплексу заліза (III) наноситься на пластинку і піддається розкладанню при 600 °C у струмі Ag/H₂. Далі при 800 °C на частках заліза в атмосфері C₂H₂ утворюється вуглецева плівка, яку легко можна відокремити від підкладки.

При найближчому розгляді виявилось, що нижня частина плівки є скловуглець, а з його поверхні виріс розупорядочений ліс з нанотрубок. Такий «папір» виявився дуже міцним і гнучким. По словах вчених, технологія може бути легко масштабована для здобуття плівок великої площі. Як підкладка може використовуватись також і металева фольга.

Матеріал був випробуваний як анод іонної батареї для літію. Ємність електроду виявилася рівною 570 мА/г, що перевершує більш ніж у 1,5 разу ємність графіту. Після 100 циклів зарядки/перезарядки ємність не змінилася, при цьому не було відмічено яку-небудь деградацію матеріалу. Настільки значна ємність може бути пов'язана із пористою структурою вуглецевого композиту.

4.1.6. Закон Ома для вуглецевих нанотрубок

У наносвіті змінюються не лише механічні властивості, температури плавлення речовин, але і їх електричні характеристики. У статті, опублікованій у 1998 році в журналі [53], показано, що опір R циліндрового резистора нанорозмірів не можна обчислювати за відомою формулою

$$R = \rho L / S,$$

де L – довжина, S – площа поперечного перетину, а ρ – питомий опір матеріалу резистора. Виявилось, що опір R_0 нанорезисторів взагалі не залежить від їх розмірів і речовини, з якої вони зроблені, а визначається лише двома фундаментальними фізичними константами

$$R_0 = h / (2e^2) = 12,9 \text{ КОм},$$

де e – заряд електрона ($1,6 \times 10^{-19}$ Кл), а h – постійна Планка ($6,6 \times 10^{-34}$ Дж/с). Величину R_0 назвали квантом електричного опору, зважаючи на те, що у наносвіті опори всіх резисторів однакові.

Квантування електричного опору – не єдина особливість провідності у наносвіті. Виявилось, що в нанорезисторі не виділяється «тепло джоуля» при проходженні струму. Цю незвичайну провідність у наносвіті, незалежну від довжини резистора, площі його поперечного перерізу і що не супроводиться виділенням теплоти, назвали *балістичною* (від греч. *ballo* – кидаю; балістика – наука про рух артилерійських снарядів, куль і тому подібне). Цією назвою його автори хотіли підкреслити, що електрони, як майстерно запущені снаряди, рухаються через нанорезистор, не стикаючись з його атомами, що знаходяться у вузлах кристалічної решітки.

4.1.7. Чому електрика в наносвіті перетворюється на оптику?

Струм переноситься в провіднику електронами, створюючими усередині нього так званий електронний газ. Середньоквадратичний імпульс p одного з таких електронів можна знайти з наступного співвідношення для середньоквадратичної енергії E частки ідеального газу:

$$E = p^2 / (2m_e) = 3kT / 2,$$

де k – постійна Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К), m_e – маса електрона ($9,1 \times 10^{-31}$ кг); при $T = 300$ К, отримуємо $p = 10,6 \times 10^{-26}$ кг · м/с.

Відомо, що кожен частку можна уявити собі у вигляді хвилі де Бройля з довжиною хвилі $\lambda = h / p$. Для електрона провідність в металі отримуємо $\lambda = 6,2$ нм. Це означає, що для вуглецевих нанотрубок діаметром декілька нанометрів або менше електрон провідності проявлятиме, головним чином, хвилові властивості. Через такі нанотрубки електрони проходить, як світлові хвилі проходять через світлопроводи. Таким чином, електрика у наносвіті перетворюється на оптику, а тепло джоуля розсіюється лише на кордонах наносвіту, де нанотрубка, наприклад, з'єднується з провідником звичайних розмірів.

4.1.8. Чому дорівнює квант опору R_0 ?

Оскільки нанотрубка володіє балістичною провідністю, і тепло Джоуля в ній не виділяється, можна вважати, що її довжина менше довжини вільного пробігу електрона провідності. Хай між перерізами A і B нанотрубки прикладена напруга U , а сила струму в ній дорівнює I (рис. 4.15).



Рис. 4.15. Схематичне зображення вуглецевої нанотрубки.
До обчислення формули для кванта опору

Оскільки енергія не розсівається, та зміна енергії ΔE електрона між перерізами A і B складає $\Delta E = eU$. Це зміна енергії електрона сталася з ним за інтервал часу Δt , рівний часу прольоту між перерізами A і B . Співвідношення невизначеностей Гейзенберга накладає певні обмеження на зміни ΔE і Δt :

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h, \quad (4.1)$$

звідки витікає, що

$$U \approx h / (e \cdot \Delta t). \quad (4.2)$$

Оцінимо тепер силу струму в нанотрубці. Нанотрубка – одновимірною квантова структура. У ній, як в атомі гелію можуть уживатися лише два електрони, що володіють різними значеннями спину. Це означає, що струм I між перерізами A і B нанотрубки рівний:

$$I = 2e / \Delta t. \quad (4.3)$$

Із співвідношень (4.2) і (4.3) легко знайти формулу для опору R_0 нанотрубки між перерізами A і B :

$$R_0 = U / I = h / 2e^2,$$

яка, як і слід було очікувати, збіглася з формулою (4.1).

Оскільки нагрівання у нанотрубок відсутнє, вони здатні пропускати струми величезної щільності – більше 10^7 А/см². Якби у вуглеце-

вих нанотрубок була звичайна (не балістична) провідність, то при струмах аналогічної щільності їх температура зросла б до 20000 К, що набагато вище за температуру їх згорання (700 К).

Існування балістичної провідності дає зелене світло інженерам, що стараються ще і ще зменшити розміри електронних мікросхем. У разі зменшення елементів мікросхем до нанорозмірів схеми перестануть нагріватися.

4.1.9. Нанотрубки-малята

З тих пір, як було теоретично передбачено, що найменший можливий діаметр одностінної вуглецевої нанотрубки (ОСВНТ) складає близько 0,4 нм, було зроблено немало спроб здобуття і дослідження атомної структури подібної нанотрубки (рис. 4.16).

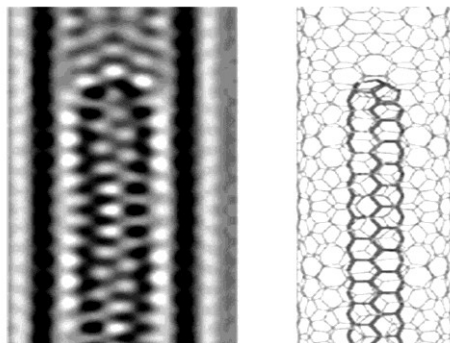


Рис. 4.16. Мікрофотографія високої роздільності ОСВНТ (3,3) у середині ОСВНТ (12,3) і схематична модель такої структури

Проте діаметр трубки визначався як відстань між двома темними лініями, що асоціюються із стінками ОСВНТ, на мікрофотографіях, отриманих з допомогою ПЕМ високої роздільності. Виявилось, що такий метод дає систематичну похибку, що приводить до заниження радіусу, який доходить до 30 % його реального значення.

Японські учені з Науково-дослідного Центру Сучасних Вуглецевих Матеріалів (Research Center for Advanced Carbon Materials, Japan) синтезували найменші ОСВНТ піролізом фεροцену в масиві наявних в продажі ОСВНТ. Спочатку нанотрубки відпалювали протягом години при 723 К на повітрі для того, щоб відкрити їх кінці, потім вони поміщалися в атмосферу фεροцену, після чого піддавалися тер-

мообробці. Трубки промивали спиртом до тих пір, поки він не залишався прозорим, потім відпалювали при 1273 К і тиску 10^{-3} Па протягом доби. Отримані зразки були масивами двостінних вуглецевих нанотрубок (вихід $\sim 20\%$), внутрішня трубка яких мала діаметр близько 0,4 нм. Такий метод синтезу був вибраний у зв'язку з тим, що вільно існуючі ОСВНТ найдрібнішого діаметру нестійкі під пучком електронів і в атмосфері кисню, тоді як знаходячись усередині крупніших ОСВНТ вони надійно захищені. Для визначення розміру і атомної структури трубок використовувався сучасний ПЕМ високого розділення з корекцією аберації, що дозволяє зменшити делокалізаційний ефект і який досягає розділення 0,14 нм при прискорюючій напрузі 120 кВ. Використовуючи таку технологію стає можливим достовірно візуалізувати вуглецеву структуру нанотрубки, а, отже, і безпомилково визначити її розмір і хіральний індекс.

Розмір внутрішньої нанотрубки виявився чітко пов'язаний з розміром вихідних ОСВНТ: найменші трубки (3,3) діаметром $\sim 0,4$ нм були отримані в ОСВНТ з $d = 1,1$ нм. Також були синтезовані внутрішні ОСВНТ (5,5), які мають діаметр 0,68 нм, усередині крупніших ОСВНТ. Відстань між зовнішньою і внутрішньою трубками у зразку з діаметрами 0,4/1,1 нм постійно і складає 0,34 нм, тоді як у разі крупніших нанотрубок воно коливається в межах 0,36–0,4 нм. Це свідчить про те, що найдрібніші ОСВНТ сильніше взаємодіють з нанотрубками, які їх містять.

Внутрішні ОСВНТ теж виявляються закритими, при цьому нанотрубкам з певними хіральними індексами відповідають різні структури кришок. ОСВНТ (3,3) закриті половинами додекаедра, найдрібнішого фулерена C_{20} , а (5,5) – половинами C_{60} . Таким чином, вперше був доведений взаємозв'язок між найдрібнішими ОСВНТ і найдрібнішими фулеренами [54].

4.1.10. Друкарський транзистор з нанотрубок від NEC [55]

13 лютого 2008 р. корпорація NEC представила транзистор на основі вуглецевих нанотрубок, виготовлений за технологією струменевого друку. Перші тести показали, що такі транзистори можуть успішно застосовуватися в електроніці.

Характеристики транзистора тісно пов'язані з довжиною нанотрубок і щільністю їх нанесення. Шляхом підбору цих параметрів була досягнута надзвичайно висока рухливість електронів.

У прес-релізі наголошується, що однією з переваг подібного роду пристроїв, заснованих на органічних і вуглецевих матеріалах, є менша шкода, яку їх виробництво наносить довкіллю у порівнянні з кремнієвою технологією. Зниження викидів CO₂ може бути понижене більш ніж на 90 %. Також процес друку значно спрощує виробництво електронних компонентів.

Матеріали для органічних транзисторів, як правило, володіють малою рухливістю носіїв і тому вважаються непридатними для створення високопродуктивних пристроїв. Використання вуглецевих нанотрубок дозволяє у 100 разів підвищити швидкість роботи транзисторів.

У NEC вважають, що нова транзисторна технологія стане ключовою для подальшого розвитку електроніки нового типу.

4.1.11. Поведінка вуглецевих нанотрубок в живих клітинах

Як одну з багаточисельних потенційних сфер застосування одностінних вуглецевих нанотрубок (SWNT) називають біомедицину. Проте також висловлюється маса побоювань з приводу їх токсичності.

Дослідники з University of Cambridge (Великобританія) представили роботу, в якій вони простежили за поведінкою нанотрубок в клітинах людини (рис. 4.17, а).

Було показано, що нанотрубки проникають через клітинну мембрану, накопичуються в цитоплазмі та ядрі і тим самим викликають загибель кліток.

Основною проблемою виявлення вуглецевих нанотрубок є той факт, що до складу біологічних об'єктів входить багато атомів вуглецю. Для здобуття зображень нанотрубок усередині кліток учені застосували електронну мікроскопію (energy-filtered TEM, EFTEM), що просвічує, у поєднанні з методом спектроскопії характеристичних втрат енергії електронів (EELS). Також використовувався метод конфокальної мікроскопії, для чого у нанотрубки був введений йодид срібла як контрастний агент. Для досліджень були вибрані макрофаги люди-

ни, оскільки саме вони повинні першими зіткнутися із чужорідними тілами, які попали в організм.

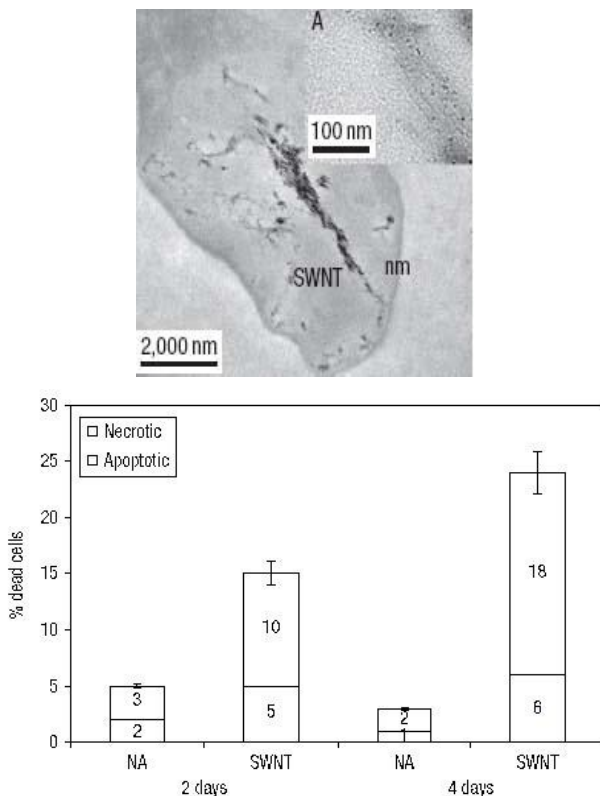


Рис. 4.17. Нанотрубки усередині ядра А (nm – ядерна мембрана).

Статистичний аналіз числа кліток, померлих в процесах некрозу і апоптозу. SWNT – клітки, оброблені нанотрубками; NA – контрольна група

Механізм, за яким нанотрубки проникають у клітку, до кінця не ясний. Більшість з них накопичуються у фагосомах і лізосомах, що передбачає захват трубок у процесі фагоцитозу. Це ніяк не відбивається на здоров'ї кліток – не було знайдено відмінностей від контрольної групи кліток. Проте через 3–4 доби частина нанотрубок потрапляє у клітки через ліпідний бішар мембрани, а деякі проникають навіть в ядра. Таке явище було виявлено вперше, і саме воно наводить до загибелі клітин. Робота «Direct imaging of single-walled

carbon nanotubes in cells» була опублікована в журналі Nature Nanotechnology.

4.1.12. Підвищення каталітичної активності нанониток оксиду титану за допомогою наночастинок платини

Наночастки благородних металів вважаються перспективним матеріалом для вживання у гетерогенному каталізі. Існує цілий ряд підходів, які можуть використовуватися для здобуття гетерогенних каталізаторів. Наприклад, метод осадження наночастинок металів на підкладку шляхом газофазного розкладання, підхід, заснований на здобутті наночастинок металів у вуглецевих нанотрубках і т. ін. Великий інтерес представляють гетерогенні фотокаталізатори на основі інертних керамічних мембран, оскільки такі матеріали володіють високою пористістю і високою питомою площею поверхні, властивостями, що підвищують активність каталізатора.

Американським ученим удалося отримати наночастки платини на поверхні нанониток оксиду титану. Процес здобуття проводився у декілька етапів.

Спочатку шляхом гідролізу ізопропоксиду титану у присутності полівінілпіролідону, етанолу і оцтової кислоти був отриманий композит полівінілпіролідон/аморфний TiO_2 . На рис. 4.18, *а* представлена мікрофотографія (СЕМ) композиту.

Потім композит піддавався відпалу на повітрі, при цьому аморфний оксид титану перетворювався на анатаз (рис. 4.18, *б*). Далі нанонитки були поміщені у розчин етилгліколя, H_2PtCl_6 , в результаті на їх поверхні осідали наночастки платини (рис. 4.18, *в, г*).

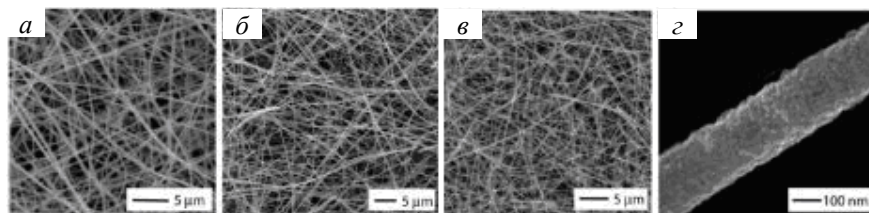


Рис. 4.18. Мікрофотографії (СЕМ) нанокompозиту полівінілпіролідон/аморфний TiO_2 (*а*), нанониток TiO_2 після відпалу на повітрі (*б*), нанониток, покритих наночастками (*в*), індивідуальної нанонитки (*г*)

Осадження наночасток платини проводилося протягом 3, 7 і 19 годин. Було встановлено, що розмір наночасток на поверхні нанониток і щільність заповнення поверхні нанониток частками зростає при збільшенні часу осадження від 2 до 5 нм (рис. 4.19).

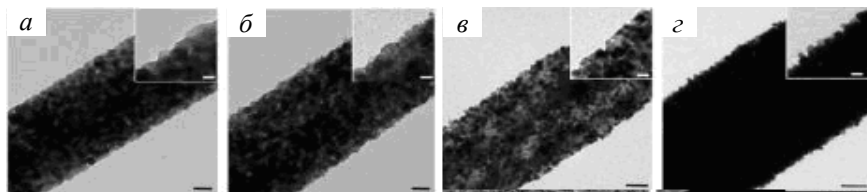


Рис. 4.19. Мікрофотографії (ПЕМ) індивідуальної нанонитки TiO_2 (а), нанонитки TiO_2 , покритої наночастками платини після осадження протягом 3 годин (б), 7 годин (в), 19 годин (г) [56]

Каталітична активність нанониток оксиду титану, покритих наночастками платини, була досліджена в реакції гідрування азо-зв'язків у метиловому червоному. Автори повідомляють, що отримані матеріали володіють відмінними каталітичними властивостями. Слід зазначити, що методика синтезу, запропонована авторами, може бути розширена і на інші благородні метали.

4.1.13. Польовий катод з ВНТ, вирощений на масиві із стовпчиків нанопористого кремнію

Холодні польові катоди на основі вуглецевих нанотрубок (ВНТ) володіють видатними емісійними властивостями, що пов'язано з високим аспектним відношенням ВНТ та їх хорошою електропровідністю.

Одне з найбільш перспективних вживань таких катодів пов'язане із розробкою плоских моніторів, що відрізняються низьким рівнем споживаної потужності у порівнянні з традиційно використовуваними термоемісійними катодами і зниженою напругою живлення у порівнянні з холодними катодами на основі металевих емітерів. У зв'язку з цим в даний час в багатьох лабораторіях світу ведуться інтенсивні дослідження, направлені на розробку холодних катодів на основі ВНТ. Метою цих досліджень є максимально можливе підвищення коефіцієнта посилення електричного поля, що проявляється індивіду-

альними емітерами і зниженням порогової напруженості електричного поля на емітері, яке забезпечує необхідну щільність струму емісії.

Недавно група дослідників [57], розробила конструкцію польового емісійного катода на основі ВНТ, що задовольняє сформульованим вище вимогам. Це досягнуто завдяки спеціальній структурі підкладки, а також – використанням оригінальної процедури зростання ВНТ. Як підкладку використовували монокристалічну пластинку з нанопористого кремнію, піддану тому, що вона травлена у плавиковій кислоті з невеликою добавкою нітрату заліза. Утворена в результаті того, що травлена поверхнева структура містила матрицю стовпчиків нанопористого кремнію (рис. 4.20, *a*).

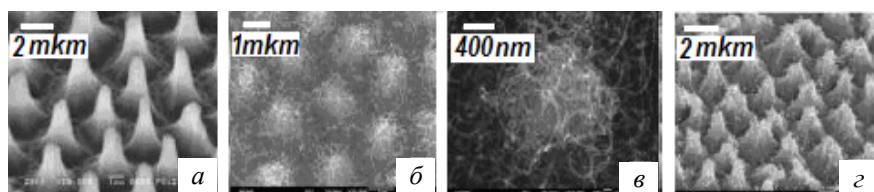


Рис. 4.20. Поверхнева морфологія підкладки і катода, отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопа. *a* – матриця стовпчиків Si, знята під кутом 45 градусів; *б* – матриця ВНТ, знята під кутом 30 градусів; *в* – в вигляд зверху на індивідуальний стовпчик з покриттям ВНТ; *з* – зображення поверхні зразка після 2 хвилин синтезу

Цю матрицю поміщали в кварцеву трубку, де проводили синтез ВНТ методом термічного CVD. Згідно цієї процедури, пекти нагрівали до 820 °C у потоці чистого H₂. Потім потік водню при тій же температурі замінювали на суміш H₂ : N₂ в об'ємному відношенні 3:7, а далі у суміш вводили розчин фероцену в ксилолі (концентрація 0,015 г · мл⁻¹) із швидкістю 0,2 мл · хв⁻¹. Процес синтезу продовжувався 15 хв. Потім потік газової суміші замінювали на чистий азот, а пектин – природним чином охолоджували до кімнатної температури.

Мікрозображення підкладки, покритої багатостовпковими ВНТ, показані на рис. 4.20, *б–г*. Типова довжина нанотрубок складає декілька мкм, а діаметр досягає 40 нм. По довжині ВНТ спостерігаються багаточисельні гранули, які є наночастками заліза, що утворюються в результаті розкладання фероцену, і грають роль каталізатора при синтезі ВНТ.

Емісійні вольт-амперні характеристики катода вимірювали в умовах вакууму 6×10^{-5} Па при міжелектродній відстані 270 мкм (рис. 4.21).

Площа катода складала $1,0 \times 1,5 \text{ см}^2$. Порогова напруженість електричного поля, що забезпечує щільність струму емісії 2 мкА см^{-2} , склала $0,56 \text{ В мкм}^{-1}$. Відновлена на підставі цієї залежності величина коефіцієнта посилення електричного поля (у припущенні, що робота виходу електрона порядку 5 еВ) виявилася $\sim 25000 e$, що істотно перевищує виміряні раніше величини. Настільки високий коефіцієнт автори пояснюють присутністю у зразку наночасток заліза, які знижують роботу виходу електрона і збільшують ефективну величину коефіцієнта посилення електричного поля.

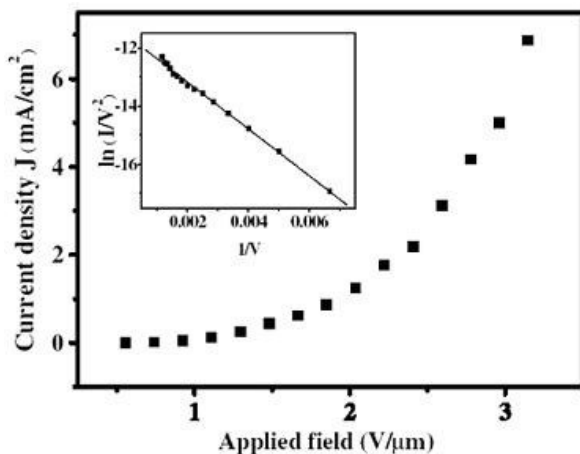


Рис. 4.21. Залежність щільності струму емісії від напруження електричного поля. На вставці показана та ж характеристика в координатах Фаулера-Нордгейма

4.1.14. Запропонований механізм зростання вуглецевих нанощтопорів

Китайські дослідники з'ясували, як утворюється новий вуглецевий матеріал, що містить, «штопори». Такі структури отримують на залізних голках методом MPCVD (осадження з парової фази за допомогою мікрохвильової плазми) з метану. Автори роботи вважають, що вирішальну роль в утворенні таких структур грає твердофазний стан каталізатора – часток карбиду заліза Fe_3C [59].

Дуже часто витягнуті структури (нанотрубки, волокна і так далі) формуються по механізму ПЖК, який передбачає утворення краплі,

що каталізує зростання. Проте, якщо каталізатор є кристалом і має грані, може виникнути певна анізотропія зростання унаслідок відмінностей фізико-хімічних властивостей граней.

Наношторпор складається з трьох частин (рис. 4.22).

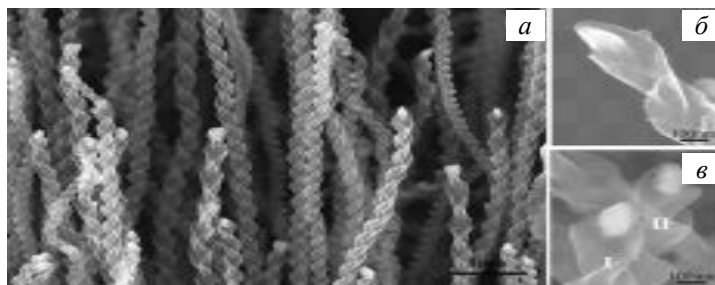


Рис. 4.22. Наношторпори. Справа збільшене зображення. Цифрами відмічені шторпори з різними напрямками скручування

У нижній частині у нього є стержнеподібна ділянка, далі йде спіраль, а на кінці розташовується частка каталізатора (рис. 4.23).

За даними електронної дифракції та локального аналізу складу частка є карбідом заліза – цементитом Fe_3C . Були визначені кристалографічні індекси граней, створюючих кристал, і його форма. Крім того, на верхніх гранях часток був виявлений полікристалічний шар, що має інший склад (що може говорити про наявність рідини у процесі зростання).

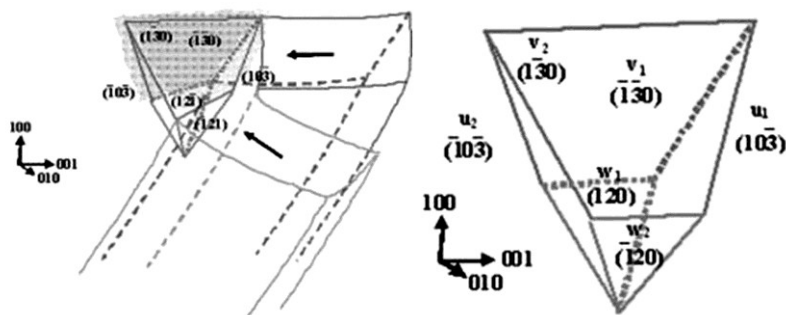


Рис. 4.23. Схематичний опис процесу зростання шторпора. Стрілками відмічені різні напрямки поперечного зростання і грані, що формують наночастку каталізатора

Частки каталізатора мають 6 граней. Зростання відбувається на двох з них. Передбачуваний механізм зростання визначається як пара-рідина–кристал–кристал. Спочатку утворюється крапля каталізатора і відбувається зростання стержнеподібної частини. У якийсь момент в нижній частині краплі кристалізується частка Fe_3C . Крапля продовжує поглинати вуглець з газової фази (CH_4), який потім дифундує по гранях кристала карбіду заліза. Зростання на різних гранях кристала каталізатора протікає з різними швидкостями (і це, мабуть, залежить від того, які з нижніх граней вийшли більше), що наводить до закручування стержня у спіраль [60].

4.1.15. Прозорі провідні сітки з вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки інтенсивно досліджуються з метою їх подальшого вживання в електроніці. Однією з можливих областей, де нанотрубки можуть розкрити свій потенціал, є виготовлення прозорих провідних плівок.

Такі плівки потрібні для виробництва електродів сонячних батарей, розумних вікон, прозорих транзисторів і так далі. Завдяки своїй гнучкості вони також мають переваги перед оксидом індію/олова, що широко застосовується в наші дні як прозорий провідник.

Для здобуття плівок із вуглецевих нанотрубок можуть бути використані різні способи, наприклад, spin-coating, розпил і ін. Проте, існують певні труднощі у досягненні бажаних характеристик. Річ у тому, що провідність зростає із збільшенням щільності нанотрубкового покриття, а прозорість, навпаки, падає.

Корейські дослідники придумали цікаву методику, що дозволяє вирішити цю проблему. Для цього вони використовували шаблони з двовимірних колоїдних кристалів. Схема синтезу наведена на рис. 4.24. [61].

Із суспензії, що містить сферичні колоїдні частки і зважені нанотрубки, самозбираються колоїдні кристали. Так виходить, що частки формують періодичну структуру, а нанотрубки розташовуються у проміжках між ними (рис. 4.25).

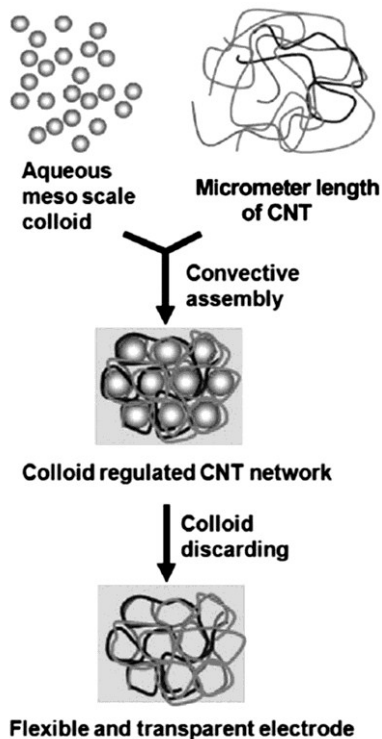


Рис. 4.24. Схема синтезу сіток з ВНТ

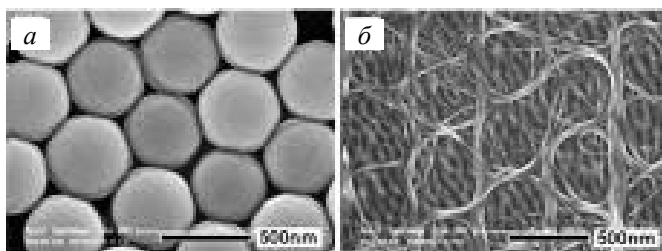


Рис. 4.25. Вихідний колоїдний кристал (*a*) і отримана з нього ВНТ-сітка (*б*)

Після видалення часток залишається прозора сітка з нанотрубок. Щільність пучків нанотрубок досить висока, аби структура во-

лоділа хорошою електропровідністю. Розмір вічок можна легко регулювати, підбираючи діаметр колоїдних часток (рис. 4.26).

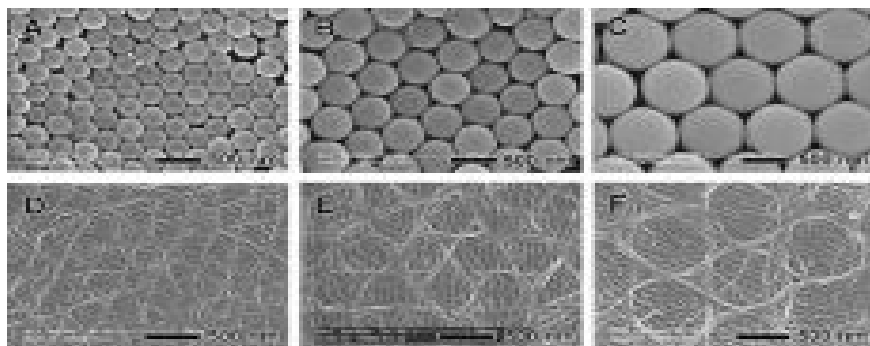


Рис. 4.26. Використання часток різних розмірів

Така методика дозволяє отримати сітки сантиметрових розмірів, пропускання, що володіють коефіцієнтом, 95% (рис. 4.27).

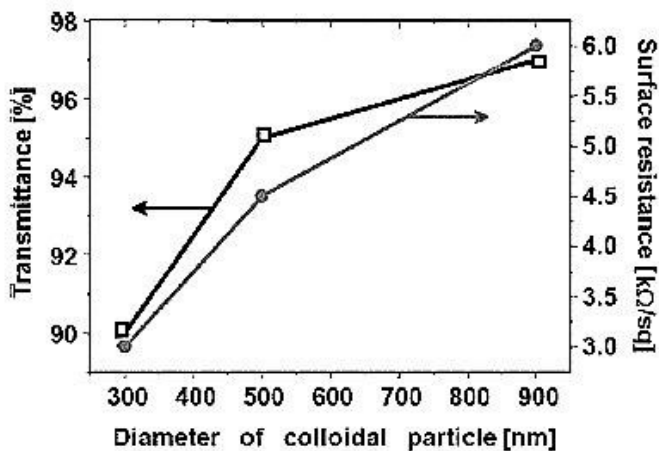


Рис. 4.27. Залежність прозорості та опору від діаметру часток [61]

4.1.16. Здобуття нанотрубок у біореакторі

Відомо, що мікроорганізми здатні формувати широкий спектр мінералів з унікальними фізико-хімічними властивостями, які не утворюються в ході геохімічних процесів. Так дослідниками з Каліфорнійського університету Ріверсайд було показано формування позаклітинної мережі нанотрубок сульфідів миш'яку анаеробними поновлюючими для металу бактеріями *Shewanella* sp.

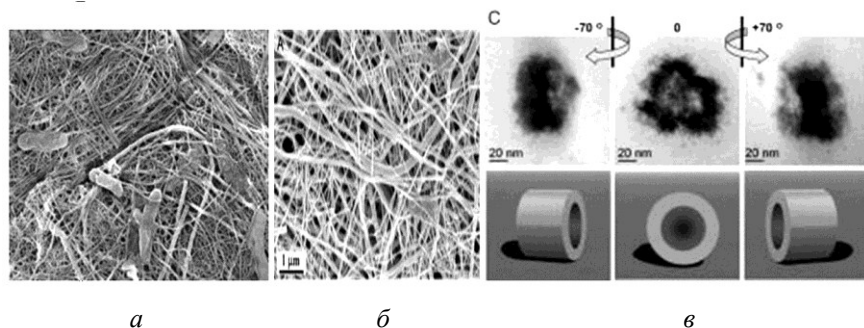


Рис. 4.28. Бактерії з роду *Shewanella* sp. на синтезованих філаментах As_xS_y (SEM image) (а), мережа нанотрубок As_xS_y різної міри зрілості (SEM image) (б), доказ трубчастості структури сформованих філаментов (TEM image) (в)

В ході свого експерименту штам бактерій поміщали в герметичну судину, і створювали оптимальні умови для їх життєдіяльності. Середовище, в якому знаходилися бактерії, містило значну кількість п'ятивалентного миш'яку $As(V)$ і тіосульфат $S_2O_3^{2-}$. Протягом 7 діб склад живильного середовища по з'єднаннях миш'яку і сірки сильно змінювався, а потім виходив на плато. В ході метаболізму бактерій виділявся газоподібний сірководень і формувався нерозчинний осад, який, як показали дослідження, складався переважно із сульфідів миш'яку і був мережею нанотрубок діаметром від 20 до 100 нм і довжиною до 30 мкм. Процес утворення філаментов починався із синтезу позаклітинних полісахаридів, які поступово «обліплювалися» аморфними наночастками сесквісульфіда миш'яку As_3S_2 , що поступово заміщається на AsS і As_4S . Як показали експерименти, біогенні нанотрубки сульфідів миш'яку володіли фоточутливістю і властивостями напівпровідника.

Цей спосіб синтезу напівпровідників виявився легшим промислового і, як вважають автори, це відкриває дорогу до створення нового покоління ефективних нанометрових оптоелектронних пристроїв [62].

4.1.17. Зростання багатостінних вуглецевих нанотрубок, що вміщують Cu, у присутності заліза

В даний час вуглецеві нанотрубки (ВНТ) використовуються як контакти між металом і іншими нанотрубками, між окремими фрагментами нанотрубок, а так само як чутливий кінчик магнітно-силового мікроскопа. Напівпровідні ВНТ з металевим кінцем є ідеальними при налаштуванні переходу Шотки між ВНТ і металевими контактами. Так само наповнення ВНТ металевими матеріалами створює хорошу основу при здобутті нанорозмірних кристалічних металевих дротів [63].

Представляємо нову схему здобуття ВНТ з мідним кінцем, що полягає у комбінованому використанні часток Fe і Cu як каталізаторів в CVD-росте нанотрубок (CVD – chemical vapor deposition). При синтезі ВНТ з металевим матеріалом за допомогою методу CVD виходять багатостінні ВНТ діаметром від декількох до 10 нм. Наночастинки заліза додаються для підтримки зростання нанотрубок. При цьому весь процес зростання відбувається прямо у вічках з нітриду кремнію (SiN) скануючого електронного мікроскопа при температурах від 800 до 900 °С. У кожному вічку (200 нм плівка SiN) були квадратні отвори діаметром 2 або 40 мкм.

На рис. 4.29 показані фотографії отриманих багатостінних ВНТ з металевими кінчиками.

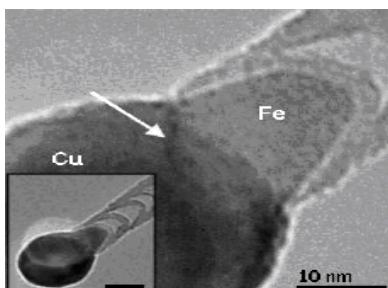


Рис. 4.29. Сферичне мідне закінчення бамбукоподібної багатостінної ВНТ з металевою частиною нанотрубки, яка на кінці ВНТ дана крупним планом

Типовий приклад сферичного мідного закінчення бамбукоподібною багатостінної ВНТ представлено на рис. 4.29, де проглядається «бамбукова» багатостінна частина ВНТ. На іншій фотографії крупним планом наведена структура закінчення сферичної форми багатостінний ВНТ, при цьому чітко видно контраст між вуглецевою і металевою частиною нанотрубки (стрілка). За даними елементного аналізу виявилось, що в той час, як великий сферичний об'єкт дійсно складається з Cu, пробкоподібний сегмент у підстави нанотрубки містить лише Fe. Те ж саме можна побачити і на рис. 4.30.

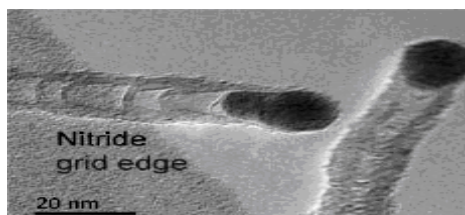


Рис. 4.30. Зростання нанотрубок з вічок SiN

Автори [63] передбачають, що точки з'єднання утворюють форму тюльпана – деякі «пробки» заліза частково перекривають мідні сфери у двох протилежних місцях, що вказує на утворення пар Cu-Fe внаслідок каталітичного зміщення. У результаті вчені запропонували новий метод здобуття вуглецевих нанотрубок з металевими закінченнями.

4.1.18. Механічні реле на вуглецевих нанотрубках для електроніки НАСА

Наноелектромеханічні перемикачі на вуглецевих нанотрубках можуть виявитися вельми перспективними у високочастотних системах і пристроях, що працюють в екстремальних кліматичних умовах або екстремальних умовах космічного простору.

Розробка електроніки, яка здатна надійно функціонувати в екстремальних умовах довкілля, має величезну стратегічну важливість для майбутніх планетарних місій НАСА. Інструменти, які можуть одного прекрасного дня полетіти на Венеру, де приповерхнева температура досягає 486 °С, або на Юпітер з його виключно високою радіоактивні-

стю, потребують значного поліпшення в порівнянні з тим рівнем, що є на сьогоднішній день.

Винахід кремнієвого транзистора близько 50 років тому виробив революцію в електронній промисловості і змінив багато що в нашому суспільстві, включаючи нинішні технології зв'язку і передачі даних, так само як і технології зберігання та обробки інформації. Проте, відповідно до закону Мура (див. Вікіпедія: Закон Мура – емпіричне спостереження, зроблене в 1965 році, тобто через шість років після винаходу інтегральної схеми, Гордоном Муром, одним із засновників Intel), мініатюризація цих твердотілих перемикачів і мікросхем, що продовжується, кінець кінцем, приведе до обмеження в їх показниках.

Мініатюрніші елементи мікросхем і близько розташований монтаж викликають істотне збільшення розсіювання потужності із-за витоків струму, навіть у режимі очікування або статичному режимі. Оцінки показують, що одні лише статичні втрати можуть поглинути 100 % штатної потужності електронного пристрою вже у найближчі декілька років. Твердотілі перемикачі за своєю природою вельми чутливі до радіації та їх робота в екстремальних температурних умовах ненадійна, оскільки фізичні властивості кремнію істотно змінюються як при низьких, так і при високих температурах. У космічних використаннях вжиток енергії, надійність і розмір – всі ці параметри грають набагато більшу роль, чим у споживчій електроніці або навіть військових застосуваннях.

Нанoeлектромеханічні пристрої (НЕП), на відміну від перемикачів на твердому тілі, мають низькі величини струму у стані ВИКЛ, оскільки їх провідні деталі фізично ізольовані одне від одного. Зокрема вуглецеві нанотрубки (ВНТ) мають чудові механічні та електричні властивості, які роблять їх чудовими кандидатами у проектуванні НЕМ. Вони виключно жорсткі, переносять дуже велику механічну напруження, а їх дуже мала маса і хімічна інертність є багатообіцяючими для малопотужних швидкодіючих перемикачів з низькими електричними втратами на витік.

Оптимістично виглядають їх можливості роботи в екстремальних умовах довкілля. НЕМи на нанотрубках вже були використані в багатьох галузях застосуваннях у діапазоні від нанопінцетів до пристроїв, що запам'ятовують.

Дослідники Лабораторії Реактивного Руху Каліфорнійського Технологічного Інституту (Jet Propulsion Laboratory – JPL, California

Institute of Technology Pasadena, CA), одні з найбільш успішних в цій області, розробляють відразу декілька архітектурних рішень для НЕП перемикачів, використовуючи метод розробки відомий як «знизу-вгору» (bottom-up), які були б придатні для використання в екстремальних умовах. Такі НЕП використовують нанотрубки, синтезовані методом плазово-хімічного напылення (ПХН).

Одна з конструкцій складається з одностінних нанотрубок, які перемикають нанопази, виконані в металевому електроді. Нанотрубки вирощені при температурі 850 °С у присутності певного каталізатора із заліза. Оскільки у присутності деяких металів відбувається каталітичне отруєння нанотрубок, процес синтезу вдосконалений присутністю ніобію, як вогнетривкого матеріалу, сумісного із з високотемпературним ПХН. Зображення такого пристрою з нанотрубкою, що перекриває паз, добре ілюструється на рис. 4.31.

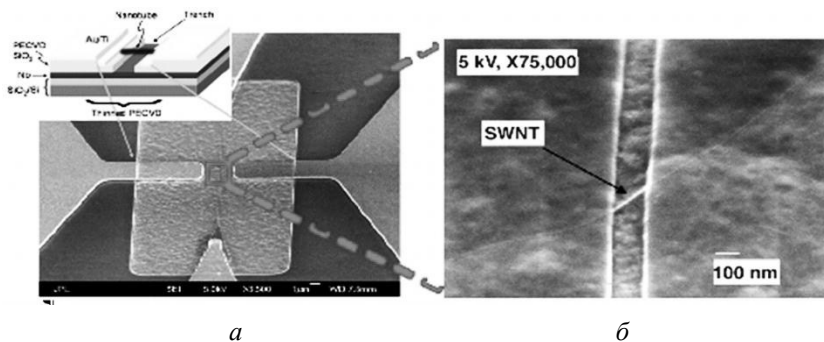


Рис. 4.31. Зображення наноелектромеханічного (НЕМ) пристрою (а), отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) з невеликим збільшенням; схема пристрою показана на вставці; Сем-зображення, що демонструє одностінну нанотрубку (ОСНТ), перемикаючу нанопаз (б). Серед позначень: PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition) – плазово-хімічне напылення

Виміри живлячої напруги в таких пристроях показали добре детерміновані стани ВКЛ і ВИКЛ, і це видно на рис. 4.32.

Збільшення напруги між верхнім і базовим електродами складо 4 порядки величини при зміні струму від мінімуму до максимуму. Типові втрати на розсіяння потужності були дуже невеликі, всього сотні нановатів. Часи перемикання для розроблених пристроїв склали всього декілька наносекунд.

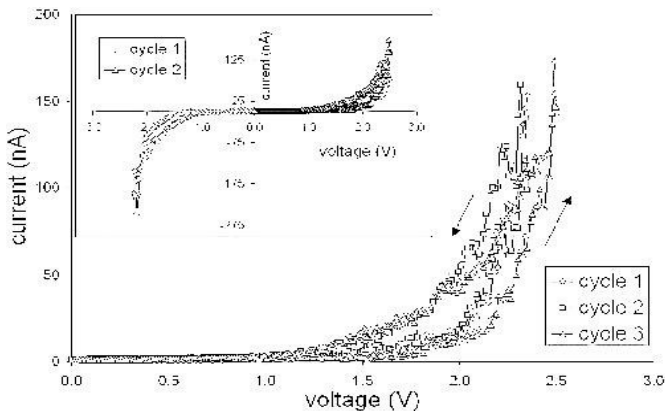


Рис. 4.32. Вольтамперні наноелектромеханічні характеристики за багато циклів ВКЛ–ВИКЛ

Були також оцінені радіочастотні характеристики таких НЕМ перемикачів, оскільки мікроелектромеханічні системні перемикачі мають відносно досконаліші характеристики у порівнянні з PIN – діодами і польовими транзисторами на високих частотах. Індуктивне, ємкісне опори і опір постійному струму були обчислені із врахуванням квантових параметрів нанотрубок, еквівалентний електричний контур був розрахований і змодельований на частотах до 100 ГГц.

Було показано, що ізоляція в конфігурації шунта пригнічена завдяки величезній індуктивності трубок і високої постійної складової опору.

Альтернативна конфігурація, в якій висока індуктивність нанотрубки була розрахована так, щоб підвищити радіочастотні характеристики. Для цього, в конструкції перемикача частину трубки металізували. В стані ВИКЛ, де зсув постійного струму не прикладений, висока індуктивність трубки запобігає будь-якому паразитному з'єднанню між радіочастотними каналами і трубкою, що створює ізоляцію, рівну принаймні 20 дБ на частотах аж до 100 ГГц. В стані ВКЛ металізована частина нанотрубки входить в контакт із підстилаючими металевими прокладками, які забезпечують проходження радіочастотних сигналів із низькими втратами ($< 0,5$ дБ на 100 ГГц).

Перемикач подібної конструкції з використанням нанотрубки є виключно вдалим з точки зору радіочастотних характеристик. На додаток НЕМ перемикач має хороший потенціал в операційних параме-

трах – низька живляча напруга (< 10 В) і висока швидкодія (краще, ніж мкс), які дуже важко отримати одночасно в перемикачах МЕМС (мікроелектромеханічні системи), відомих і досить розроблених на сьогодні (рис. 4.33).

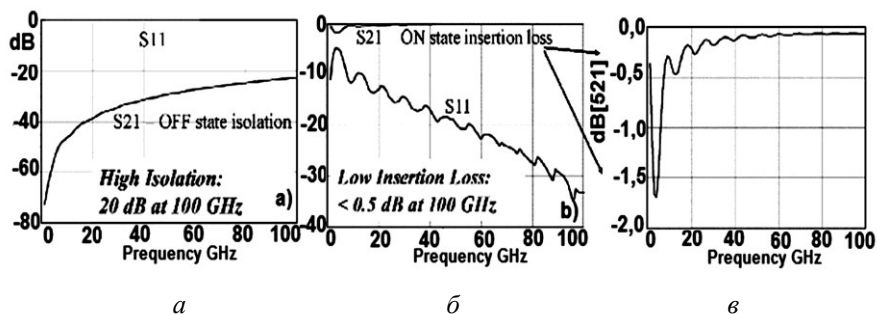


Рис. 4.33. Ізоляція НЕМ в положенні ВИКЛ аж до 100 ГГц (а); втрати, що вносяться, в положенні ВКЛ аж до 10 ГГц (б); на вставці – втрати, що вносяться, у збільшеному масштабі (в)

Окрім багатообіцяючих застосувань НЕМ перемикачів у височастотних системах зв'язку, виключно важливе значення має розробка методів контролю механічних параметрів вуглецевих нанотрубок з використанням методів їх вирощування в електричному полі. Загальна мета – розробка перемикачів для використання в пристроях постійної пам'яті (що не втрачають дані при виключенні) і логічних контурах з параметрами, які дозволяють використовувати такі інструменти в екстремальних умовах при дослідженні космічного простору [64].

4.1.19. Нанотрубки з нітриду бору – нові можливості для наномедицини

Нанотрубки з нітриду бору по суті є структурними аналогами вуглецевих нанотрубок. Проте, не дивлячись на унікальні фізичні і хімічні властивості, нанотрубки з нітриду бору доки практично не знайшли свого вживання.

Важливим для вживання в наномедицині, окрім їх фізико-хімічних параметрів, є їх взаємодія з живою клітиною, результати дослідження якого, зокрема, розглядаються в роботі [65]. Нанотрубки з нітриду бору (НТНБ) представляють значний інтерес для науки завдя-

ки абсолютно унікальним і важливим властивостям, практично ідеально відповідним для багатьох застосувань. НТНБ є структурними аналогами вуглецевих нанотрубок (ВНТ): атоми В і N, що чергуються, повністю заміщають атоми С в графітоподібних структурах при практично повністю ідентичному просторовому розташуванні. Не дивлячись на те, настільки значну структурну схожість, НТНБ і ВНТ мають безліч відмінностей у фізико-механічних і хімічних властивостях.

Розглянемо деякі приклади. Модуль Юнга, властивий НТНБ, має високе значення, практично аналогічне такому для вуглецевих нанотрубок. Проте нанотрубки з нітриду бору мають значно вищу хімічну і термічну стабільність. Зовсім недавно проведені експерименти показали їх прекрасні п'єзоелектричні характеристики, що перевищують параметри п'єзоелектричних полімерів. Такі властивості роблять НТНБ потенційно привабливими в широкому спектрі вживань в нанотехнології.

Останніми роками було зроблено багато серйозних пропозицій вживання вуглецевих нанотрубок в області біомедичної технології. У той же самий час, досліджень нанотрубок з нітриду бору стосовно тих же самих областей є значно менше. Одна з важливих причин цього витікає з дуже високої хімічної стабільності НТНБ, що ускладнює їх рівномірну дисперсію в розчинниках, що містять воду, потрібних для біологічних застосувань.

Ця проблема зовсім недавно була вирішена шляхом застосування не-ковалентної (ковалентний зв'язок – зв'язок, утворений направленими валентними електронними хмарами; нейтральні атоми розміщені у вузлах кристалічної решітки) упаковки в полімерний матеріал (non-covalent polymeric wrapping).

Такий спосіб дозволяє здійснювати дисперсію НТНБ у водних розчинах і, відповідно, вирішує задачу біосумісності. Це, у свою чергу, дає можливість проводити дослідження процесів взаємодії нанотрубок з нітриду бору з живими клітинами і ефектів цієї взаємодії. Дослідження цитосумісності НТНБ з клітками людської нейробластоми (тип ракової пухлини) показали, що їх взаємодія з кліткою не має несприятливого ефекту на життєздатність, метаболізм і відтворення кліток.

Мабуть, це перший результат, отриманий при дослідженні взаємодії НТНБ з живими клітинами. Більш того, автори змогли маркувати НТНБ квантовими точками, що дозволило їм відстежувати процес взаємодії з кліткою і впровадження в неї НТНБ з полімерною упа-

ковкою ендоцитозним шляхом (ендоцитоз – процес захвату зовнішнього матеріалу кліткою, здійснюваний шляхом утворення мембранних везикул. В результаті ендоцитоза клітка отримує для своєї життєдіяльності гідрофільний матеріал, який інакше не проникав через ліпідний бішар клітинної мембрани).

Проведені зовсім недавно дослідження магнітних властивостей нанотрубок з нітриду бору із використанням надпровідних квантово-інтерференційних магнетометрів (SQUID) підтвердили їх надпарамагнітні властивості. Такі характеристики НТНБ швидше за все пов'язані з присутністю невеликих часток Fe (заліза), як залишків від процесу синтезу нанотрубок. Дослідження (результати доки не опубліковані) *in vitro*, проведені з клітками людської нейробластоми і флуоресцентними маркованими нанотрубками, показали, що процес впровадження НТНБ в клітку може бути легко промодульований із використанням зовнішнього магнітного поля.

Оскільки шарувата багатостінна структура нітриду бору хімічно набагато стабільніша, ніж вуглецю з графітною структурою, передбачалася і краща біологічна інерція. Результати досліджень показують, що НТНБ придатні для розробки нових нановекторів (вектор в молекулярній біології – засіб використання для перенесення генетичного матеріалу до клітки) для клітинної терапії, доставки ліків і генів, а також для безлічі інших біомедичних і клінічних застосувань. Ці вживання можуть включати датчики і перетворювачі для виявлення біомолекул, сенсори для дослідження підкладок при інжинірингу тканин, терапевтичні агенти, а також елементи систем діагностики.

У даний час мають місце декілька проектів, що діють, по розробці нанопристроїв для терапії кліток або інших, близьких медичних застосувань. Приклади з біології можуть істотно збагатити дизайн мініатюрних пристроїв. Основна думка – імітувати на нанорівні поведінку маленьких самостійних біологічних об'єктів (наприклад, вірусів) при їх взаємодії з кліткою. Нанотрубки з нітриду бору, з їх унікальною одновимірною порожнистою наноструктурою і незвичайними властивостями можуть проявити себе як важливий новий клас мультифункціональних біо-нанопристроїв.

Одна з важливих цілей сучасної наномедицини в контрольованій цільовій доставці лікарських препаратів може бути досить просто реалізована при фізичній і хімічній модифікації натуральних НТНБ. По суті своїх магнітних властивостей НТНБ можуть бути використа-

ні для фізичного магнітного наведення і супроводу при доставці лікарських препаратів до клітки. Іншими словами, використовуючи магнітні поля, лікарські препарати в нанотрубках з нітриду бору можуть бути доставлені у необхідній концентрації в потрібне місце усередині організму незважаючи на природні біологічні бар'єри. Магнітні властивості, властиві НТНБ, спільно з використанням хімічних покриттів і механізму завантаження лікарських препаратів, можуть сприяти досягненню такої мети. Крім того, специфічною клітинно/тканевій цільовій доставці можуть асистувати механізми молекулярного розпізнавання специфічних рецепторів клітки шляхом пов'язання відповідного ліганду з поверхнею нанотрубки, що виконує роль «кур'єра» (ліганд – атом, іон або молекула, безпосередньо пов'язана з одним або декількома центральними атомами металу в комплексному з'єднанні; таке скріплення відбувається з утворенням так званого «координаційного» донорно-акцепторного зв'язку, де ліганди є донорами електронної пари).

Важливим вживанням, заснованим на молекулярному розпізнаванні ракових клітин, є використання НТНБ як вектор атомів бору при захватній для нейтрона терапії раку (захватна для нейтрона терапія – експериментальний метод радіотерапії, при якому в пухлині заздалегідь нагромаджують бор (або гадоліній), а потім її опромінюють потоком теплових нейтронів; в результаті поглинання нейтрона бором відбувається ядерна реакція з великим виділенням енергії в клітці, що приводить її до загибелі).

Передбачається, що захватна для нейтрона терапія – процедура, що знаходиться в клінічних випробуваннях, має великий потенціал при лікуванні цілого ряду форм раку, включаючи церебральну гліобластому і меланому.

Нарешті, п'єзоелектричні можливості НТНБ роблять ці нанотрубки привабливим кандидатом на можливу роль біонаноперетворювачів – пристроїв для розпізнавання і стимулювання кліток. Таке вживання ще знаходиться у фазі гіпотези [65, 66].

Вочевидь, що для підтвердження можливостей біомедичних вживань НТНБ буде потрібно інтенсивні випробування *in vivo* і клінічні випробування. Проте, вчені переконані у тому, що ці наноструктури мають великий потенціал і рано чи пізно, але знайдуть широке використання в наномедицині як засіб ефективнішої терапії ряду клінічних захворювань.

4.1.20. Папір з нанотрубок

Китайські дослідники виготовили папір з орієнтованих вуглецевих нанотрубок. Останнім часом такий папір викликає певний інтерес, оскільки властивості нанотрубок можуть бути реалізовані у зручному для використання матеріалі. Можливими сферами застосування є каталіз, фільтрація, конденсатори, електроди, відведення тепла тощо.

Раніше матеріали подібні паперу виходили зі суспензій нанотрубок. Тепло- і електропровідність такого паперу завжди виявляються сильно гіршими, ніж для індивідуальних нанотрубок, оскільки вони зігнуті і погано контактують одне з одним. Механічні властивості теж залишають бажати кращого [67].

Тепер вчені запропонували отримувати папір за «принципом доміно», схема якого наведена на рис. 4.34.

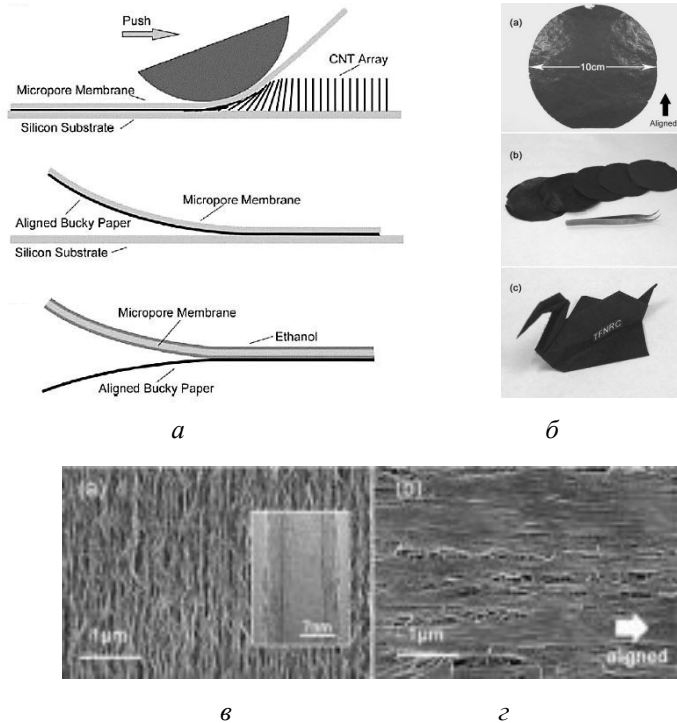


Рис. 4.34. Схема здобуття паперу (а), його зразки (б), вихідний масив нанотрубок (в) і поверхня нанотруbkового паперу (г)

Таким шляхом можна легко отримувати листи паперу площею з діаметром 10 см. Спочатку масив орієнтованих УНТ був отриманий методом CVD. Довжина нанотрубок складала більше 100 мкм. Потім масив накривається мікропористою мембраною і прокатується валиком. За допомогою мембрани плівка з нанотрубок відривається від підкладки. Далі мембрана просочується етанолом і відділяється від паперу.

Папір виходить дуже гнучким, з гладкою поверхнею. Електронна мікроскопія показала, що нанотрубки орієнтовані в одному напрямі. Теплопровідність паперу у напрямі укладання нанотрубок досягає 330 Вт/м·К, що в 10 разів менше, ніж в окремої нанотрубки, але більше, ніж у раніше отриманих зразків паперу і таких металів як алюміній і золото. Також папір виявився хорошим провідником, та непогано проявив себе в ролі електроду суперконденсатора.

4.2. Процес формування нанотрубок на AlNi Ni/Si

4.2.1. Розробка технологічних методик виготовлення нанoeлементів на основі впорядкованих середовищ і виготовлення нанoeлементів

Розроблено процес індивідуального (ізолюваного) росту нанотрубок за допомогою технології наноімпринтингу. Процес формування таких нанотрубок показаний на рис. 4.35. Як підкладка використовується кремнієва пластина, на якій сформовані шари Ti-Ni-Al. Для одержання необхідної пластичності шару Al тришарова структура піддавалася відпалу при 370 °C протягом 30 хвилин. Наноімпринтинг поверхні Al здійснювався за допомогою скануючого зондового мікроскопа. Ультрагострий зонд, розміщений на кремнієвому кантилевері, використовувався як наноіндентор. Після наноімпринтингу пірамідальні поглиблення були сформовані на поверхні (рис. 4.35, *a*). Латеральні розміри основи піраміди становили $50 \times 50 \text{ нм}^2$, а її висота 50 нм. На другому технологічному етапі проводилося анодування (40g/l oxalic acid water solution) розглянутої структури при щільності 10 мА/см². Під час анодування проводився контроль напруги між анодом і катодом. Процес окислення припинявся після того, як напруга падала з 34 до 4 В. Таке зменшення напруги пов'язане з тим,

що тільки пори, що сформувалися в місцях наноімпринтингу, досягали шару Ni (рис. 4.35, б).

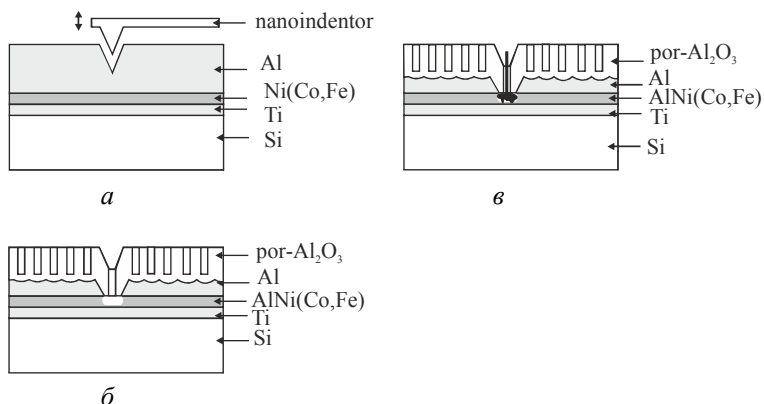


Рис. 4.35. Процес формування нанотрубок на AlNi/Ni/Si

Ріст нанотрубок у порах Al₂O₃ здійснювався CVD методом при використанні як робочого газу суміші CH₄ + H₂. Процес росту нанотрубок складався із двох етапів. На першому етапі зразок нагрівався в плазмі водню протягом 10–15 хв. На другому етапі тиск робочої суміші становив 80 Торр при швидкості потоку 10 л/година. Потужність СВЧ становила 400 Вт при температурі підкладки 800 °С. Після 10 хв росту ВНТ плазма гасилася і зразок охолоджувався до кімнатної температури у потоці водню. Під час росту нанотрубок негативна напруга порядку 100 В була прикладена до тримача зразка, при цьому струм зсуву дорівнював 5 мА. Сформована одиночна трубка на поверхні пористого оксиду алюмінію представлена на рис. 4.36.

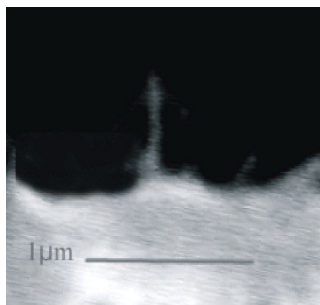


Рис. 4.36. Одиночна нанотрубка на поверхні пористого Al₂O₃

Запропонована технологія дозволяє конструювати прилади, що мають мінімальні розміри 10–100 нм. Сформовані нами одиночні нанотрубки передбачається використати в якості емітера в активних приладах або як елемент електронної гармати, для зчитування даних у запам'ятовуючих пристроях з гігабітною щільністю запису інформації. На рис. 4.37 представлена блок-схема вимірювального станда (рис. 4.37, а) і ВАХ одиночної нанотрубки (рис. 4.37, б).

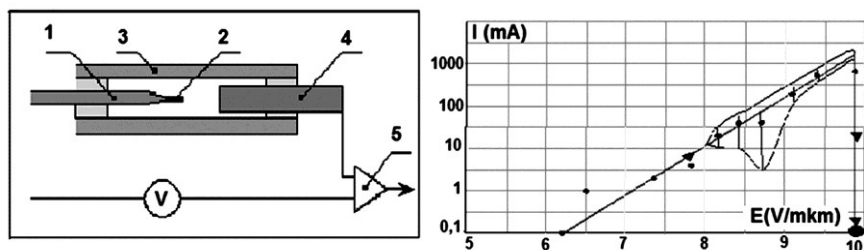


Рис. 4.37. Блок-схема вимірювального станду (а)
і ВАХ одиночної нанотрубки (б)

Тут 1 – стрижень, на кінці якого розташована одиночна ВНТ, 2 – ВНТ, 3 – скляна трубка, 4 – переміщуваний за допомогою мікрометричного гвинта анод, 5 – підсилювач постійного струму. З рис. 4.37, б видно, що ВАХ забезпечує достатній емісійний струм для зчитування зі швидкістю більше 10 Мбіт/с. Однак при граничних величинах струму (~ 100 – 1000 нА) у поведінці нанотрубки спостерігається нестійкий характер емісії, який проявляється у випадкових або регулярних коливаннях струму. Причому частота цих коливань може лежати як в області низьких частот ($\sim 0,1$ – 100 Гц, що й спостерігалось), так і в області дуже високих частот (~ 1 ТГц), які були розраховані.

В останньому випадку такі високі частоти можуть бути порушені через зміну напруженості поля у кінця нанотрубки в момент емісії електронів, які зменшують у кінця нанотрубки результуюче поле. Низькі частоти, в основному, пояснюються механічними коливаннями самої нанотрубки. Амплітуда цих коливань пов'язана з довжиною нанотрубки та початковим положенням її щодо електричного поля, яке викликає польову емісію. Для усунення низькочастотних коливань довжина вільної частини нанотрубки не повинна перевищувати десяти

діаметрів нанотрубки, а сама нанотрубка повинна розташовуватися уздовж силових ліній електричного поля.

У такий спосіб був розроблений і виготовлений експериментальний зразок наноелемента за допомогою створеної експериментальної технологічної лінії на основі модуля скануючого зондового мікроскопа для аналізу поверхні, модуля для локального анодного окислення. Зразок являє собою одиночні вуглецеві нанотрубки з певним позиціонуванням на пластині. Кремнієві структури із шарами титан (бар'єрний шар) – нікель (каталітичний шар) – алюміній (жертвний шар) піддавалися наноімпринтингу кремнієвим зондом, зміцненим титаном. Розмір пірамідальних порожнин становив $40 \times 40 \text{ нм}^2$ і глибиною приблизно 40 нм. Потім структура анодувалась таким чином, щоб із всіх пор тільки пора, яка утворилася в крапці наноімпринтингу, досягла каталітичного шару. Після цього проводився ріст нанотрубок CVD методом, стимульованим СВЧ плазмою, як робочий газ використалася суміш метану та водню. Отримані в такий спосіб одиночні вуглецеві нанотрубки були застосовані в якості автоемітерів. Граничні значення автоемісії становили 3–4 В/мкм, а граничні струми дорівнювали приблизно 1 мкА.

4.2.2. Сонячний синтез наноматеріалів

У наукових публікаціях є кілька робіт про неорганічні фулереноподібні структури (inorganic fullerenes, IF), у т.ч. ізраїльського професора Р. Тенне (R. Tenne), група якого займається їх вивченням. Зараз вони розробляють методи синтезу наноматеріалів за допомогою концентрованого сонячного випромінювання.

Раніше було показано, що IF можуть бути отримані за допомогою лазерної абляції (рис. 4.38).

А останнім часом стало модно, особливо в південних країнах, використовувати енергію сонця для здійснення високотемпературних хімічних перетворень. В такий спосіб можна забезпечити температуру в реакторі до 2000 К.

Сонячне світло було сфокусовано за допомогою дзеркал і доставлено в лабораторію по оптоволокну. На кінці хвилеводу була розташована кварцева ампула з вихідними речовинами – сумішами MoS_2 з аморфними SiO_2 або SiO у різних співвідношеннях.

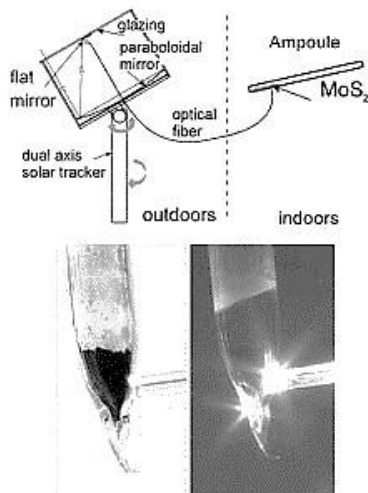


Рис. 4.38. Схема установки для сонячної абляції

В результаті після опромінення в ампулах були виявлені наступні утворення. По-перше, фулереноподібні структури MoS_2 (рис. 4.39 і 4.40).

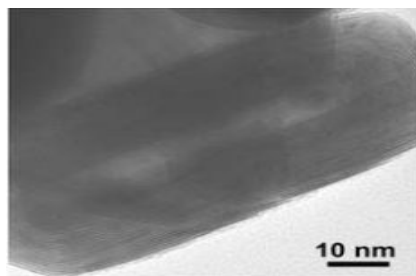


Рис. 4.39. Неорганічний фуллерен з MoS_2

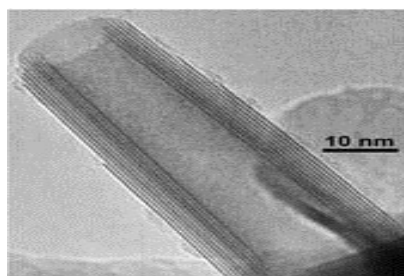


Рис. 4.40. Нанотрубка MoS_2

Багатостінні сфероподібні наночастки (10–35 шарів) мали діаметр 50–100 нм і утворювали щільні агрегати. Окрім цього були знайдені маленькі 5–10 нм частки, що складаються з 1–3 шарів і мають форму октаєдрів з вершинами, що округляють. При високих температурах синтезу переважають маленькі частки, а при низьких – крупні багатостінні.

По-друге, нанотрубки MoS_2 із зовнішнім і внутрішнім діаметрами 10–25 і 6–15 нм відповідно і довжиною 50–2000 нм. У більшості трубок кінці були відкриті, але зустрічалися і замкнуті.

По-третє, з SiO_2 вийшли нановолокна діаметром 20–50 нм і довжиною 5000 нм, а також сфери діаметром 200–300 нм. MoS_2 необхідний для протікання реакції, оскільки він, на відміну від SiO_2 , чорний і добре поглинає світло. З суміші MoS_2 і SiO_2 вийшли нанодропи з кремнію, покриті шаром аморфного SiO_2 (рис. 4.41).

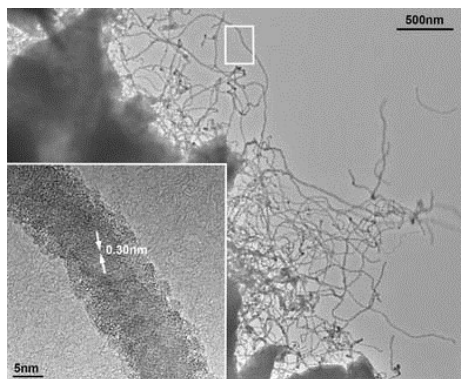


Рис. 4.41. Кремнієві нанодропи, покриті аморфним SiO_2

Таким чином, було показано, що дешевий і екологічно чистий метод дозволяє отримати ряд досить цікавих наноструктур без використання каталізаторів і складних прекурсорів. Нагадаємо, що ІФ на основі MoS_2 володіють виключно низьким тертям і перспективні для використання як тверді мастила. Нанодропи Si і SiO_2 цікаві з точки зору наноелектроніки і оптики, кремнієві наносфери твердіші за алмаз, а наночастки SiO_2 можуть виступати в ролі каталізатора («Singular MoS_2 , SiO_2 and Si nanostructures – synthesis by solar ablation» // Journal of Materials Chemistry).

4.2.3. Спіралі з вуглецевих нанотрубок

Спіралеподібний закручені вуглецеві нанотрубки і нанострижні (СВН) є принципово новим наноматеріалом, що володіє рядом цікавих особливостей. Потенційно СВН можуть бути використані при створенні тактильних і магнітних сенсорів нового покоління, а також

конструкційного пінопласту, призначеного для амортизації та дисипації енергії.

Синтез СВН CVD-методом до теперішнього часу здійснювався виключно із використанням темплатів відповідної форми, причому переважно спостерігалися нанострижні. Вочевидь, такий метод синтезу сильно обмежує об'єм матеріалу за рахунок розподілу каталізатора. Крім того, він частенько наводить до утворення лінійних багато стінних нанотрубок замість спіралеподібних структур. Необхідно було знайти не залежну від вихідних реагентів дорогу синтезу, що протікає виключно у газовій фазі, а також що дозволяє контролювати довжину і крок спіралі (рис. 4.42).



Рис. 4.42. Мікрофотографія масиву спіралеподібних вуглецевих нанотрубок (CBN)

Група учених на чолі з Вій Вонг (Wei Wang) запропонували подібний метод синтезу, заснований на припущенні про те, що утворення спіралеподібних структур пов'язане із специфічною взаємодією зростаючої структури з частками каталізатора. На думку дослідників, вирішальним критерієм, що визначає характеристики отриманого матеріалу, є змочуваність вуглецевої поверхні рідким металом-каталізатором. Згідно рівнянню Юнга, деякі метали, наприклад In і Sn, володіють великим, близьким до 180° , кутом змочування, тоді як інші, такі як залізо, мають $\phi < 75^\circ$. Як наслідок, індієві і олов'яні каталізатори за рахунок взаємного відштовхування зставляють структуру згинатися, а залізо, навпаки, сприяє лінійному зростанню.

При синтезі СВН фероцен та ізопропоксид другого металу-каталізатора розчинялися у ксилолі. Суміш упорскувала з постійною

швидкістю в CVD-реактор, одночасно через камеру пропускала ся суміш ацетилену і аргону при атмосферному тиску. Усередині реактора розташовувалися кварцові субстрати, на яких за годину утворювалися масиви СВН.

Виявилось, що при використанні In синтезувалися нанотрубки, а Sn – нанострижні (рис. 4.43).

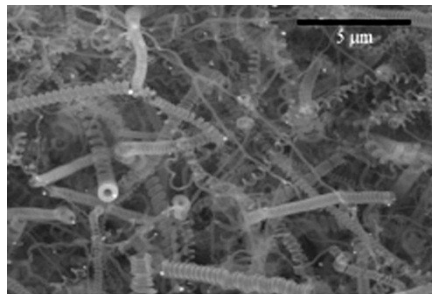


Рис. 4.43. Мікрофотографія масиву спіральноподібних вуглецевих нанострижнів

Це можна пояснити різними процесами змішування індію і олова із залізом. Нанотрубки утворювалися у вигляді впорядкованих масивів з приблизно однаковими радіусами та іншими параметрами трубок, тоді як нанострижні з великим розкидом радіусів і довжин виявлялися безладно розкиданими по субстрату.

Крім того, на характеристики отримуваного матеріалу впливають такі параметри, як температура в реакторі та співвідношення In(Sn) /Fe: вищі температури, а також близьке до одиниці значення співвідношення In/Fe, сприяють утворенню нанотрубок («Rational Synthesis of Helically Coiled Carbon Nanowires and Nanotubes through the Use of Tin and Indium Catalysts»//Advanced Materials (doi: 10.1002/adma.200701143).

4.2.4. Чому електрика в нанотрубках перетворюється на оптику?

Струм переноситься в провіднику електронами, створюючими усередині нього так званий електронний газ. Середньоквадратичний імпульс p одного з таких електронів можна знайти з наступного

співвідношення для середньоквадратичної енергії E частки ідеально-го газу:

$$E = p_2 / (2m_e) = 3kT / 2,$$

де k – постійна Больцмана ($1,38 \times 10^{-23}$ Дж/К), m_e – маса електрона ($9,1 \times 10^{-31}$ кг), при $T = 300$ К, можна отримати $p = 10,6 \times 10^{-26}$ кг · м/с.

Відомо, що кожен частку можна уявити собі у вигляді хвилі де Бройля з довжиною хвилі $\lambda = h / p$. Для електрона провідності в металі отримуємо $\lambda = 6,2$ нм. Це означає, що для вуглецевих нанотрубок діаметром декілька нанометрів або менше електрон провідності проявлятиме, головним чином, хвилові властивості. Через такі нанотрубки електрони проходить, як світлові хвилі проходять через світлопроводи. Таким чином, електрика в наносвіті перетворюється на оптику, а тепло джоуля розсіюється лише на кордонах наносвіту, де нанотрубка, наприклад, з'єднується з провідником звичайних розмірів.

4.2.5. Поверхні, що самоочищуються

Адсорбція білків на поверхні матеріалів – одна з основних проблем медичних імплантатів і поверхонь, схильних до біологічного забруднення, таких як корпуси судів і стінки біореакторів. Ці білки полегшують прикріплення кліток і бактерій до конструкційних матеріалів, що наводить до формування біоплівки і погіршення експлуатаційних властивостей механізмів.

Для боротьби з цим явищем в СРСР були розроблені хімічні речовини – біоциди («необрастайки»), якими оброблялися корпуси підводних човнів і надводних судів, проте ці покриття були украй токсичні і недовговічні (рис. 4.44, 4.45).

На даний момент всі продукти превентивної дії, що існують на ринку, не можуть бути використані в медицині зважаючи на їх високу біологічну активність та недовговічність.

Стандартним підходом є обробка поверхні гідрофільним полімером, таким як поліетиленгліколь (ПЕГ). При високій щільності ПЕГ формує на поверхні структуру «щітки», яка блокує адсорбцію білків створенням фізичного бар'єру. Проте такий метод демонструє вражаючі результати лише в короткострокових експериментах *in vitro*. В

умовах організму таке полімерне покриття схильне до фіброзної інкапсуляції та подальшої деградації.

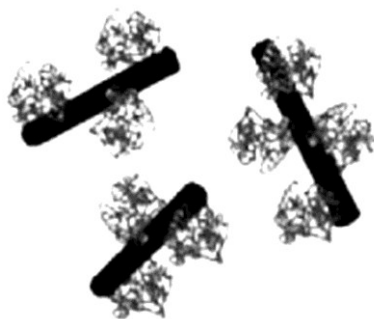


Рис. 4.44. Імобілізовані ферменти на поверхні вуглецевих нанотрубок

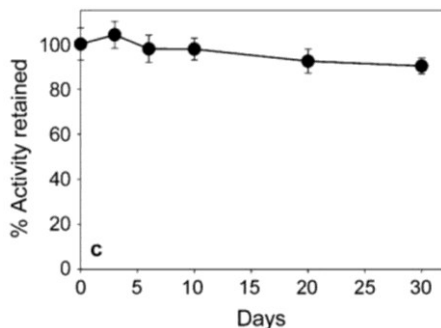


Рис. 4.45. Незначне падіння активності ферменту у складі композиту впродовж експерименту

Джонатан Дордік (Jonathan Dordick), Раві Кан (Ravi Kane) та їх співробітники продемонстрували нестандартний підхід до вирішення цієї проблеми методами біоінженерії [18]. Новий композитний матеріал складається з протеолітичних ферментів, прикріплених до поверхні одностінних вуглецевих нанотрубок, що диспергують в матриці з поліметилметакрилату.

Завдяки величезній площі поверхні нанотрубок в одиниці об'єму стало можливим значно збільшити вміст ферментів в матеріалі. Крім того, як показали дослідження, каталітична активність ферментів, пов'язаних з вуглецевими нанотрубками, зростає більш ніж у 30 разів у порівнянні з контрольними вуглецевими композитами не нанометрового масштабу. Поважно, що 90 % ферментів зберігають свою активність протягом 30 днів у водному розчині.

Багаточисельні експерименти підтверджують високу ефективність подібних систем. Так, композит з використанням додаткового ферменту дозволяє руйнувати фібриноген, що адсорбується, який бере участь у формуванні згустку крові [19].

Таким чином, розроблено високоефективне покриття активної дії, яка відкриває дорогу для імплантації в організм будь-яких чужорідних матеріалів, що самоочищається.

4.2.6. Простежування слідів хімічних речовин у водному середовищі

Одностинні вуглецеві нанотрубки (ОВН) в останні роки широко використовуються у високопоглинаючих нанопокриттях на оптичних детекторах, застосовуваних у хімічних цілях і працюючих у повітряному або водяному середовищах. Нові покриття, розроблені італійськими фізиками, які складені з вуглецевих нанотрубок, впроваджених у матриці арахідату кадмію (Cd), істотно поліпшують надійність і продуктивність волоконно-оптичних хімічних датчиків.

У світловолоконних датчиках на сьогоднішній день досягнуті виняткові характеристики, зокрема, межі чутливості, що перевищують концентрації 1 ppm; винятково висока повторюваність; швидкодія, що не перевищує одиниць хвилин. Проте, проблемою на сьогодні є адгезія нанотрубок до торця світловода, що повинне бути вирішене, перш, ніж такі системи можуть бути комерціалізовані.

Група італійських учених Інженерного факультету університету Санніо Беневенто (University of Sannio Benevento, Italy), очолювана доктором Марко Гонзалесом (Marco Consales) запропонувала новий тип чутливих покриттів, які складені з вуглецевих нанотрубок, впроваджених у матриці арахідату кадмію (арахінова кислота $C_{19}H_{39}COOH$ – одноосновна гранична карбонова кислота), і істотно поліпшують надійність і продуктивність волоконно-оптичних хімічних датчиків.

Експерименти показали, що такі композитні покриття, інтегровані з волоконно-оптичною технологією, пропонують великий потенціал при відстеженні слідів хімічних речовин у воді. Застосування таких сенсорів обмежено кімнатними температурами, однак новий тип покриття припускає більші перспективи в порівнянні із традиційними ОВН-покриттями. Як видно, ця робота є першою, що демонструє експериментальні результати, що підтверджують можливості нанопокриттів подібного типу при розпізнаванні хімічних речовин у водному середовищі.

Конфігурація оптоволоконного датчика базується на своєрідній схемі інтерферометра Фабрі-Перо, утвореного напилюванням тонких

чутливих абсорбуючу рідину нанопокриттів на торець типового одномодового оптоволокна (рис. 4.46).

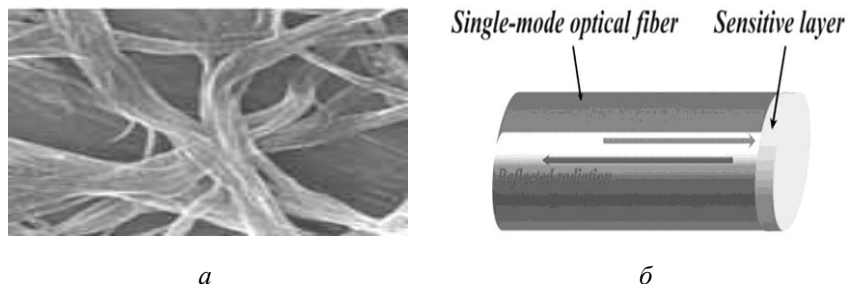


Рис. 4.46. Хімічний датчик містить у собі абсорбуюче нанопокриття на торці оптоволокна, де *а* – загальний вигляд оптоволокна, *б* – оптоволоконний датчик, як частина оптоволокна

Завдяки змінам у показнику заломлення й товщині цього покриття, викликаних наявністю хімічної домішки в зразку (газовому або рідинному), їхня концентрація може бути визначена по змінах у відбивній здатності покриття.

Наявність шуканих молекул хімічної речовини змінює показник заломлення й товщину абсорбуючого покриття. При пропусканні світла через оптоволокно, частину пучка, що відбита від покриття, виявляється промодульованою відповідно до змін у самому покритті, викликаними сторонніми хімічними речовинами.

Оптичні приймачі випромінювання, що реєструють відбитий пучок, скануючи його, дозволяють визначити концентрації домішки у зондованому об'ємі за певним алгоритмом.

Нанесення Cd/OBN нанокмпозицій на відповідно підготовлений торець світловода процес досить відомий й описаний у літературі. Учені використали матриці Cd як базовий матеріал тому, що цьому матеріалу одночасно властиві й гідрофільні й гідрофобні властивості, що в цьому випадку прекрасно відповідає фізиці роботи інтерферометра й у той же час є прийнятним для стандартної техніки нанесення покриттів на торці одиночних світловодів. На рис. 4.47 наведені типові зображення Cd/OBN нанокмпозицій, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопу.

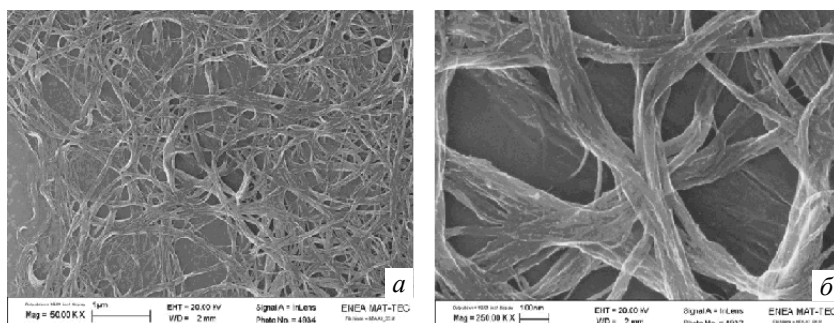


Рис. 4.47. Типові зображення Cd/OBN наноконпозицій, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа при різних збільшеннях, де *a* – збільшення у 50000, на масштабній лінії 1 мкм, *б* – збільшення у 250000, на масштабній лінії 100 нм

Добре видна тенденція вуглецевих нанотрубок збиратися разом, утворюючи зв'язування, і в той же час, утворювати гарний зв'язок (адгезію) з поверхнею світловода, завдяки сприянню Cd. Наведені експериментальні результати дослідження характеристик світловодних датчиків з Cd/OBN покриттями дозволяють визначити концентрації толуолу й диметилбензолу у воді при кімнатній температурі. На рис. 4.48. показані типові відгуки приймача випромінювання при різних концентраціях (20–100 ppm) толуолу в зразку.

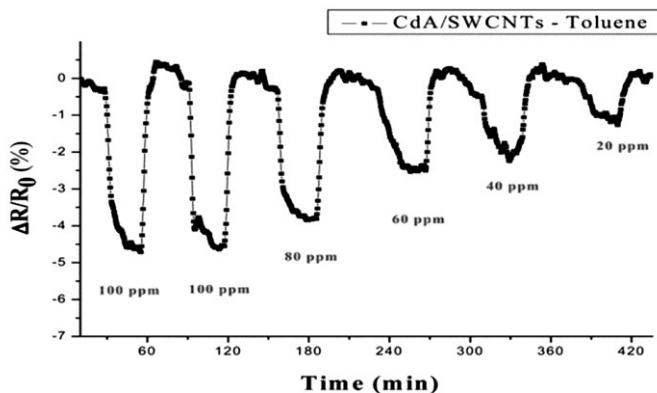


Рис. 4.48. Відносні зміни у відбивній здатності покриттів з Cd/OBN, отримані при різних концентраціях толуолу у воді

Експерименти показали лінійне поводження характеристичних кривих датчика (див. рис. 4.49) в експериментах з обома домішками у всьому дослідженому діапазоні концентрацій (0–100 ppm). Експерименти також показали типово більше високу чутливість системи по виявленню диметилбензолу ($1,0 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$) у порівнянні з толуолом ($4 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$).

На рис. 4.49 чутливість системи рівняється із чутливістю датчиків, коли використовують чисто ОВН-покриття.

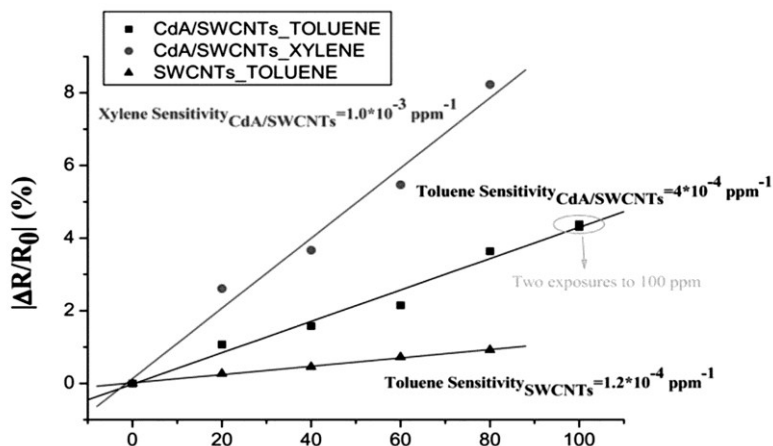


Рис. 4.49. Характеристичні криві приймачів випромінювання з покриттям нанокompозитним шаром і без нього, отримані для толуолу й диметилбензолу

Результати експериментів [20] свідчать про істотно більше високу чутливість датчиків на композитному (Cd/ОВН) покритті: ($4 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$) у порівнянні зі стандартними датчиками на вуглецевих нанотрубках ($1 : 2 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1}$).

Поглинання аналізованої речовини нанокompозитним шаром приводить до значних змін в оптичних властивостях покриття. Ці зміни приводять до істотного зменшення відбивної здатності тонкої плівки. Експерименти показали можливість розробленого оптоелектронного пристрою визначати концентрації домішок у тестованих зразках на рівні й з точністю одиниць ppm. При цьому, отримана гарна повторюваність результатів і показана можливість відновлення споконвічного рівня сигналу по видаленні хімічної домішки. Аналогічні

результати були отримані для диметилбензолу в тих же діапазонах концентрацій.

На закінчення автори відзначають, що розроблені датчики з на-нокомпозитними Cd/OBH покриттями мають більші перспективи для виявлення слідів хімічних речовин у водному середовищі. Подальша робота в даному напрямку й інтеграція покриттів з волоконно-оптичними технологіями можуть відкрити новий напрямок у практичній області моніторингу якості й чистоти води та їхнього швидкого виходу на ринок.

Резюме

Проведений огляд показує, що дослідження останнім часом розширили уявлення щодо отримання, ефективності та впровадження вуглецевих нанотрубок.

Перше, що напрошується само собою, це вживання нанотрубок як дуже міцних і мікроскопічних стрижней і ниток. Як показують результати експериментів і чисельного моделювання, модуль Юнга одношарової нанотрубки досягає величин порядку 1–5 ТПа, що на порядок більше, чим в сталі.

Нанотрубки можуть виступати не лише в ролі досліджуваного матеріалу, але і як інструмент дослідження. На основі нанотрубки можна, наприклад, створити мікроскопічні ваги, або датчики для виявлення слідів хімічних речовин у різному середовищу тощо.

Інший приклад, коли нанотрубка є частиною фізичного приладу – це «насадження» її на вістря скануючого тунельного або атомного силового мікроскопа. Звичайне таке вістря є гостро заточеною вольфрамовою голкою, але за атомними мірками таке заточування все одно досить грубе. Нанотрубка ж є ідеальною голкою діаметром порядку декілька атомів. Прикладаючи певну напругу, можна підхоплювати атоми і цілі молекули, що знаходяться на підкладці безпосередньо під голкою, і переносити їх з місця на місце.

Незвичайні електричні властивості нанотрубок зроблять їх одним з основних матеріалів наноелектроніки. Вже зараз створені дослідні зразки польових транзисторів на основі однієї нанотрубки: прикладаючи замикаючу напругу в декілька вольт, учені навчилися змінювати провідність одношарових нанотрубок на 5 порядків!

Ще одне вживання в наноелектроніці – створення напівпровідникових гетероструктур, тобто структур типа метал/напівпровідник або стик двох різних напівпровідників. Тепер для виготовлення такої гетероструктури не треба буде вирощувати окремо два матеріали і потім «зварювати» їх один з одним. Все, що потрібно, це в процесі зростання нанотрубки створити в ній структурний дефект (а саме, замінити один з вуглецевих шестикутників п'ятикутником). Тоді одна частина нанотрубки буде металевою, а інша – напівпровідником!

Нанотрубки можна використовувати для наномедицини як мікроскопічні контейнери для перевезення хімічно або біологічно активних речовин: білків, отруйних газів, компонентів палива і навіть розплавлених металів. Попавши всередину нанотрубки, атоми або молекули вже не можуть вийти назовні: кінці нанотрубок надійно «запаяні», а вуглецеве ароматичне кільце дуже вузьке для більшості атомів. У такому вигляді активні атоми або молекули можна безпечно транспортувати в організмі хворого до локальної точки де вони «розкриваються» у певний момент часу для лікування.

Безліч впроваджень можуть знайти нові види вуглецевих нанотрубок, які синтезовано останнім часом: від одностінних, дво- та багато стінних, у вигляді штопора, ниток, стрижнів, голок, спіралеподібних вуглецевих нанострижнів тощо.

Хоча нанотрубки – матеріал дорогій (декілька сотень доларів США за грам) і технології не дешеві але ж цей вихід з положення кращий за всяку безвихідність.

Нанотехнології ще лише розвиваються, а тому вимагають колосальних витрат на дослідження і розробки. Вживання їх в медицині викличе сповна обґрунтований до них інтерес у спонсорів.

Контрольні запитання до розділів 4.1.–4.2.

1. Яка нова алотропна форма вуглецевого каркасу структури крім відомих (алмаз і графіт)?
2. Коли були виявлені довгі, циліндрові вуглецеві утворення, що отримали назву нанотрубок?
3. Які можуть бути вуглецеві нанотрубки?
4. Як поведуться нанотрубки внаслідок дії механічної напруги, що перевищує критичні?

5. Якої величини досягає модуль Юнга одношарової нанотрубки?
6. Чи можна на основі нанотрубки створити мікроскопічні ваги?
7. Як змінюється частота коливань навантаженої та вільної нанотрубки коли маса системи збільшується, а жорсткість залишається вихідною?
8. Можливо створити польові транзистори на основі однієї нанотрубки?
9. Чи можна змінювати провідність одношарових нанотрубок на 5 порядків?
10. Що відбудеться у разі створення структурного дефекту (а саме) заміни одного з вуглецевих шестикутників п'ятикутником у процесі зростання нанотрубки?
11. Інтеркаляція (тобто впровадження) атомів різних металів міняє електричні властивості фулеренів і може навіть перетворити ізолятор на надпровідник! А чи можна так само змінити властивості нанотрубок?
12. Чи можна нанотрубки використовувати як мікроскопічні контейнери для перевезення хімічно або біологічно активних речовин: білків, отруйних газів, компонентів палива, розплавлених металів?
13. Чи можливі операції «запаювання» і «розпаювання» кінців нанотрубок?
14. Чи може нанотрубка бути квантовим резистором?
15. Чи можуть бути нанотрубки завдовжки до декількох сантиметрів?
16. Чи можна покривати металеві електроди нанотрубками при вживанні в протезуванні в імплантах мозку?
17. Чому покриті нанотрубками електроди дають менше шуму при реєстрації сигналів і споживають менше енергії, чим не одягнені в «наношубу»?
18. Яка причина зниження ефективності звичайних електродів між поверхнею електроду і нейроном?
19. Чи можна вуглецеві нанотрубки використати в якості нанодіодів, транзисторів, мікроелектричних двигунів і сполучних наноелектродотів?
20. Чи можна вуглецеві нанотрубки використовувати для покриття корпусів морських судів?
21. Чи можна застосовувати нанотрубки у якості вогнезахисних покриттів?

22. Чи можна замінити галогенвмісні антипирени і термостійкі полімери вуглецевими нанотрубками?
23. Чи можна використовувати вуглецеві трубки як добавки до кремнійорганічних смол для захисту від полум'я?
24. Яку адгезію мають вуглецеві нанотрубки до скла, металу і деревини?
25. Чи можуть фулерени перебувати на поверхні нанотрубок?
26. Пояснити, як добавки C_{60} - d -CNTs зменшують тепловиділення й сповільнюють процес горіння?
27. Чому при уведенні в поліпропілен суміші нанотрубок і фулеренів, максимум швидкості тепловиділення збільшується?
28. Як утворюється гірлянда з квантових точок на вуглецевій нанотрубці?
29. У якості чого застосовується самозбірка CdSe і INP наночасток з використанням пучків нанотрубок як одновимірних темплатов.
30. Які умови утворення пірамідальних часток CdSe на поверхні одностінних і багатостінних вуглецевих нанотрубок?
31. Який механізм утворення нанострижнів CdSe, покритих органічними лігандами?
32. Пояснити поняття «Гнучкі електроди з вуглецевих нанотрубок».
33. Чому квантування електричного опору – не єдина особливість провідності у наносвіті?
34. Чому електрика у наносвіті перетворюється на оптику?
35. Чому для вуглецевих нанотрубок діаметром декілька нанометрів або менше електрон провідності проявляє хвилові властивості?
36. Чому дорівнює квант опору R_0 ?
37. Як зменшити розміри електронних мікросхем за рахунок існування балістичної провідності?
38. Розповісти про нанотрубки-малята.
39. Що дозволяє зменшити делокалізаційний ефект де локалізації і досягнення 0,14 нм?
40. Розповісти про друкарський транзистор з вуглецевих нанотрубок.
41. Яка поведінка вуглецевих нанотрубок в живих клітинах?
42. Що застосовують для здобуття зображень нанотрубок усередині кліток?
43. Як проходить підвищення каталітичної активності нанониток оксиду титану за допомогою наночасток платини?

44. Якими видатними властивостями володіють холодні польові катоди на основі вуглецевих нанотрубок і як використали матриці Cd (як базовий матеріал), де є одночасно гідрофільні й гідрофобні властивості?
45. Як здобути нанотрубки в біореакторі?
46. З чого складається осад в ході метаболізму бактерій і виділення газоподібного сірководню?
47. Як отримати вуглецеві наноштопори?
48. На яких гранях цементиту Fe_3C йде процес зростання штопора в системі пара-рідина-кристал-кристал?
49. Як йде синтез прозорих провідних ситок з вуглецевих нанотрубок? В чому сенс методу радіотерапії з використанням нанотрубок?
50. Якою повинна бути щільність пучків нанотрубок, аби структура володіла хорошою електропровідністю?
51. Яка мережа нанотрубок As_xS_y різної міри зрілості? Чому датчики з нанокompозитними Cd/OBH покриттями мають більші перспективи для виявлення слідів хімічних речовин у водному середовищі?
52. Яка структура нанотрубок в ході метаболізму бактерій з сульфідів миш'яку?
53. Як проходить зростання багатостінних вуглецевих нанотрубок, що вміщують Cu, у присутності заліза?
54. Який вигляд мають нанотрубки у комбінованому використанні часток Fe і Cu як каталізаторів при CVD-росте (CVD – chemical vapor deposition)?
55. Яка структура закінчення сферичної форми багато стінних вуглецевих нанотрубок, що вміщують Cu і як працюють іммобілізовані ферменти на поверхні вуглецевих нанотрубок?
56. Як побудовано механічні реле на вуглецевих нанотрубках для електроніки НАСА?
57. Чому наноелектромеханічні пристрої, на відміну від перемикачів на твердому тілі, мають низькі величини струму в стані ВИКЛ?
58. Чому наноелектромеханічні пристрої застосують у діапазоні від нанопінцетів до пристроїв, що запам'ятовують і як простежують сліди хімічних речовин у водному середовищі?
59. Для чого процес плазмово-хімічного напилення вдосконалюють присутністю ніобію?

60. Завдяки чому пригнічена ізоляція в конфігурації шунта з нанотрубок і високої постійної складової опору і чому електрика в нанотрубках перетворюється на оптику?
61. Чому перемикач конструкції з використанням нанотрубки є виключно вдалим з точки зору радіочастотних характеристик і де використовують чутливе покриття, що складено з вуглецевих нанотрубок, впроваджених у матриці арахідату кадмію?
62. Чому перемикачі з нанотрубок, що не втрачають дані при виключенні, використовують у пристроях постійної пам'яті та логічних контурах з параметрами?
63. Які нові можливості для наномедицини дають нанотрубки з нітриду бору?
64. Які унікальні і важливі властивості є у нанотрубок з нітриду бору і де їх можна застосовувати і чому біоциди («необрастайки»), якими оброблялися корпуси підводних човнів і надводних судів у край токсичні і недовговічні?
65. Яким чином довели особливі властивості нанотрубок з нітриду бору?
66. Як проводиться процес індивідуального (ізольованого) росту нанотрубок за допомогою технології наноімпринтингу і формування нанотрубок на AlN Ni/Si?

5. СУЧАСНІ НАНОТЕХНОЛОГІЇ ТА ЇХ МОЖЛИВА КОМЕРЦІАЛІЗАЦІЯ

5.1. Про наноструктури та їх кошторисну вартість

В останні роки у фізиці конденсованого стану усе більше популярними стають об'єкти нанометрового масштабу. Це нанокристалічні феромагнітні сплави [1], фулерени [2], вуглецеві нанотрубки [3], нанокомпозити [4], тонкоплівкові багат шарові наноструктури [5] тощо. Подібні системи цікаві сполученням ряду параметрів, недосяжних для традиційних моно- і полікристалічних структур. Не менш важливо, що в них починають працювати нові фізичні явища. Було встановлено: зменшення розміру кристаликів у матеріалі (у першу чергу в металах) може приводити до істотної зміни їхніх властивостей. Зміни спостерігаються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, і найбільш помітні при розмірі зерен менш 10 нм.

Сформовані з таких часток або кластерів наноструктуровані тверді тіла привабливі як для вивчення фундаментальних властивостей, так і для використання у нових технологіях, наприклад, при розробці інформаційних середовищ із великою щільністю запису. Все це дозволяє говорити про народження нової галузі – нанотехнології [6].

Відомо, що зараз 1 грам фулеренів коштує 100 доларів США, внаслідок рідкості та специфічності його виробництва. В той же час 1 грам нанотрубок коштує декілька сот доларів США. З цих нанотрубок, що мають понад розвинуту поверхню ($500 \text{ м}^2/\text{г}$), міцність і надпровідність, мріють зробити «космічний ліфт», де головним компонентом всієї конструкції буде надміцний кабель довжиною в 100 тисяч кілометрів.

Недавно було відкрито явище «гігантського» магнітоопору в рідких твердотільних середовищах. На їх основі очікується створення «довільно (random) розподіленої пам'яті» на жорстких дисках з густиною запису порядку 10^{11} – 10^{12} біт/мм², що значно змінить вигляд багатьох видів електронної продукції на світовому ринку. І той, хто першим захопить відповідну нішу на світовому ринку, – той миттєво підніме свою економіку.

Особливе місце серед наноструктурованих твердих тіл займають вуглецеві нанотрубки, відкриті зовсім недавно. В 1991 р. японський дослідник С. Іджима, розглядаючи в електронному мікроскопі сажу, отриману в результаті розпилення графіту в плазмі електричної дуги, виявив тонкі протяжні нитки – циліндричні структури діаметром від одного до декількох нанометрів і довжиною до декількох мікрометрів. Вони склалися з одного або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових шарів, торці яких закривалися напівсферичною голівкою. Одержавши назву вуглецеві нанотрубки, ці об'єкти з тих пор перебувають у фокусі уваги світової наукової й інженерної громадськості завдяки цілому ряду незвичайних фізичних властивостей. До числа останніх ставиться, насамперед, дивна міцність у сполученні з високими значеннями пружної деформації, що дозволяє одержувати надміцні композиційні матеріали. Зовсім незвичайні їх електронні властивості. З одного боку, є трубки з хорошою електронною провідністю, що перевищує таку для визнаних провідників (Cu, Ag), з іншого боку, більшість трубок – це напівпровідники із шириною забороненої зони від 0,1 до 2 еВ. Управляючи їхньою зонною структурою, можна створити різні електронні прилади. Зокрема, з'являється реальна перспектива розробити запам'ятовувальні пристрої із щільністю запису до 10^{14} біт/см². Одне із самих чудових властивостей – зв'язок між геометричною структурою нанотрубки та її електронними характеристиками, яку можна передбачити на основі квантово-хімічних розрахунків [7]. Кут орієнтації графітової площини щодо осі трубки визначає, якою провідністю вона буде володіти: металевою або напівпровідниковою. В останньому випадку ширина забороненої зони задається геометричними параметрами – хиральністю (кутом скручування) і діаметром нанотрубки. У наявності можливість створення нових електронних приладів з рекордно малими розмірами.

Ще одне достоїнство нанотрубок пов'язане з холодною емісією електронів, що виникає при додатку уздовж осі трубки електричного поля. Напруженість поля в околиці верхньої частини в сотні разів перевищує ту, що існує в об'ємі. Це приводить до аномально високих значень струму емісії при порівняно низькій зовнішній напрузі й дозволяє використати макроскопічні системи в якості холодних емісійних катодів.

Не менш важливо, що нанотрубки мають аномально високу питому поверхню, оскільки вся маса зосереджена в поверхневому шарі. Крім того, відстань між графітовими шарами в багатошарових системах ($\approx 0,34$ нм) виявляється достатньою, щоб деякі речовини в атомарному виді (наприклад, молекули H_2) могли розташовуватися у міжстінному просторі. Даний простір утворює унікальну ємність для зберігання газоподібних, рідких і навіть твердих речовин. (При фізичній адсорбції речовини на внутрішній і зовнішній поверхні трубки щільність нового шару може бути близька до густини речовини у конденсованому стані.) Таким чином, з одного боку, трубки розглядаються як ємність, у якій можна зберігати речовини, не користуючись звичними нам посудинами з товстими стінками або оболонками для зберігання агресивних середовищ. З іншого боку, впроваджені елементи модифікують властивості самих трубок, дозволяючи створювати різноманітні гетероструктури на їхній основі [7].

Тобто вуглецеві нанотрубки бувають одношаровими й багатошаровими. Нанотрубки першого типу можуть бути отримані у вигляді одномірної структури в результаті згортання графітової поверхні в трубку (рис. 5.1) [8].

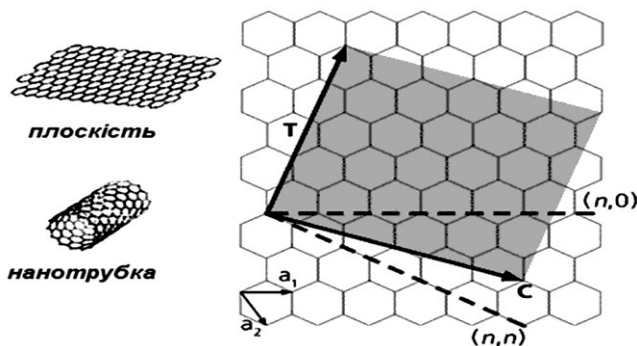


Рис. 5.1. Схематичне подання графітової площини, що ілюструє решіткові вектори й вектор згортання C . Граничні нехиральні випадки: зигзаг $(n, 0)$ і кошик з ручкою (n, n) показані пунктирними лініями. Вектор трансляції T , спрямований уздовж осі нанотрубки, визначає одномірний одиничний осередок. Площа, зафарбована кольорами, являє собою елементарний осередок, утворений T і C .

Діаграма побудована для $(n, m) = (4, 2)$..1

Діаметр трубки й кут згортання (або крок згортання) звичайно характеризуються вектором згортання $C = n_{a1} + m_{a2} \equiv (n, m)$, кристалографічним аналогом елементарного осередку для двовимірного графітового аркуша, з якого викроється одиничний повторюваний шматочок нанотрубки. Тут a_1 і a_2 – базисні вектори графітового гексагонального осередку, а n і m – цілі числа. Згортання здійснюється так, щоб початок і кінець вектора C_i сполучилися. У межі нехиральних випадків згортання відбувається по лінії зигзаг (при $m = 0$) і по лінії ковшик з ручкою (її ще називають підлокітник крісла – *armchair*) при $m = n$. Ці напрямки на рис. 5.1 зображені пунктирними лініями. Вектор трансляції T уздовж поздовжньої осі нанотрубки перпендикулярний C , його величина показує, на якій відстані уздовж осі структура відтворюється. Площа згортання, укладена між T і C (зафарбована), відповідає одиничному шматочку нанотрубки, що багаторазово повторюється уздовж поздовжньої осі.

Індекси хиральності (m, n) визначають діаметр D одношарової нанотрубки

$$D = \sqrt{3} \times t_0 \sqrt{m^2 + n^2 + mn}$$

де $d_0 = 0,142$ нм – відстань між сусідніми атомами вуглецю в гексагональній сітці графітової площини.

Таким чином, знаючи D , можна знайти хиральність (співвідношення m і n). Між індексами хиральності (m, n) і кутом згортання α існує певний зв'язок.

Геометрія згортання задає структуру вуглецевих нанотрубок – відстань між атомами й, відповідно, силу зв'язку між атомами. Розрахунки електронної зонної структури показують, що саме від індексів (n, m) залежить, буде провідність системи металевою або напівпровідниковою.

Мінімальний діаметр трубки близький до 0,4 нм, що відповідає хиральностям $(3, 3)$, $(5, 0)$, $(4, 2)$. На жаль, об'єкти такого діаметра найменш стабільні. З одношарових самої стабільної виявилася нанотрубка з індексами хиральності $(10, 10)$; її діаметр дорівнює 1,36 нм.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових більшою розмаїтістю форм і конфігурацій. Поперечна структура в них має два різновиди, рис. 5.2 [9].

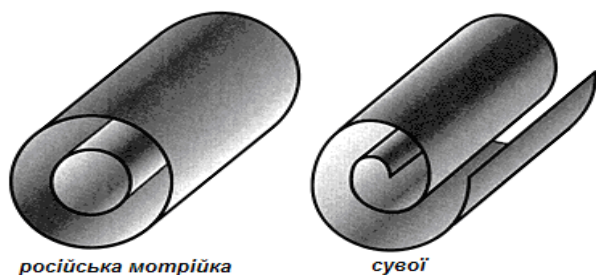


Рис. 5.2. Моделі поперечного перерізу багатошарових нанотрубок

Першу назвали російською мотрійкою: вона являє собою коаксиально вкладені друг у друга одношарові циліндричні нанотрубки. Друга нагадує скатаний рулон або сувій. Для розглянутих структур середня відстань між сусідніми шарами, як й у графіті, становить 0,34 нм.

Найпоширеніший метод одержання вуглецевих нанотрубок – синтез у плазмі дугового розряду між графітовими електродами в атмосфері гелію. Типова схема електродугової установки для виготовлення матеріалу, що містить нанотрубки й фулерени, а також інші вуглецеві утворення, показана на рис. 5.3.

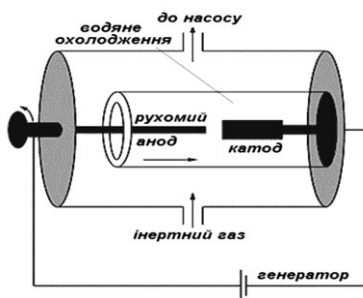


Рис. 5.3. Схема установки для одержання нанотрубок електродуговим методом

Дуговий розряд виникає й горить у камері з охолоджуваними водою стінками при тиску буферного газу (гелій або аргон) порядку 500 Торр. Звичайно міжелектродна відстань дорівнює 1–2 мм і встановлюється автоматично. Щоб одержати максимальну кількість нанотрубок, струм дуги повинен бути 65–75 А, напруга – 20–22 В, температура електронної плазми біля 4000 °К. У цих умовах графітовий анод інтенсивно випаровується, поставляючи окремі атоми або пари атомів вуглецю, з яких на катоді або на охолоджених водою стінках камери й формуються вуглецеві нанотрубки.

У більшості випадків на катоді утвориться твердий депозит – осад макроскопічного розміру (у вигляді плоскої плями діаметром 11–12 мм і товщиною 1–1,5 мм), що складається нанониток довжиною 1–3 мкм і діаметром 20–60 нм, що містять 100–150 покладених у гексагональне упакування одношарових або багатшарових нанотрубок. Такі пакування нанонитки нагадують зв’язування круглих колод, які перевозять на лісовозах, або плоскі плоти з колод, що сплавляються. Нитки нанозв’язок й окремі нанотрубки часто утворюють безладну (а іноді й упорядковану) мережу, схожу на павутину. Простір цієї павутини заповнено іншими компонентами часток вуглецю. Оскільки електронна плазма дуги неоднорідна, не весь графіт іде на будівництво нанотрубок. З більшої частини графітового аноду утворюються різні наночастки і, навіть, аморфний вуглець, що має вигляд сажі.

Щоб звільнитися від інших вуглецевих утворень, депозит піддають ультразвуковій обробці в якому-небудь рідкому середовищі етанолу, толуолу, дихлоретану та в інших неполярних розчинниках.

У результаті диспергації можна одержати як окремі нанотрубки, так і нерозщеплені нанозв’язки. Для відділення сажі розчин після диспергації заливають у центрифугу.

Те, що залишається в рідині, і є розчин, що містить нанотрубки або нанозв’язки, які потім використовують для дослідження й практичного використання в нанотехнології.

Істотні досягнення в технології одержання нанотрубок пов’язані з використанням процесу каталітичного розкладання вуглеводнів. На рис. 5.4 представлена схема проведення такого процесу.



Рис. 5.4. Схема установки для одержання нанотрубок методом хімічного осадження.

Як каталізатор використовується дрібнодисперсний металевий порошок, що засипається у керамічний тигель, розташований у кватрцевій трубці. Остання, у свою чергу, міститься в нагрівальний пристрій, що дозволяє підтримувати регульовану температуру в області від 700 до 1000 °С. По кватрцевій трубці продувають суміш газоподібного вуглеводню й буферного газу. Типова сполука суміші $C_2H_2 : N_2$ у відношенні 1:10. Процес може тривати від декількох хвилин до декількох годин. На поверхні каталізатора виростають довгі вуглецеві нитки, багатошарові нанотрубки довжиною до декількох десятків мікрометрів із внутрішнім діаметром від 10 нм і зовнішнім – 100 нм. Є також металеві частки, покриті багатошаровою графітовою оболонкою. Як бачимо, у цьому процесі важко одержати однорідні нанотрубки, тому що каталітичний порошок – занадто неоднорідне середовище, щоб одержати при вирощуванні однорідну трубку.

У результаті численних досліджень був знайдений оптимальний варіант: підкладка, на якій потрібно вирощувати нанотрубки, повинна бути пористою з високим ступенем однорідності пор, заповнених частками металевих каталізаторів. Якщо розміри часток і пор збігаються, діаметр трубок, що виростають, виявляється практично таким же. Якщо пори мають достатню глибину й поверхневу щільність їх досить висока, то трубки виростають строго перпендикулярно поверхні підкладки й виявляються у високому ступені однорідними. Таким чином, проблема зводиться до готування підкладки, поверхня якої була б пронизана численними глибокими, однорідними порами. На дні останніх повинен розташовуватися металевий каталізатор, службовець запалом на початковій стадії росту трубки. Каталізаторами звичайно працюють Fe, Co й Ni.

Перші дослідження показали, що нанотрубки мають чудові механічні властивості. Модуль пружності уздовж поздовжньої осі трубки становить 7000 ГПа, тоді як у легированої сталі й найбільш пружного металу іттрія – 200 і 520 ГПа відповідно [10]. Крім того, одношарові нанотрубки

здатні пружно подовжуватися на 16 %. Щоб наочно представити подібну властивість матеріалу в сталевій спиці довжиною 30 см, уявимо, що вона розтягується під навантаженням на 4,5 см, а після зняття навантаження повертається до вихідного розміру. Така властивість називається надпружністю. З надпружної нанотрубки можна зробити зонд для електричних вимірів: при перевищенні деякого зусилля він буде згинатися пружно, забезпечуючи тим самим гарний контакт із поверхнею.

Найбільш типова для багатошарових нанотрубок структура, коли трубки меншого розміру вкладені в більші. Експерименти зараз досягли такої добірності, що за допомогою спеціального маніпулятора можна витягнути внутрішні шари, залишивши зовнішні шари фіксованими (див. рис. 5.5) [3].

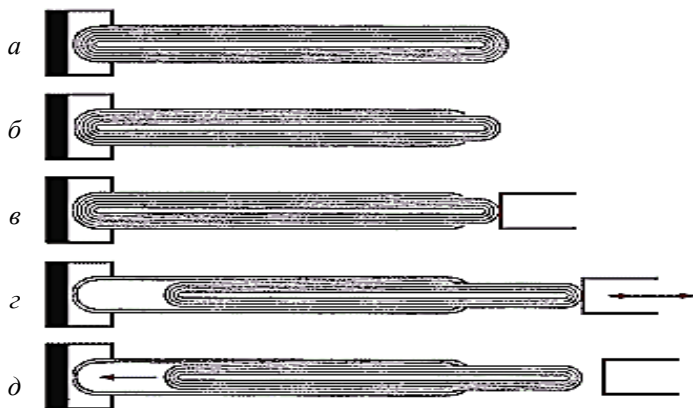


Рис. 5.5. Створення телескопічної нанотрубно́ї системи: *a* – вихідна нанотрубка; *б* – нанотрубка після видалення зовнішніх шарів на вершині; *в* – нанотрубка з маніпулятором; *г* – рух маніпулятора викликає оборотне переміщення внутрішніх шарів нанотрубки щодо зовнішніх; *д* – від’єднання маніпулятора від нанотрубки приводить до повернення внутрішніх шарів нанотрубки у вихідне положення

Нанотрубка подовжується подібно телескопічній антені або вудці, здобуваючи конічну зі сходами форму. Це робиться так (рис. 5.5, *a*): трубку зміцнюють із одного кінця й знімають із її кілька шарів поблизу вершини, щоб зробити кінчик, за який можна схопити.

Потім до загостреного кінця підводять маніпулятор, рухаючи яким можна подовжувати або укорочувати трубку за рахунок витягу-

вання внутрішніх шарів із зовнішньої оболонки. Якщо видалити маніпулятор, витягнута частина повертається під дією сил притягання Ван-дер-Ваальса, як пружина. Вимірюючи час повернення внутрішніх шарів після видалення маніпулятора, визначили сили статичного ($2,3 \times 10^{-14}$ Н/атом) і динамічного ($1,5 \times 10^{-14}$ Н/атом) тертя одного шару про інший. Із цього погляду багат шарова вуглецева нанотрубка є чудовим циліндричним підшипником. Якщо внутрішню частину залишити нерухомою, а зовнішню змусити обертатися, можна одержати майже ідеальний підшипник ковзання, де поверхня ковзання атомно-гладка, а сили взаємодії між поверхнями дуже слабкі (сили Ван-дер-Ваальса). При цьому статична сила тертя на одиниці площі виявляється всього лише $60 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-2}$, а динамічна $-45 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-2}$. Як відомо, при ковзанні коефіцієнт тертя є відношення сили тертя до сили нормального тиску. Якщо припустити, що остання становить 0,01 модуля зсуву, рівного для багат шарових трубок ~ 25 ГПа, то коефіцієнт тертя вийде 10^{-5} , що на два порядки менше, ніж у кращих пар тертя в макроскопічних твердих тілах. Отже, відкривається можливість створити мініатюрні нанопідшипники із малими силами тертя, необхідні для наносистемної техніки майбутнього (нанодрилей, наностанків тощо.).

Внаслідок малих розмірів нанотрубок тільки в 1996 р. удалося безпосередньо виміряти питомий електричний опір (ρ) чотирьох контактним методом [11]. Щоб оцінити експериментальну майстерність, дамо короткий опис методу. На поліровану поверхню оксиду кремнію у вакуумі наносилися золоті смужки. У проміжках між ними напиляли нанотрубки довжиною 2–3 мкм. Потім на одну з них, обрану для виміру, наносилися чотири вольфрамових провідники товщиною 80 нм, розташування яких показане на рис. 5.6.

Кожний з вольфрамових провідників мав контакт із однією із золотих смужок. Відстань між контактами на нанотрубці становила 0,3–1,0 мкм. Результати прямих вимірів показали, що ρ трубок змінюється у величезних межах – від 5×10^{-6} до 0,8 Ом·см; мінімальна величина ρ виявилася на порядок нижче, ніж у графіту. Такий розкид значень не повинен дивувати, оскільки трубки (і одношарові, і багат шарові) можуть мати як металеву, так і напівпровідникову провідність. З іншого боку, опір індивідуальних нанотрубок виявляється значно нижче, ніж доріжок, що підводять, і безпосередніх контактних переходів. Техніка експерименту вдосконалюється, і в 2001 р. удалося провести виміри на багат шарових трубках діаметром 8,6 нм [12], які

показали, що нанотрубки з мінімальним $\rho = 5 \times 10^{-6}$ Ом·см можуть пропускати дивовижну щільність струму $\rho \approx 1,8 \times 10^{10}$ А/см². При $T = 250$ °С такий струм зберігався протягом двох тижнів (334 год.) без якої-небудь деградації трубки за рахунок електроміграції. У досвідах використалися вольфрамові контакти, нанесені електронно-променевим способом, поперечний переріз яких було на два порядки більше, ніж у трубок.

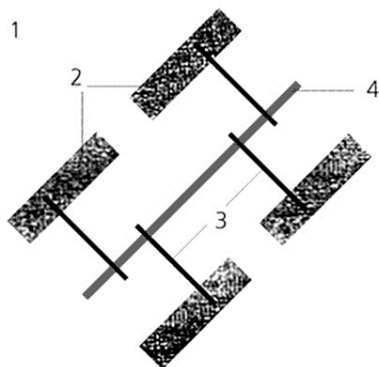


Рис. 5.6. Вимір електричного опору індивідуальної нанотрубки чотиризондовим методом: 1 – підкладка з оксиду кремнію; 2 – золоті контактні площадки; 3 – вольфрамові провідні доріжки; 4 – вуглецева нанотрубка

Варто нагадати, що провідники з чистих металів (Au, Ag, Cu) при пропусканні електричного струму щільністю вже 10^6 А/см² руйнуються через джоулеве нагрівання й електроміграцію атомів. Таким чином, нанотрубки, що проводять як провідники у наноелектроніці дозволяють підводити струми величезної щільності на три-чотири порядки більше, ніж звичайні провідники, – не нагріваючись при цьому.

У наукових дослідженнях й інженерній практиці дуже часто необхідні пучки вільних електронів. Електронів багато у будь-якому провіднику, але вийти за його границі їм заважає потенційний бар'єр на поверхні. Щоб витягти електрон із твердого тіла, потрібно зробити певну роботу – так називану роботу виходу. Необхідну енергію можна доставити, нагріваючи провідник, – так працюють термоемісійні катоди. Інший варіант – створити в поверхні заземленого провідника зовнішнє електричне поле, що дозволить електронам перебороти бар'єр.

Тоді виникає автоелектронна емісія; її величина (струм) буде функцією прикладеної напруги.

Як тільки нанотрубки з'явилися в достатній кількості, відразу стали проводитися інтенсивні дослідження їхньої електронної емісії. У цьому наші вчені досягли значного успіху [13]. Якщо трубки розташовані перпендикулярно підкладці, величина струму емісії перебуває у хорошій відповідності з відомим виразом Фаулера-Нордгейма $I = c \exp[-(k\phi^{3/2}/E)]$, у якому c і k – константи; ϕ – робота виходу електронів з металу; E – напруженість електричного поля в тих місцях, де здійснюється вихід електронів (у вершинах нанотрубок). Грубу оцінку E можна одержати [13], знаючи, що $E \sim U/r$, де U – напруга між катодом й анодом, r – радіус закруглення верхньої частини нанотрубки. Вважаючи, що $r \sim 10^{-6}$ см, при $U = 500$ °K одержуємо $E = 5 \times 10^8$ К/см. Цієї напруженості електричного поля цілком достатньо для витягування електронів при роботі виходу $\phi = 5$ еВ. Таким чином, автоемісія в цьому випадку забезпечується за рахунок конфігурації поверхні, з якої витягаються електрони, – щітки загострених тонких голок, що забезпечує досить високу напруженість електричного поля у вершин.

Досліди показали, що емісійні властивості нанотрубок залежать від легування, адсорбції газів із навколишнього середовища й інших факторів, що впливають на роботу виходу електронів. У цей час багато фірм узялися за створення електронних приладів із холодними катодами на основі нанотрубок. Цей клас приладів містить у собі електронні дисплеї, джерела рентгенівського випромінювання, люмінесцентні джерела світла тощо, які відрізняються від традиційних аналогів більш низькими напругами живлення, споживають меншу потужність, мають малі масу й поперечні розміри.

Холодний катод, використовуваний як генератор електронів, повинен мати високу стабільність струму, достатню яскравість джерела, малий розкид електронів по енергіях, хорошу поверхневу однорідність емісійних характеристик. Катоди на основі нанотрубок добре задовольняють цим вимогам, і незабаром такі прилади з'являться й у побуті, в інженерній практиці. Зокрема, з їхньою допомогою можна створити плоскі телевізійні екрани величезних розмірів.

Крім того слід згадати про незвичайні властивості вуглецю. Вуглець, особливий елемент, що становить основу безлічі природних і

синтетичних матеріалів, дивує нас і тим, що у формі нанотрубок він здобуває незвичайні магнітні властивості.

Добре відомо аномально високе значення діаманітної сприйнятливості графіту, коли зовнішнє магнітне поле спрямоване перпендикулярно графітовим площинам.

Сприйнятливість визначається за формулою Лармора-Ланжевена

$$\chi = -(Ne^{2/4}mc^2)R^2.$$

Тут c – швидкість світла, m і e – маса й заряд електрона, N – число Авогадро, R – радіус циркулюючого струму.

Для p -електронів графіту $R = 0,78$ нм, тобто площа, охоплювана круговим струмом, містить у собі 36 елементарних осередків графіту. Це приводить до величини $\chi \sim 10^{-4}$ СГСМ·моль $^{-1}$, що у 25 разів більше діаманітної сприйнятливості алмаза.

Як тільки були отримані вуглецеві нанотрубки, стало питання про роль циркуляції кругових струмів по окружності трубки в магнітних процесах. Розрахунки показали, що при орієнтації магнітного поля уздовж поздовжньої осі нанотрубки із середнім радіусом $r = 8$ нм діаманітна сприйнятливості може досягати значень $\sim 10^{-2}$ СГСМ·моль $^{-1}$, що на два порядки вище, ніж у графіті.

Зовсім різні магнітні властивості виявляються у скупченнях нанотрубок, сформованих у вигляді стовпчиків, поверхні яких начебто виткані з розрідженої нанотрубною павутиною з багатошарових нанотрубок [14] (див. рис. 5.7).

Багатошарові нанотрубки у вигляді щільної неупорядкованої плетінки перебувають на бічних поверхнях стовпчиків й у вигляді розрідженої нанотрубною павутини в просторі між ними. Подібна структура, нагадаємо, виходить при синтезі в плазмі електричного розряду.

Якщо помістити нанотрубні стовпчики в магнітне поле, перпендикулярне їхній поздовжній осі, магнітний потік захоплюється – у результаті того, що магнітне поле індукуює не загасаючі при гелієвих і дуже слабо загасаючі при кімнатних температурах струми. Це явище дуже схоже на те, що відбувається в багато пов'язаних надпровідній структурі. Був запропонований спеціальний експеримент, коли зразок, що представляє собою стовпчика з вуглецевих нанотрубок, витримували із захопленням магнітним потоком при 100 °С у протягом двох годин. Величина магнітного моменту після такої витримки зме-

ншувалася у два рази. Це означає, що циркулюючий по багато-пов'язаній структурі струм дуже повільно загасає, тобто провідність по нанотрубних каналах сильно відрізняється від тієї, котра характерна для звичайних металевих провідників.

Зовсім недавно був доведений квантовий характер провідності багат шарових нанотрубок діаметром 5–25 нм і довжиною до 10 мкм, обмірюваних при кімнатній температурі: провідність не залежить від довжини трубки та її діаметра й дорівнює кванту провідності $\sigma = 2e^2/h$.

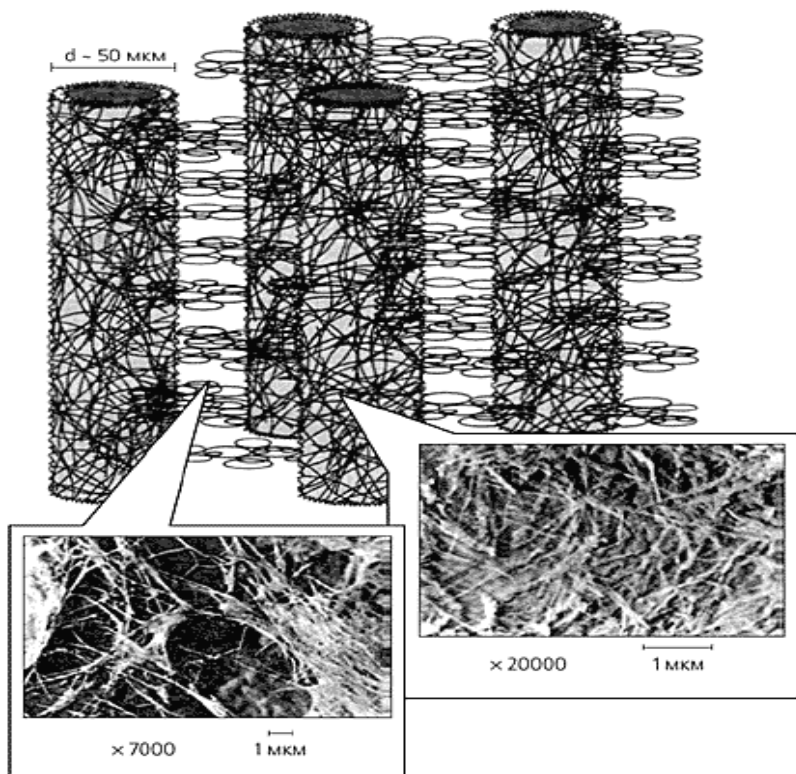


Рис. 5.7. Модель колончатої структури катодних депозитів

Вже при щільності електричного струму порядку 10^7 А/см^2 , який протікає через нанотрубку, що розсіює на ній потужність (внаслідок кінцевого квантового опору) становить $\sim 0,003 \text{ Вт}$. Якщо ця потужність розсіювалася б рівномірно по довжині нанотрубки, її температу-

ра досягла величини 20000 °К. Звідси випливає, що високотемпературний перенос електронів у багатошарових вуглецевих нанотрубках є балістичним, тобто електрони рухаються від одного кінця до іншого, не зустрічаючи перешкод (як артилерійський снаряд при стрілянині). Такий перенос заряду відбувається без виділення тепла. Виходить, що циркулюють струми, створені зовнішнім магнітним потоком, можуть досить довго існувати навіть при температурах вище кімнатних.

5.2. Наностінки з NiO

Оксид нікелю NiO володіє безліччю перспективних вживань у термоелектричних пристроях, газових сенсорах, електродах, електрохромних плівках, сонячних батареях і в каталізі. Як і скрізь, від наноструктурованого NiO очікують значного поліпшення характеристик. У даний час розроблені методики здобуття наночасток оксиду нікелю, нанодротів, трубок і стрижнів. В той же час, матеріали на основі двовимірних структур NiO також можуть бути цікаві.

Дослідники з Франції вперше синтезували наностінки NiO шляхом термічної обробки нікелевої плівки. Спочатку на пластинку із неіржавіючої сталі була напилена плівка металевого нікелю товщиною 1 мкм. Плівка складалася з часток розміром 20–50 нм. Далі зразки були відпалені при 400–700 °С протягом 4 год.

Скануюча електронна мікроскопія показала, що нікелеві наночастки перетворилися у наностінки NiO (рис. 5.8):

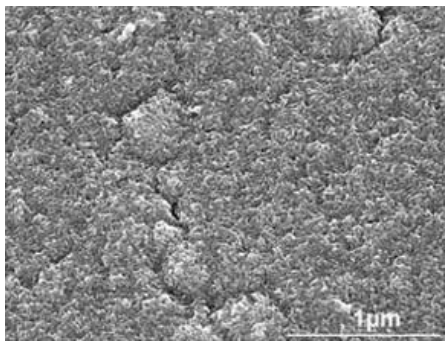


Рис. 5.8. Мікрофотографія нікелевих наночасток, що перетворилися у наностінки NiO

При температурі 400–650 °C утворюються дуже тонкі та невисокі стінки. При T більше 700 °C матеріал, що утворився, вже виглядає не як стінки, а є крупними пластинчастими частками. Оптимальні температури обробки знаходяться в інтервалі 500–650 °C. Тривалість відпалу також сильно впливає на структуру – чим довше проводиться термообробка, тим вище стають стінки.

Елементний аналіз рентгенівською дифракцією підтвердив, що утворений матеріал – оксид нікелю NiO. За даними електронної дифракції окремі стінки є монокристалами.

Механізм утворення стінок, на думку дослідників, заснований на поверхневій дифузії іонів Ni^{2+} в окисненій плівці. На користь такої моделі говорить і те, що при збільшенні тривалості відпалу висота стінок збільшується, а товщина залишається незмінною. Малі швидкості дифузії при низьких температурах забезпечують утворення великого числа зародкових наностінок, а при високих вигідним стає утворення малого числа товстих і крупних часток [18].

5.3. Наночастки, леговані рідкоземельними іонами, цікаві оптичні властивості

Наночастки, леговані лантанідами (лантаніди – сімейство з 15f-елементів, що складається з лантану і 14 йому подібних; розташовуються в окремому ряду внизу періодичної системи хімічних елементів; у лантанідів заповнюється предзовнішній 4f-підрівень), такими як гольмій і тулій, проявляють корисні оптичні властивості у цілому діапазоні застосувань, включаючи комп'ютерні дисплеї, лазери і процеси побудови біозображень.

Ми живемо у століття нано, де наука і технологія на нанорівні пропонують безліч несподіваних ускладнень фундаментальних досліджень, але створюючи при цьому безліч можливостей розвитку нових технологій. Один нанометр – це одна мільярдна частина метра – приблизно відповідає поперечному розміру окремої молекули або атома – і на цьому розмірному рівні частки поведуться абсолютно відмінно від того, що ми звикли спостерігати в матеріалах традиційних масивних розмірів.

Тривалентні іони лантанідів (рідкоземельні метали від церію до лютецію), захоплені матрицями інших матеріалів, привертають пиль-

ну увагу учених принаймні півстоліття. Останнім часом інтерес до таких матеріалів зростає у нанорозмірному діапазоні, оскільки захоплені іони (матеріали, леговані іонами рідкоземельних металів) проявляють унікальні оптичні і електричні властивості, в сильній мірі залежні від їх розмірів. В результаті, такі матеріали відкривають широкі можливості вживань в комп'ютерних дисплеях, лазерах, біомаркіровці, процесах побудови біозображень.

Однією з їх найцікавіших властивостей є можливість збудження атомів з переходом на вищий енергетичний рівень. Таке явище відбувається тоді, коли низько енергетичне випромінювання, наприклад, інфрачервоне або видиме конвертується у високо енергетичне випромінювання, наприклад, ультрафіолетове через багатократне поглинання або енергетичний трансфер. Збудження атомів із переходом на вищий енергетичний рівень спостерігали у іонів лантанідів і актинідів, але найбільш висока ефективність таких переходів відмічена у тривалентних іонних рідкоземельних металів, упродовження в матрицю основного матеріалу. Збудження атомів із переходом на вищий енергетичний рівень, властиве традиційним матеріалам, (кристали, скло, гелі), легованим тривалентними іонами рідкоземельних металів, до цього вже спостерігали і досліджували протягом деякого часу (рис. 5.9).

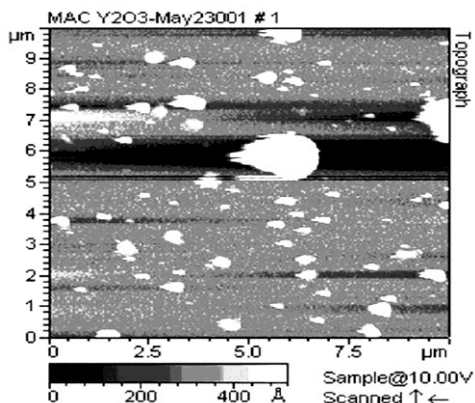


Рис. 5.9. Нанопорошки оксиду ітрію, легованого іонами гольмію. Зображення отримане за допомогою атомно-силового мікроскопа

Проте, наночастки, леговані рідкоземельними іонами, мають набагато більше переваг у порівнянні з масивними матеріалами. По-перше, вони можуть диспергувати у скло або в пластики для викорис-

тання їх як індикатори. Вони також можуть бути піддані поверхневій обробці для диспергування у водянистих і неводянистих середовищах для побудови біозображень. Далі, вірогідність випадкової емісії при оптичних транзакціях з іонів, легованих рідкоземельними металами в наночастках може бути істотне інше, ніж з їх масивних аналогів.

Вражаючі результати отримані дослідниками з Університету Оуквуд (Oakwood University), штат Алабама під керівництвом ад'юнкт-професора кафедри математики і програмування Дараяса Патела (Darayas Patel). Вони синтезували і досліджували багато видів наночасток, виготовлених з цілого спектру матеріалів. Наночастки були леговані різними лантанідами, а також мали всілякі форми і розміри. Як матриця для синтезу наночасток дослідники використовували оксид ітрію (Y_2O_3), оскільки ця речовина має низьку фононну енергію у порівнянні з оксидом алюмінію і двоокисом кремнію (рис. 5.10).

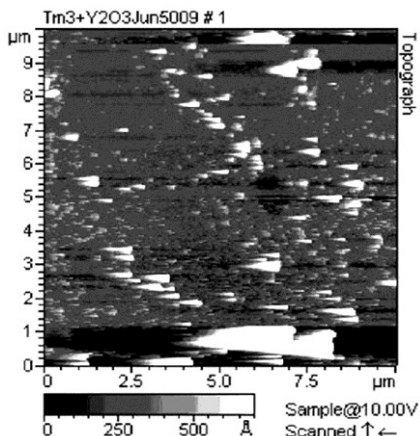


Рис. 5.10. Нанопорошок оксиду ітрію (Y_2O_3), легованого іонами тулію. Зображення отримане за допомогою атомно-силового мікроскопа

В ході експериментів група розробила декілька методів синтезу нанокристалів, включаючи вирощування в колоїдних розчинах, спільну преципітацію (осадження з розчину), хімічний випар, високотемпературний синтез. Для цілей експерименту найкращі результати по синтезу наночасток оксиду ітрію (Y_2O_3), легованого іонами гольмію і тулію були отримані методом спільної преципітації. Виготовлення наночасток

розміром менше 50 нм з'явилося найбільшою проблемою, оскільки частки такого малого розміру мають підвищені оптико-флуоресцентні властивості, які проте були досягнуті в лабораторних умовах.

Для поверхневої характеристики нанопорошків, легованих рідкоземельними іонами, використовували атомно-силовий мікроскоп. Топографічні зображення, отримані з його допомогою наведені на рис. 5.9 і 5.10, а на рис. 5.11 і 5.12 наведені комп'ютерні моделі гістограм розподілу за розмірами нанопорошків, відповідних рис. 5.9 і 5.10.

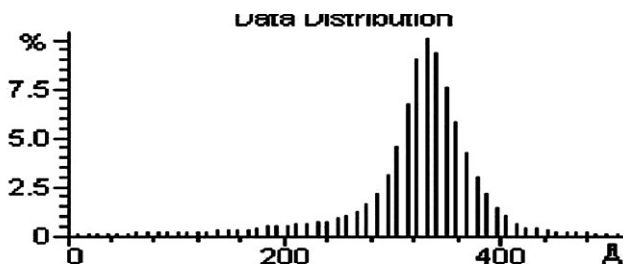


Рис. 5.11. Розподіл за розмірами часток нанопорошку $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (у ангстремах)

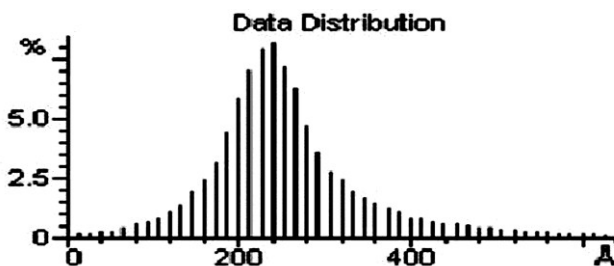


Рис. 5.12. Розподіл за розмірами часток нанопорошку $\text{Tm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (у ангстремах)

Виміри показали, що середній розмір часток нанопорошків при легуванні іонами гольмію складає 46,35 нм, а при легуванні іонами тулію – 42,91 нм.

Люмінесценція після спонтанного переходу атома на вищий енергетичний рівень залежить від розміру часток і структури кристала. Свого часу було показано, що емісійні спектри часток Y_2O_3 , що

містять іонні пари тулію та ітербію або ербію та ітербію, перекривають видимий діапазон – від синього до червоного. Такі частки можуть диспергувати в однорідному середовищі типу скла, пластмаси або деяких водних розчинів для формування біозображень, але як і раніше матимуть люмінесцентні властивості, що заважають коректному відображенню.

Дослідження нанопорошків проводилися при кімнатній температурі. Учені реєстрували їх поглинання та емісійні спектри люмінесцентного випромінювання після опромінення лазерним пучком на довжині хвилі 532 нм. На рис. 5.13 наведений люмінесцентний відгук, отриманий після дезбудження іона.

З метою використання нанопорошків у системах флуоресцентної манкіровки і системах біозображень, група проводить масове синтезування і дослідження різних наноматеріалів, легованих рідкоземельними іонами, у пошуках кандидатів з дуже високою енергією мимовільного випромінювання (люмінесценції).

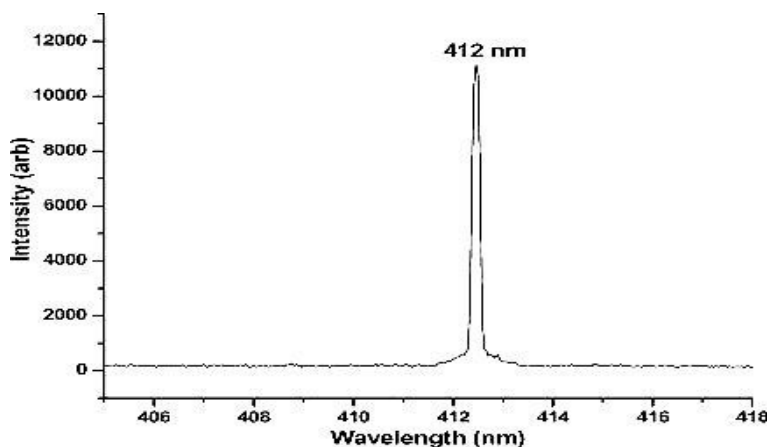


Рис. 5.13. Люмінесцентний сигнал $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ після переходу атома на вищий енергетичний рівень при лазерному збудженні на довжині хвилі 532 нм [19]

5.4. Горизонти нанотехнології і нанороботів

У біотехнології, медицині, інформатиці та інших галузях використання нанороботів обіцяє неймовірні прориви. Багато важких і навіть невиліковних захворювань, перед якими пасує сучасна медицина, перестануть бути небезпечною загрозою. Медичні нанороботи дістануться до уражених органів і злоякісних кліток, не вимагаючи хірургічного втручання і хіміотерапії.

Так, наприклад, британський футуролог Обрі де Грій переконаний, що завдяки нанотехнологіям стане можливим регулярно оновлювати клітини організму і, таким чином, фактично досягти безсмертя. Більше того, він переконаний, це зовсім не справа віддаленого майбутнього – першими безсмертними, на його думку, стануть люди, що народилися на початку ХХІ століття.

Інші учені в своїх прогнозах заходять ще далі та передбачають, що нанотехнології дозволять перебудовувати людський організм, у тому числі дадуть можливість управляти енергетичним балансом, поставляючи в організм калорії, без необхідності вживати в їжу продукти, що містять ці калорії. Завдяки нанотехнологіям стане можливим підвищити біологічну сумісність різних протезів і імплантатів з нервовими тканинами людини. Можливо, збудеться мрія письменників-фантастів жанру «кіберпанк», які описували нейроінтерфейси, дозволяючи людям майбутнього взаємодіяти з комп'ютерами безпосередньо через нервову систему.

Вже 2009 рік для нанотехнологій почався із сенсації. Американські учені з університету Джона Хопкінса оголосили про створення наноробота, здатного знищувати ракові клітини.

Мікроскопічний пристрій розміром з частинку пилу має в діаметрі менше однієї десятої міліметра, при цьому він здатний проникати в організм людини і переміщатися по ньому, орієнтуючись на біохімічні сигнали кліток.

Робот уміє відрізнити злоякісні клітини від здорових і видаляти їх з організму. Зовні наноробот схожий на краба – у нього є «тулуб» і три пари «клішень», якими він чіпляється за тканини і проводить всі необхідні маніпуляції. Втім, «клішні» розкриваються лише тоді, коли робот добирається до злоякісної клітини. По організму він подорожує у вигляді гладкої кульки (рис. 5.14).

Сам процес руху наноробота забезпечується завдяки магнітному імпульсу, оскільки його конструкція містить магнітні частинки нікелю, впливаючи на які за допомогою магнітів, можна задавати напрям руху зонда. Такі нанороботи дешеві при виробництві, нешкідливі для організму і легко управляються. Вони можуть стати відмінною альтернативою традиційним хірургічним інструментам. Але найбільшою їх перевагою є можливість проводити діагностику організму шляхом відбору клітинних проб без хірургічних розрізів.

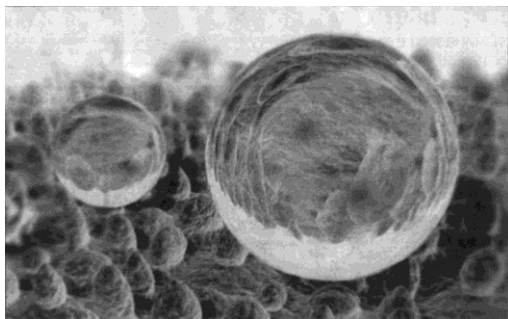


Рис. 5.14. Нанохірургія майбутнього

Нанороботи вже навчилися відрізняти ракові клітини від здорових і в найближчому майбутньому зможуть захистити пацієнтів від важких і небезпечних процедур опромінювання. Вони також позбавлять від необхідності хірургічного втручання і забезпечать правильну «дієту», здійснюючи доставку калорій в організм.

Людство вирішить найбільшу частину своїх проблем, навчившись управляти молекулами і атомами. Ще недавно для школярів залишалося таємницею існування молекул і атомів. Вони більше, ніж навчанням, цікавилися алкогольними напоями і протилежною статтю, прогулювали перші уроки фізики. Зараз все змінилося. Одна з областей фізики знаходиться на порозі відкриттів. Звичайно ж, йдеться про нанотехнології – області фундаментальної і прикладної науки і техніки, яка має справу з методами виробництва і застосування продуктів із заданою атомарною структурою, іншими словами – продуктів, створених шляхом програмованого маніпулювання окремими атомами і молекулами.

Коли в 2001 році американським ученим вперше вдалося створити функціональний пристрій на нанорівні, один з розробників сказав: «Раніше першокласники вчили, що в метрі 100 сантиметром, а в 1 сантиметрі – 10 міліметрів. Тепер вони учитимуть, що в одному міліметрі – $1 \cdot 10^6$ нанометрів».

Тим, хто сумнівається в цьому ствердженні, пропонуємо представити перший нанопристрій, яким є автомобіль шириною 4 нанометри (це лише трохи більше, ніж товщина ДНК) з чотирма колесами, створеними з 60 атомів вуглецю кожне. І цей автомобіль, по суті, був однією складною молекулою, їздить, використовуючи енергію хімічних зв'язків. Правда, для того, щоб зафіксувати його рух, буде потрібно могутній скануючий тунельний мікроскоп.

На перший погляд це абсолютно даремний винахід, проте кращі уми світової науки так не вважають. Наприклад, такий автомобіль може доставляти в потрібну точку організму необхідні ліки, нанозонди і т.п. Тому загальні світові інвестиції на розробки нанотехнологій щорічно перевищують \$ 15 млрд. Більш всього грошей на ці дослідження витрачають в США, Японії і Росії. Тільки в Росії об'єм продажів наноіндустрії досягне рівня РАО ЄС, тобто 1 трлн рублів на рік.

Останні розробки підтверджують, що створені за допомогою нанотехнологій пристрої мають набагато більш високу енергетичну ефективність – споживають украй мало енергії в процесі роботи. Крім того, сама їх споруда істотно полегшується тим, що сировиною для їх створіння, можуть використовуватися декілька найпростіших видів атомів вуглецю, водню, кремнію, азоту тощо.

Комп'ютерні технології завжди першими реагують на новітні досягнення науки і техніки. В суспільній свідомості ще не встигла укорінитися думка про нанотехнології, як про реальність, а не про чудо, але в індустрії електроніки вони вже давно прижилися і активно використовуються. Сучасні процесори вже створюються частинками з розмірами близько 65 нм. Експерти відзначають, що вже через декілька років може бути досягнутий фізична межа 11 нм.

Подальше зменшення наноелектроніки неможливе навіть теоретично. Після цього настане епоха «супернаночасток», створення квантових комп'ютерів і спінотроніки, де рушійною силою процесорів стануть найдрібніші частинки сучасній фізиці – кванти і спіни.

В НТУУ «КПІ» на факультетах, де базовими є загальна і прикладна фізика, студенти одержують основні знання в області фізико-

хімічної інформатики, локальних методів дослідження, керованого синтезу матеріалів з новими властивостями, включаючи нанотехнології. Студенти успішно захищають дипломи бакалаврів, спеціалістів і магістрів та їх із задоволенням приймають на роботу науково-дослідні інститути Національної академії наук України і зарубіжні фірми, що пов'язані з нанотехнологічним, біотехнологічним, наноелектронним і фармацевтичним виробництвом нових лікарських засобів і методів їх доставки до локальних точок в живих організмах.

Єдиною проблемою, що стоїть на шляху розвитку нанотехнологій сьогодні, є дуже малий масштаб збірки (рис. 5.15).

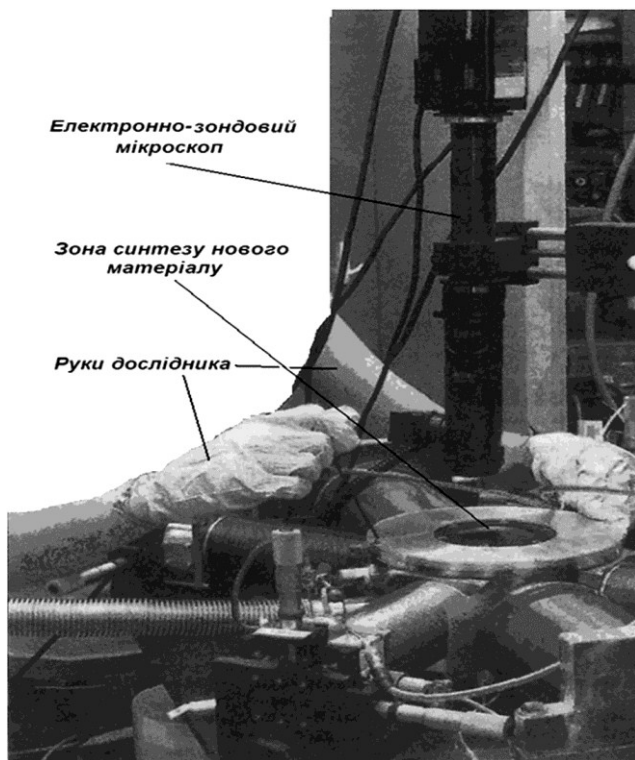


Рис. 5.15. Нановиробництво під керівництвом біонанотехнолога

Переміщення окремих молекул проводиться під електронним мікроскопом за допомогою зондів, керованих комп'ютером, який, у

свою чергу, управляється нанотехнологом. Процедура збірки нанопристроїв має обмежений діапазон і не автоматизована на нанорівні, тому учені вважають, що зсунути справу з мертвої точки допоможе керований механосинтез, перші кроки якого закладені у фізико-хімічній інформації.

У ході цієї, поки що багато в чому теоретичної, процедури молекули можна буде збирати з атомів за допомогою механічного наближення – скорочення відстані між атомами до тих пір, поки не вступлять в дію хімічні зв'язки. Це можливо лише за наявності маніпулятора, який здатний оперувати окремими атомами в радіусі від 1 до 100 нм. Управляти таким тонким пристроєм людина вже не зможе, для цього необхідний нанокомп'ютер.

І, швидше за все, він повинен бути вбудований безпосередньо в наноробота-складальника, який здійснюватиме збірку пристроїв. Американський інститут молекулярного виробництва оголосив конкурс на виготовлення першого такого пристрою з призовою фундацією \$ 250 тис. За найоптимістичнішими оцінками, стратегічний дуєт з нанокомп'ютера і наноманіпулятора має бути створений фахівцями з Партії регіонів після 2015 року.

Після цього розвиток нанотехнологій ніщо вже не зможе стримувати, адже перший маніпулятор зможе відтворити сам себе без участі людини. Далі ще простіше. Використовуючи властивості ДНК до розмноження, декілька бактерій зможуть за декілька годин довести свою кількість до декількох мільйонів, не вимагаючи нічого, окрім незначних об'ємів енергії і сировини, а комп'ютери наступного покоління будуть створені нанороботами, тобто вони зможуть самовідтворюватися.

Унікальні нанотехнології дозволять одержувати також матеріали з новими властивостями. Огляд наукових журналів свідчить про те, що нанотехнології скоро дозволять людству забути про іржу. Так, компанія Battelle, одна з найбільших партнерів міністерства енергетики США, оголосила про створення «розумного покриття», яке допоможе запобігати тому, що ржавить метали. Покриття розпізнає місця, в яких метал почав іржавіти, на найраніших стадіях, коли процес неможливо помітити неозброєним оком.

Інтелектуальним це покриття роблять нанотехнології. Співробітники компанії розробили наноматеріали, які взаємодіючи з корозією, – вступаючи в реакцію з іржею, – починають флуоресціювати. Дос-

ліди поки проводилися тільки з алюмінієм, проте розробники запевняють, що склад покриття в майбутньому може бути адаптований до будь-якого виду металу.

Актуальність винаходу ні у кого не викликає сумнівів. Тільки за оцінками міністерства оборони США, корозія устаткування, підконтрольного цьому відомству, щорічно обходиться в \$10 млрд. Якщо покриття, розроблене Battelle, отримає застосування і дозволить відновлювати конструкції ще до того, як корозія стане видимою неозброєним оком, економія буде колосальною.

Німецькі учені з інституту Фраунгофера розробили технологічну лінію, яка дозволить друкувати неорганічні електронні компоненти за тим же принципом, за яким працюють офісні принтери. За словами керівника проекту Міхаеля Янка, в основі технології лежить чорнило з наночастинок.

Сьогодні для виробництва мікросхем повсюдно використовується фотолітографія: на підготовлену поверхню проводиться осадження матеріалів, які потім піддаються дії світла через маску-шаблон, завдяки малюнку якої вдається засвітити лише необхідні ділянки схеми. При цьому велика частина матеріалів, що осідає, не використовується і потім віддаляється шляхом хімічного травлення. Враховуючи, в яких кількостях сучасна промисловість проводить електронні компоненти для комп'ютерної і побутової техніки, методика, яка дозволила б наносити матеріал тільки на ділянки, які формують малюнок схеми, могла б привести до багатомільярдної економії. Компоненти, проведені по новій нанотехнології, обійдуться удвічі дешевше за ті, які проводяться сьогодні за звичайною технологією з використанням кремнієвих матеріалів.

Енергетична криза примушує людство постійно шукати альтернативу вуглеводневим джерелам енергії – нафті і газу. Практично нескінченного відтворення будь-якої конструкції за наявності сировини і деякої кількості енергії – вельми невеликої, як запевняють учені, – робить нанотехнології універсальною технологією майбутнього. Коефіцієнт корисної дії отримання електроенергії з сонячного світла, наприклад, у разі застосування нанотехнологій, може досягати 90 % проти 20 % у вживаних сьогодні сонячних панелей. Це не тільки вирішує проблему енергозабезпечення самих нанороботів, але і відкриває широкі перспективи для вирішення енергетичних проблем людства.

Можливість створення конструкцій на нанорівні змінить машинобудівну індустрію, коли відпаде необхідність у проміжних машинах, які необхідні для створення інших вузлів машин. Їх замінять універсальні наноконструктори, здатні створити будь-який вузол, чи пристрій на рівні атомів і молекул.

Нанотехнології можуть забезпечити прорив в освоєнні космосу, зробивши можливим автоматичне будівництво і самозбірку орбітальних станцій і роботів для дослідження інших планет. Енергію нанороботи черпатимуть від сонця, а сировину для роботи братимуть у навколишньому середовищі.

Нанотехнології дозволять не тільки рятувати метали від іржі та створять надпродуктивні комп'ютери наступного покоління, вони також проведуть революцію в управлінні матерією, як свого часу, комп'ютери привели до маніпулювання інформацією.

5.5. Застосування наночасток для захисту від УФ сонячного випромінювання

Навіть після багаторазового застосування сонцезахисних кремів наночастки, що екранують ультрафіолетову (УФ) радіацію, не проходять углиб тканини, а локалізуються в приповерхніх шарах нашої шкіри й сприяють утворенню незначної кількості вільних радикалів.

Олексій Попов з Фінляндського університету Оулу опублікував на сайті [SPIE](#) результати своїх досліджень [20]. З тоншанням озонового шару, до якого приводить всі зростаюча промислова активність людства, з одного боку, і бажання населення планети проводити усе більше часу «на свіжому повітрі», з іншого боку, дуже важливою проблемою стає захист від радіації – причому на додаток до тієї, що вже природно дає наша шкіра. Це і є основні причини використання сонцезахисних кремів. Захисні властивості таких кремів засновані на поглинанні й розсіюванні падаючого сонячного випромінювання їх складовими (УФ фільтрами). Частина з них є деякими хімічними й фізичними сполуками, що добре поглинають оптичне випромінювання в УФ області спектру. До складу багатьох сонцезахисних кремів входять також наночастки мінеральних речовин, які мають високе поглинання й властивостями, що розсіюють.

Однак, тут існує безліч обмежень. Далеко не всі розміри часток однаково ефективні для захисту від УФ випромінювання. Високі вимоги до сонцезахисних кремів, які повинні й виглядати красиво й задовольняти відповідним характеристикам ослаблення сонячної радіації. Останнім часом, висунуто ряд серйозних сумнівів у безпеці наночасток, зокрема, має місце побоювання того, що такі частки можуть проходити не тільки через верхній грубий шар шкіри, але й проникати в клітки тканин. Утворення шкідливих вільних радикалів, що відбувається під впливом УФ радіації в присутності деяких наночасток, є не останнім у цьому ряді.

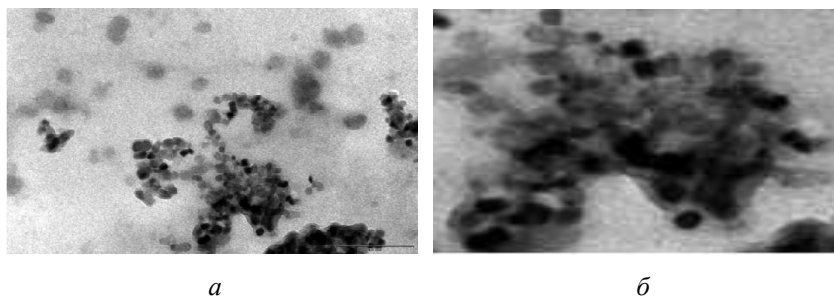


Рис. 5.16. Фото нанометрових часток діоксиду титану (Ti_2) розміром 25 нм (а) і 0,2 мкм (б) у розведеному кремні. (Просвітчастий електронний мікроскоп, розподіл шкали 0,2 мкм)

Із залученням добровольців були проведені дослідження, що імітували поведінку відпускників, що загоряють під сонцем. Після численного накладення сонцезахисних кремів, що містили наночастки діоксиду титану (Ti_2), через чотири дні після початку експерименту «stratum corneum» (грубий верхній шар шкіри) був послідовно вилучений за допомогою липкої стрічки. Аналізи цієї стрічки, що містила клітки шкіри, проводилися методом рентгенівської флуоресцентної спектроскопії й показали зміст наночасток діоксиду титану в кожному зі зразків і дозволили відновити картину розподілу цих наночасток по глибині. Було встановлено, що концентрація наночасток – приповерхня, не більше 1–3 мкм по глибині, що підтверджує результати досліджень інших авторів.

Вплив розміру часток на фільтрацію УФ випромінювання розглядалося на основі теорії розсіювання Мі. При цьому, передбачалося,

що наночастки діоксиду титану являють собою правильні діелектричні сфери. У розрахунках переміщення фотонів усередині шаруючи шкірного покриття використали метод Монте-Карло. Результати показали, що для більше коротких довжин хвиль падаючого випромінювання найбільше ослаблення радіації дають частки меншого розміру, наприклад, при довжині хвилі 400 нм найбільше ослаблення дають частки діаметром 122 нм, у той час як зі зменшенням довжини хвилі до 310 нм, найбільша ефективність ослаблення випромінювання отримана при характерному розмірі наночастинок 62 нм. Такий розкид пояснюється різними механізмами ослаблення сонячного випромінювання. Більше короткохвильове випромінювання, в основному, поглинається наночастками, у той час як для більше довгохвильового випромінювання працюють механізми і поглинання й відбиття.

Група вчених Університету Оулу досліджувала також й утворення вільних радикалів на скляних підкладках і на зразках свинячої шкіри *in vitro* у присутності наночастинок діоксиду титану з мінералу анатаз (одна із трьох природних поліморфних модифікацій діоксиду титану), у складі крему. В експериментах використали частки діаметром 25 й 400 нм. Для реєстрації вільних радикалів, що утворюються, учені використали методи електронної парамагнітно-резонансної спектроскопії. Частки меншого розміру були більше фотоактивні, чим більші частки. Це було гарно помітно на експериментах із плацебо (сонцезахисний крем без УФ фільтрів, нанесений на скляні підкладки). Теорія Мі пояснює різницю у поглинанні, виходячи з розмірів частинок, а як наслідок цього, виявлені й розходження у кількості вільних радикалів, що утворилися. Однак, у тому випадку, коли частки нанесені на свинячу шкіру, особливої різниці в ослабленні випромінювання не виявлено. Це й пояснюється участю свинячої шкіри в процесі утворення вільних радикалів, у порівнянні з якими наночастки перестають відігравати істотну роль (у використаних концентраціях сонцезахисного крему – 2 мг/см²).

Дослідження, фокусуючись на взаємодії наночастинок зі шкірою, дозволили встановити наступне. Мінеральна сполука сонцезахисних кремів, принаймні, у цей час не являє собою небезпеки. Навіть багаторазове використання, при якому наночастки залишаються локалізованими поблизу поверхні шкіри, та їхньої можливості сприяти утворенню вільних радикалів не виходять за межі тієї кількості, що було отримано на експериментах зі свинячою шкірою *in vitro*. Проте, мож-

на допустити, що останній ефект може виявитися більше сильним *in vivo*: застосовність даних результатів до людської шкіри повинна бути теж підтверджена.

5.6. Нанотермометрія

Цікавою темою для дослідження є точний вимір температури з високою роздільною здатністю. Досягнення в області сучасних нано- і біотехнологій вимагають використання точної термометрії аж до нанорозмірного режиму, де неможливо здійснювати виміри за допомогою традиційних методів. Розробка нанорозмірного термометра це проблема, пов'язана не лише з розміром, але також і з потребою в матеріалах з новими фізичними властивостями, оскільки всі фізико-хімічні та термодинамічні властивості корінним чином міняються при використанні настільки дрібного масштабу.

У даній роботі наводиться огляд сучасних технічних розробок в області наномасштабної термометрії та дається опис їх переваг і застосувань. Особлива увага звертається на новий напрям у термометрії – просування в області створення теплових датчиків з використанням молекулярних і біологічних часток, а також нанорозмірних надструктур.

З моменту першої спроби розробки термометра з числовою шкалою, зробленою Галілео Галілеєм в 1593, точний вимір температури завжди був перспективною областю дослідження. Розроблено багато технологій заснованих на термочутливих матеріалах: теплова реакція, розширення/скорочення об'єму, а також термооптичні і електронні властивості. Останні досягнення в області створення нанорозмірних приладів, наприклад, флюїдних каналів, інтегральних схем, а також електронних і біологічних приладів, вимагають наявності точніших термометрів з вищою роздільністю ніж ті, які були раніше, для того, щоб досліджувати теплообмін і теплові реакції. Розробка нанорозмірних термометрів це питання не лише роздільності, але також і маніпуляцій з новими фізичними властивостями матеріалів.

У цілому, зміни в області фізико-хімічних властивостей матеріалів наводять до створення корінних відмінностей між макро- і нанорежимами. Слід також враховувати і несподіваний теплообмін, і динаміку теплової енергії в рамках замкнутих нанорозмірних вимірів. У

просторово обмежених областях рідких і твердих матеріалів розробка нанорозмірних теплових датчиків могла б задовольняти і вимозі точності, та вимозі роздільності. Такі технології точного локального виміру температури датчиками необхідні у багатьох областях. Наприклад, реєстрація параметрів термодинамічного потоку з високою роздільністю необхідна у нанолітографічних моделях інтегральних схем для підвищення стабільності, при діагностиці і лікуванні пошкоджених або таких, що мають захворювання кровоносних судин і спинного мозку необхідне здобуття відображення температури з високою точністю і високою роздільністю. Вимоги до просторової роздільної здатності температурних профільних відображень при використанні в електронних і біологічних приладах (особливо в нанофлюїдиці) також стають усе більш строгими. Виміри локальної температури в окремій клітці в об'ємах менше 10^{-18} л стають переднім фронтом сучасних технологій. Розробка термометрів, які можуть експлуатуватися при просторових обмеженнях експлуатаційного середовища повинна здійснюватися із використанням нанорозмірних чутливих модулів з високою точністю, які потенційно можуть бути використані для біологічних цілей за рахунок своєї біологічної сумісності. У цій короткій статті ми торкаємось сучасних розробок різних нанорозмірних термометрів, і описуємо їх переваги і вживання. Зокрема, розробка теплових датчиків з використанням молекулярних і біологічних часток, а також нанорозмірних надструктур, виділяється як новий підхід до розвитку термометрії.

5.6.1. Нанолітографічна термометрія

Одним з поширених способів для ведення спостережень за локальною температурою є використання термоелектричного детектора, створеного літографічно або методом послідовного осадження. Такі методи виготовлення застосовні для нанорозмірних датчиків температури і термопар на основі напівпровідникових або металевих матеріалів. Для того, щоб нанести один метал на наносмужки, зроблені з іншого металу, для створення нанорозмірного біметалічного датчика, використовується технологія вакуумного напилення. Параметричний відгук, наприклад, нанорозмірного з'єднання платини і вольфраму Pt/W (з домішками галію Ga в обох металах) дає температурний коефіцієнт 5,4 мВ/С, що в 130 разів більше, ніж в звичайних термопарах.

Літографія робить можливим з'єднання двох нанодротяних електродів типів *p*- і *n*- на підложки для того, щоб створювати нанорозмірні термопари, сполучені паралельно. Атомносілова мікроскопія може створювати відображення термічного реагування підкладок за допомогою провідного полімеру або скануючої голівки з вуглецевою нанотрубкою (CNT). Для підвищення просторового розділення температурних вимірів також використовується нанорозмірний капілярний ефект.

У всіх перерахованих термометрах, просторова роздільна здатність, як правило, визначається геометричним розміром термопари. Крім того, в нанорозмірному капілярі, наприклад, прилад вимірює температуру швидше в місці зв'язку між модулем датчика капіляра і областю виявлення, ніж в самій рідині. Це може бути потенційним недоліком із-за складності механізму передачі тепла усередині капіляра, перешкод з боку вживаних електричного або електромагнітного полів і порушення параметрів потоку динамічної системи.

5.6.2. Термометрія на основі наноматеріалів

Потреба в термометричній технології досягла тієї точки, коли вживання традиційних мікророзмірних матеріалів вже недостатньо. Недоліки традиційних технологій є, здебільше, наслідком внутрішніх властивостей матеріалів, з яких виготовлений термометр, таких як, неправильна форма, розподіл по розмірах і шорсткість поверхні, які можуть привести до низького розділення і співвідношення сигнал/шум (S/N). За останнє десятиліття досягнення синтезу наноматеріалів спричинили створення нових розробок в області нанорозмірної термометрії. Типовим прикладом є використання вуглецевих нанотрубок (CNT). Тонка плівка (7 нм) CNT утворює відносно простий термометр з діапазоном виміру 100–327 °C у вакуумі. Температура довкілля нанотрубки точно відповідає збудженню поля і струму емісії даного прикладеного електронного поля. Наноструктурні плівки зі сульфіду свинцю PBS також є засобом створення безконтактних термометрів завдяки широкому діапазону виміру 200–1200 °C, що піддається. Гао і ін. повідомляють про нанорозмірний термометр, який аналогічний формою традиційному ртутному термометру, але в мільярд разів менше його. Він складається з наповнених галієм Ga нанотрубок з вуглецю/оксиду марганцю, в яких Ga служить індикатором

температури за рахунок розширення і скорочення усередині нанотрубки в діапазоні 30–2205 °С (рис. 5.17).

Такі термометри з вуглецевими нанотрубками або нанотрубками з окислу марганцю володіють великим потенціалом для використання у середовищах з надвисокими температурами завдяки своїм чудовим тепловим якостям. Проте, одним з істотних недоліків тут є той факт, що для такого нанотермометра потрібна камера високого вакууму, наприклад, трансмісійний електронний мікроскоп (ТЕМ), для прочитання і попередньої ідентифікації та калібрування, незважаючи навіть на те, що вимір температури можна виробляти у повітрі. Лише розробка іншого методу перетворення сигналу може дати можливість здолати дану проблему.

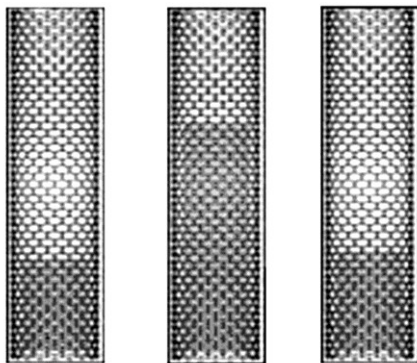


Рис. 5.17. Вуглецевий нанотермометр, наповнений Ga, що показує розширення Ga усередині CNT при температурах: а – 58 °С, б – 490 °С, в – 45 °С

5.6.3. Термометрія з флуоресцентними матеріалами

Окрім електронного і мікроскопічного аналізу температури, розроблялися також методи оптичного виявлення. Такі технології ґрунтуються на інтенсивності та зміні положення піків люмінесцентних кристалічних матеріалів. Швидкість безвипромінювального енергетичного переходу і тривалість збудженого стану відповідають температурі. Наприклад, зрушення фази і розпад впродовж терміну існування люмінофорних рубінів ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$); $\text{Cr}^{3+}:\text{YAG}$; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy ; і $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Nd знаходиться в лінійній залежності від температури. Це

може бути потужним інструментом при вимірі температури, і може використовуватися в безконтактних термометрах із застосуванням оптоволоконного датчика. Такий датчик складається з джерела світла для збудження кристала і люмінесцентного детектора часу інтенсивної фази і фази згасання для виміру температури. Окрім кристалів люмінофорів, також використовувався флуоресцентний фарбник, наприклад, родамін В у мікрофлюїдному каналі. Термічна характеристика може відстежуватися за допомогою мікроскопії або спектрофотометрії з діапазоном 0,03–3,5 °С. Окрім цього біхромофорні флуорофори дають істотні переваги, оскільки забезпечують внутрішнє співвідношення для виявлення флюорометричної температури. Флуоресцентний фарбник або гранули полімеру, сполучені з фарбником, можуть бути використані для виміру температури однієї живої клітини для діагностики раку. Проте, флуоресцентні органічні фарбники обезбарвлюються дуже швидко, як правило, протягом 30 хвилин, так що вони непридатні для довготривалого моніторингу.

Нові нанорозмірні матеріали, такі як квантові точки (QDs), є кандидатами на використання у нанорозмірних термометрах. Синтезовані та модифіковані квантові точки характеризуються високим квантовим виходом, довгим терміном існування до фотознебарвлення і прийнятною біологічною сумісністю після відповідної поверхневої модифікації. Більш того, вони можуть легко з'єднуватися з протеїном і ДНК для виявлення і вимірювання параметрів. Наночастки можуть самі по собі функціонувати як термометр в обмеженому діапазоні температур. Наприклад, CdTe і ZnS:Mn²⁺. Наночастки дають обернену лінійну температурну характеристику в рамках фізіологічного температурного діапазону.

5.6.4. Молекулярна термометрія/термометрія біоматеріалів

Новим захоплюючим підходом до виміру температури є використання температурозалежних молекул або біологічних часток. Такі технології ґрунтуються на термотрансформуємому відгуку, який дає в результаті високу роздільну здатність і збільшену біологічну сумісність завдяки зменшеному розміру часток і безпосередньої застосовності при біомедико/клінічному виявленні та здобутті зображення.

Нанорозмірні датчики з молекулярних або біологічних часток були спроектовані та сконструйовані для моніторингу геометричної зміни. Наприклад, зміна двониткової структури ДНК від В- до Z-DNA говорить про потенціальні можливості використання як молекулярного нанотермометру. Відмінності в електронних властивостях двох структур і процесах перенесення заряду з флуоресцентних зондів дають істотні зміни емісії. Рівновага між конформаціями Z- і В- може контролюватися за допомогою температури. Нарберхаус і співробітники повідомляють, що деякі інформаційні РНК (*mRNAs*) міняють свої конформації під впливом температури. Спеціальні ділянки РНК селективно розпізнають зміну температури, наприклад, в нетранслюємій області *mRNA*. Зміна температури спричиняє за собою зміну РНК. Конформаційна зміна температурно-чутливій РНК може відстежуватися за допомогою ультрафіолетової та ядерної магнітної резонансної спектроскопії.

5.6.5. Термометрія нанорозмірних надструктур

Молекулярні пружинні складки і надструктури можуть бути особливо добре пристосовані для термометрії при біологічних вживаннях. Вони значно менші, ніж клітки і канали в нанофлюїдних приладах, і дозволяють отримати неймовірну роздільну здатність. Складки наночасток можуть бути розумно запрограмовані на виконання температурного виявлення шляхом зміни поверхні. Різні функціональні групи на поверхні наночасток можуть з'єднуватися з іншими полімерами або відповідними біоматеріалами, використовуючи добре розвинену хімію з'єднання.

Котів з колегами розробили оборотний нанотермометр, що включає динамічну надструктуру двох типів наночасток, сполучених полімерними спейсерами, які діють як молекулярні пружини у водній фазі (рис. 5.18). Механізм дії нанотермометра можна пояснити контрольованою взаємодією між парами екситон-плазмон у цьому гібриді, що відбувається услід за зміною конформації поліетиленгліколю (PEG) в температурному діапазоні 20–60 °C. Параметри температури були визначені по змінах інтенсивності флуоресценції надструктури, і продемонстрованій залежності оберненої інтенсивності від температури у водному середовищі.

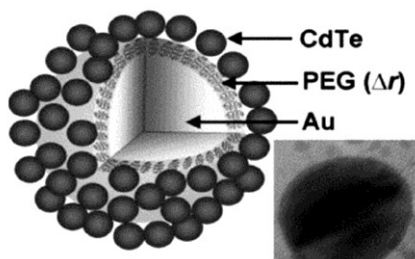


Рис. 5.18. Динамічний нанотермометр на основі надструктур наночастинок (схематичне зображення надструктури і електронномікроскопічні зображення)

Найважливіше і таке, що володіє великим потенціалом вживання нанотермометрів з наночастками золота є використання в області гіпертермічної дії на ракові клітки. Ель-Сайед і ін. вдосконалили дану технологію за рахунок додавання в наночастки із золотом лігандів, націлених на ракові клітки, і локалізованого нагріву за допомогою випромінювання лазера, що працює в імпульсному режимі. Управління локальними температурами має вирішальне значення для селективного руйнування цільових ракових кліток при використанні мінімальної потужності енергії фотона і мінімальному руйнуванню неракових кліток. Моделі теплопереносу розглядають 70–80 °С як порогову температуру для руйнування живих клітин. Нанорозмірні термометри з наночастинок золота можуть ефективно визначати локалізовані температури усередині або довкола цільової ракової клітки.

Таким чином, представлені різні підходи до створення нанорозмірних термометрів. Використані стратегії можуть сприяти більш поглибленому розумінню мікро-, нанорозмірного перенесення тепла у все складніших і щільно складених мікроланцюгах, а також здобуттю відображень кривих температур з високою роздільною здатністю при клінічних вживаннях. Більш того, за допомогою молекулярних і біологічних змін з використанням антитіл або ДНК стане можливим створення багатофункціональних нанотермометрів, використовуваних, наприклад, при цільовій дії на ракові пухлини, томографії та доставці лікарських препаратів.

Дж. Лі і Н. Котів, Факультет хімічних технологій, матеріалознавства, технології матеріалів, і біоінженерії, Університет шт. Мічіган, США.

5.6.6. Нові нанотермометри

Учені з Франції знайшли спосіб вимірювати температуру в наномасштабі. Вони запропонували спосіб створення нанотермометрів шляхом модифікації стандартної схеми скануючого атомно-силового мікроскопа. Створені пристрої поєднують високу роздільну здатність з чутливістю до щонайменших коливань температури.

Скануюча тунельна мікроскопія (СТМ) – один з найсучасніших способів отримати зображення надзвичайно маленьких об'єктів.

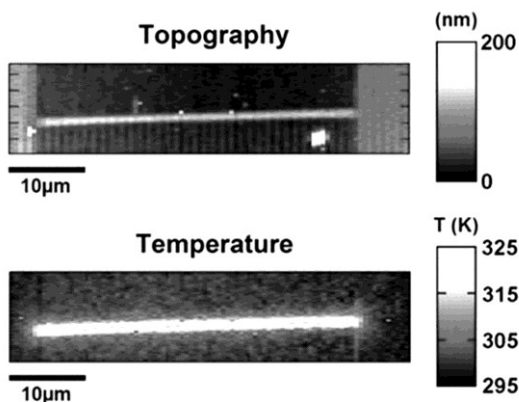


Рис. 5.19. Зображення – топографія; нижнє – отримано за допомогою нового пристрою

Принцип дії скануючого тунельного мікроскопа заснований на тунельному ефекті. Згідно законам квантової механіки, існує ненульова вірогідність тунелювання електрона через потенційний бар'єр при досить малому розмірі цього бар'єру. При цьому вірогідність тунелювання експоненціально убуває при збільшенні ширини потенційного бар'єру. Перекладаючи це мовою практики, при досить маленькому зазорі між двома провідниками, між ними проходить електричний струм навіть за відсутності фізичного контакту; при цьому струм експоненціально убаватиме при збільшенні відстані між провідниками.

У спрощеному вигляді скануючий тунельний мікроскоп є плоским зразком і тонкою голкою, між якими прикладена різниця потенці-

алів. Голка (зонд) рухається уздовж поверхні зразка, а величина струму фіксується за допомогою системи зворотного зв'язку. Таким чином, голка описує рельєф поверхні із заданим розділенням (розділення картинки, вочевидь, залежить від частоти вимірів). Скануючий тунельний мікроскоп – родоначальник цілого спектру вимірювальних приладів для дослідження різних властивостей поверхні.

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ), про який йде мова в роботі французьких учених, – один з варіантів розвитку ідеї скануючої тунельної мікроскопії. Зонд в цьому мікроскопі так само рухається уздовж поверхні зразка, але при цьому як основна характеристика використовується не тунельний струм, а сила взаємодії молекул зонда з молекулами зразка (сили Ван-дер-Ваальса, величина яких також експоненціально залежить від відстані). У відмінності від СТМ, АСМ не вимагає, аби зразок і зонд були провідними. Крім того, спеціальні варіанти зондів дозволяють досліджувати не лише рельєф і молекулярні сили, але також електричні і магнітні властивості речовини.

Робота французьких учених показує, що до списку доступних для дослідження за допомогою АСМ властивостей поверхні можна додати і температуру. Їх ідея заснована на властивості флуоресценції деяких речовин. При нагріванні флуоресцентного матеріалу, інтенсивність його випромінювання зменшується. При досить високій температурі воно може бути повністю пригнічене.

Аби виміряти за допомогою атомного силового мікроскопа локальну температуру, фахівці помістили на кінці вістря (зонда АСМ) маленьку частку флуоресціюючої речовини. В результаті при скануванні поверхні зразка вони дістали можливість оцінити спектр випромінювання частки, а значить і температуру, в кожній з точок. У своїй роботі учені спеціально використовували прості форми зразків, аби підтвердити експериментальні результати комп'ютерним моделюванням температурного поля. Як і очікувалося, результати моделювання збіглися з фактичними вимірами.

За допомогою створеного приладу можна контролювати температуру як макро-, так і нанопристроїв. Особливе значення дана технологія має завдяки можливості вивчення переходу тепла між нанопристроями [21].

5.7. Нанорешето: випадкове відкриття

Відкриття ефекту самозборки нанорешета із відносно крупними, але при цьому високостабільними і геометрично «правильними» порами дозволить, зокрема, створити медичні імплантанти принципово нових типів, фарби і «розумні» мастила.

У Каліфорнійському університеті студентом Грегом Пейвіном (Greg Pawin) випадково був відкритий новий процес виробництва складних наноструктурних шаблонів за допомогою технології самозборки. Він наніс хімічну сполуку антраквінон (anthraquinone – $C_{14}H_8O_2$) на мідну підкладку, на якій при охолодженні до температури рідкого азоту почався процес утворення з молекул **двовимірної наноструктури, що нагадує соти для меду**. Антраквінон – широко поширене серед хіміків з'єднання, з його допомогою розщеплюється целюлоза в деревному складі в паперобробній промисловості. Раніше для здобуття такого шаблону необхідно було користуватися нанолітографією – дорогим і досить складним в порівнянні з самозборкою процесом. Тепер же з'явився альтернативний метод виробництва.

Самозборка наноматеріалів вже сьогодні розглядається як найбільш перспективний метод їх промислового виробництва, оскільки дозволяє отримувати однотипні матеріали із стабільними характеристиками у великих об'ємах без безпосереднього контролю за процесом збірки. Наявність регулярних структур у природі нас завжди дивує. Починаючи від бджолиних сот і закінчуючи кристалічними формами сніжинок природа багата на форми впорядкованих шаблонів. Те ж саме сталося у випадку з молекулами антраквінона. Правда, до цих пір залишається загадкою механізм самозборки – ми не знаємо, чи має він фізичну природу або хімічну. Спочатку молекули антраквінона формують на мідній поверхні ланцюги, що згортаються в гексагональну структуру, що нагадує бджолині соти. Кожен шестикутник (гексагон) складається приблизно з 200 атомів. Молекулярні соти відрізняються високою стабільністю розмірів окремих вічок унаслідок балансу сил відштовхування і тяжіння між молекулами та мідною підкладкою. Раніше вчені вважали, що пористі системи настільки великого розміру створити не можна, хоча і знали, що молекули антраквінона можуть формувати різні наноструктури. За

допомогою скануючої тунельної мікроскопії отримано високо деталізовані картини молекулярних поверхонь.

Як говорять дослідники, новий наноматеріал може використовуватися в медичних імплантатах як універсальна мембрана, оскільки він пропускає через пори воду і повітря.

Продовження досліджень у цій області дозволить знайти інші конфігурації структур з молекул антраквінона, відмінні від гексагональної стільникової. Упевненість в успіху ґрунтується, зокрема, на тому, що вже удалося навчитися управляти розміром вічок, збільшуючи або зменшуючи температуру, при якій вони формуються.

У підмосковній Дубні був закладений завод нанопродукції «Бета» – проект компанії *«Трепкор технолоджі»*, у фінансуванні якого бере участь держкорпорація «Роснано». Це другий подібний завод в Росії; перший – *«Альфа Трепкор технолоджі»*, – працює там же, в Дубні, він став успішною використовувати нову нанотехнологію. Через два роки завод «Бета» почне випуск півтора мільйонів мембранних нанофільтрів у рік і півтори тисячі апаратів для плазмаферезу крові «Гемофенікс».

Стало також відомо, що творцям технології та устаткування для плазмаферезу за допомогою мембранних нанофільтрів присуджені премії Уряду Російської Федерації 2008 р. в області науки і техніки. Троє з дев'яти лауреатів живуть і працюють в Дубне. Це Павло Апель, заступник начальника Центру прикладної фізики ЛЯР ОІЯД (ЛЯР – Лабораторія ядерних реакцій ім. Г.Н. Флєрова Об'єднаного інституту ядерних досліджень), доктор хімічних наук; професор Юрій Денісов, радник дирекції ОІЯД, доктор технічних наук; Дмитро Щегольов, заступник генерального директора ЗАТ «Трепкор технолоджі». Саме тут з ідеї здобуття трекових мембран на прискорювачах починалася довга дорога до випуску апаратів для плазмаферезу в промислових масштабах. Саму ж унікальну технологію трекових мембран – нанорешета, крізь яке просіюють кров при плазмаферезі, – розробили в ЛЯР ОІЯД ще в 70-ті роки минулого століття.

Плазмаферез – видалення з організму частини плазми крові з шкідливими речовинами, що містяться в ній. В основі методу мембранного плазмаферезу лежить розділення крові на фракції за допомогою плазмofільтра. Плазмofільтр – це одноразовий стерильний пристрій, що складається з безлічі пористих трекових мембран. Пори мембрани фільтрують кров, відділяючи плазму від останніх компонентів крові. Таким чином, під час проходження крові через плазмо-

фільтр плазма, що містить шкідливі і баластні речовини, з крові віддаляється, а інші елементи крові повертаються у вену разом із спеціальним плазмозамінним розчином. Плазмаферез широко використовується в клінічній практиці. Він рекомендований при лікуванні більше 200 захворювань. Як ефективний метод детоксикації, плазмаферез широко використовується в кардіології, токсикології, дерматології, косметології, при лікуванні інфекційних хвороб, хвороб внутрішніх органів і органів дихання.

Ті, хто не забув шкільну фізику, знають, що трек – це слід елементарної частки. Але не треба думати, що трекові мембрани виходять в той самий момент, коли пучок важких іонів, вироблюваних прискорювачем, стикається з полімерною плівкою. Так, частки залишають в ній треки або, як інакше говорять фізики, канали радіаційного пошкодження. Але ці канали не крізні. Тобто треки – це ще не пори. Річ в тім, що іон, потрапляючи у товщу полімеру, на своїй дорозі рве його молекули на шматочки. Деякі шматочки виявляються газоподібними. Випаровуючись, вони утворюють не зв'язані один з одним нанопорожнечі у вигляді окремих маленьких печерок по ходу іона. Треба ще врахувати, що в будь-якому полімері унаслідок неідеального укладання його макромолекул спочатку є нанопорожнечі; їх кількість як властивість кожного полімеру характеризується поняттям «Вільний об'єм». Треки іонів істотно збільшують вільний об'єм полімеру. Аби прибрати шматочки розірваних молекул і об'єднати нанопорожнечі, формуючи з них крізні пори заданого розміру, необхідно після опромінення плівки провести хімічне травлення.

Окрім вільного об'єму, є ще декілька чинників, які обумовлюють те, що вибіркове хімічне травлення трека цілеспрямовано використовується в технології. Проте чинник вільного об'єму все ж є визначальним. Зазвичай для трекової мембрани вибирають можливо щільніший полімер, аби пори, що виходять, сильніше відрізнялися від структури основної речовини: чим сильніше трек відрізняється від складу матеріалу, тим краще якість мембрани.

Технологічно все виглядає так. Рулон плівки, автоматично переміщуючись з одного валу на іншій, у спеціальній камері (рис. 5.20) опромінюється іонами, що поступають від прискорювача.

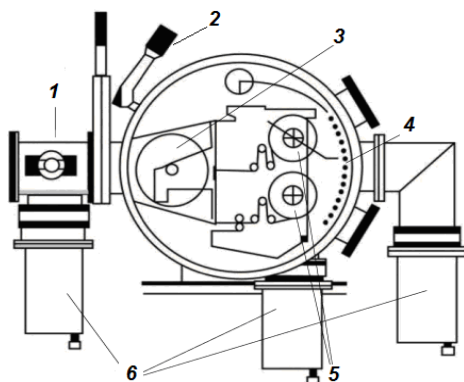


Рис. 5.20. Камера перемотки плівки, де відбувається іонне бомбардування:

1 – іонний термінал – пристрій лінії транспортування іонів, що йдуть в камеру опромінення; 2 – шибер для управління надходження іонів у камеру; 3 – камера опромінення плівки; 4 – криозмійовик продуктивністю 50000 л/год – частка системи відкачування газів, що утворюються при перемотці плівки; 5 – падаючий і приймаючий барабани перемотки плівки; 6 – високо вакуумні турбонасоси

Тут задається щільність пір на квадратному сантиметрі. Пори розподіляються за площею полімеру, як іони в пучку – імовірнісним чином. Потім плівка проходить стадію фотосенсибілізації – обробляється ультрафіолетовим випромінюванням. Його дія на залишки розірваних молекул в треках прискорює те, що підлягає хімічному травленню. Міняючи в процесі того, що зтраплює режим хімічної обробки – температуру, концентрацію або час обробки хімічною речовиною, можна задавати необхідний розмір пір в мембрані. На одній і тій же установці можна робити мембрани з порами 30 або 50 нм, 4 або 7 мкм. Тобто на стадії хімічної обробки можна варіювати діаметр пір у діапазоні декількох порядків.

Продуктивність прискорювача, «перерахована» в кількість кінцевого продукту, залежить від діаметру і щільності пір мембран. Одним з типових значень для прискорювачів ЛЯР є виробництво 100 кв. м плівки за годину (рис. 5.21).

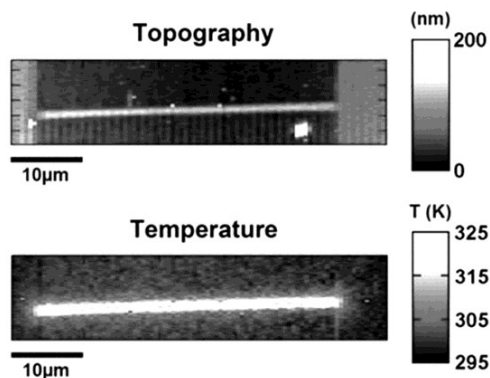


Рис. 5.21. Схема формування сквозних пір у полімерній плівці:
 1 – полімерна плівка, опроміненна на циклотроні; 2 – треки іонів у товщі полімерного матеріалу; 3 – фотохімічна сенсібілізація треків УФ-опроміненням 310 нм; 4 – пори, сформовані на місці витравлення треків; 5 – травлення треків і формування пор

Для цього прискорювача проекту «Бети» продуктивність у кілька разів вище, тому що він оптимізований під задане відношення A/Z (атомної ваги хімічного елементу до заряду іона), і в ньому немає зайвих для даного вживання «опцій»: можливості варіювання магнітним полем і іншими параметрами. У рік прискорювач здатний виробляти до мільйона квадратних метрів трекових мембран.

По плівці б'ють залпами іонів інертних газів. Чому саме ними? Іони інертних газів беруть з багатьох причин. Ці частки зручні тим, що через хімічну інертність нічого не псують в іонному джерелі та мішені. Іони якого елементу вибрати для бомбардування полімеру, залежить від багатьох чинників. Наприклад, від прискорювача. Іони одного і того ж газу можуть для якогось прискорювача підійти, а для іншого – ні. Скажімо, для прискорювача типа тандем, де у першій частині прискорюються негативно заряджені іони, потім вони перезаряджаються і прискорюються вже з позитивним зарядом, не застосовуються ті хімічні елементи, які не можуть давати негативних іонів. Ще один критерій для вибору газу – його атомна вага. Чим важче іони, тим

кращим «травленням» володіють отримувані треки, і тим простіше отримати пори нанометрового діапазону.

Для того, щоб виробництво було економічним, необхідне оптимальне співвідношення вартості витрат на виробництво і якості продукту. Тому при створенні «технологічного» прискорювача потрібно, з одного боку, мінімізувати його габарити і енергоспоживання, а з іншого боку – енергія пучка прискорювача має бути достатньою для того, щоб пробити плівку потрібної товщини. І атомна вага іонів має бути досить високою, аби пробити у плівці трек із відповідним радіаційним порушенням. Крім того, інтенсивність пучка має бути економічно виправданою. З цих міркувань і вибирають прискорювачі.

Прискорювач У-400 в ЛЯР ОІЯД, на якому проводиться велика частина робіт по опроміненню полімерних плівок, має діаметр полюсів магніта 4 м, а енергії споживає 1,5 МВт. Для промислового виробництва це забагато. Тому кілька років тому в ЛЯР був побудований маленький циклотрон Щ-100 з діаметром полюсів всього в 1 м і з вжитком енергії близько 150 кВт. Енергія пучка іонів ксенону або криптону в Щ-100 дорівнює 1,2 МеВ/нуклон. Вона, як і інтенсивність пучка, менше, ніж в У-400, але для практичних завдань цього вистачає. Пучок Щ-100 пробиває полімерні плівки товщиною 20 мкм. Значить, на цьому прискорювачі можна робити трекові мембрани товщиною 1–20 мкм. Така машина для виробництва мембран вже економічно доцільна – вона швидко окупається і досить продуктивна. Правда, з утилітарної точки зору Щ-100 «дуже хороший». У Лабораторії ядерних реакцій ОІЯД, будуючи її, керувалися ідеєю вміщати у маленький розмір установки максимальну кількість можливостей. Як завжди в таких випадках, конструкція працює майже на граничних режимах. Тому для регулярної цілорічної експлуатації ця машина неоптимальна. Вона швидше є універсальним стендом для відробітку технологічних завдань.

Для нового комплексу «Бети» підприємство «Трекпор технології» побудувало інший прискорювач, набагато більшої продуктивності і дуже простий, розрахований на використання іонів лише одного сорту. У цього прискорювача діаметр полюсів близько двох метрів. Принципова схема роботи апарата «Гемофенікс» з плазмofільтром «Роса» наведена на рис. 5.22.

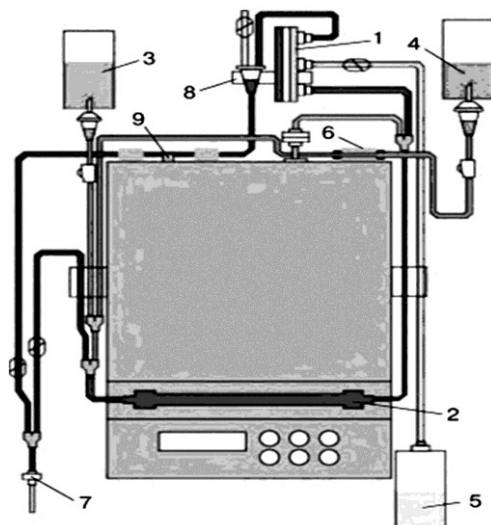


Рис. 5.22. Схема установки: 1 – мембранний плазмодіалізатор «Роса», 2 – насосний сегмент, 3 – ємність з фізіологічним розчином, 4 – ємність з антикоагулянтом, 5 і 6 – ємність і дозатор для збору плазми, 7 – катетер або фістульна голка, 8 і 9 – датчики повітря ультразвуковий (8) і ємнісний (9)

Як виявилось, виробництво плазмодіалізаторів на трекових мембранах є лише в Росії, хоча сама ідея здобуття пористих плівок за допомогою опромінення їх зарядженими частками з тим, щоб у подальшому їх стравлювати – американська [22]. Американці почали виробляти ці мембрани за допомогою уламків ділення палива атомних реакторів. Уламки ділення ядер в більшості своїй – радіоактивні ізотопи. Тому з плівкою не можна працювати протягом декількох місяців після опромінення: її потрібно витримувати, поки не спаде до прийнятного рівень радіоактивності. Чим вище щільність пір, тим більше проблем з радіоактивністю мембран. Виникає і попутна проблема утилізації радіоактивних відходів, що травлять плівки.

5.8. П'єзоелектричні нанодіоди – альтернативні джерела енергії

У даний час пошук і вивчення альтернативних джерел енергії є одними з найпопулярніших напрямів наукових досліджень. У справу

йде практично все, що завгодно – сонячне світло, вітер, океанські течії, енергія вакууму і паралельних фрактальних світлів. Пристрої, здатні самі добувати енергію з довкілля, можуть мати масу корисних вживань. Не останнім чинником, що вселяє оптимізм, є і те, що енергоспоживання сучасних гаджетів неухильно знижується.

Пристрої, що саможивляться, можуть виявитися корисні там, куди не так просто доставити енергію. Наприклад, війська, що дислокуються в диких джунглях, могли б не зазнавати потреби в акумуляторах для мобільних телефонів, а медичний наноробот, що пробирається по закутках людського тіла, упевнено виконував би своє завдання.

Механічні перетворювачі на основі нанодротів можуть отримувати енергію за рахунок вібрації, що виникає при ходьбі, серцебитті, перебігу рідин або газів. Дослідники Georgia Institute of Technology запропонували простий і недорогий спосіб генерації електричного струму за допомогою п'єзoeлектричних нанодротів з оксиду цинку, вирощених на текстильних волокнах. Одяг з такого матеріалу вироблятиме електрику за рахунок тертя, що виникає при його експлуатації.

Зображення диво-волокон представлені на рис. 5.23.

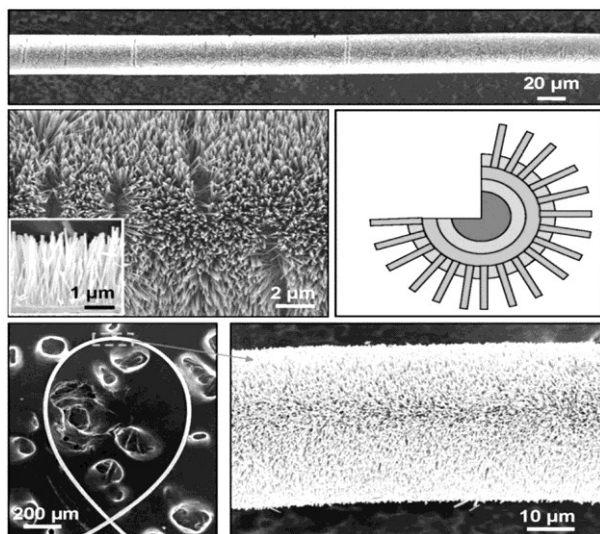


Рис. 5.23. Простий і недорогий спосіб генерації електричного струму за допомогою п'єзoeлектричних нанодротів з оксиду цинку, вирощених на текстильних волокнах одягу за рахунок тертя

Кевларова серцевина була покрита нанодротоми ZNO в процесі гідротермального синтезу. Як єднальний компонент використовувався ТЕОС. Діаметр дротів склав 50–200 нм, довжина – до 3,5 мкм. Нанодроти зростають з плівки ZNO, яка виступає в ролі загального електроду. Волокно виявилось дуже гнучким і міцним – при згортанні його в петлю діаметром 1 мм не було відмічено жодних пошкоджень. Для здобуття електрики була розроблена наступна схема (рис. 5.24).

Два волокна були скручені в спіраль, причому одне з них було покрите шаром золота. Воно виступало в ролі катода наногенератора. При терті волокон між кінцями ланцюга виникала різниця потенціалів 1–3 мВ. Сила струму в ланцюзі лімітується опором волокон. Шляхом зниження опору удалось добитися сили струму 4 нА. Об'єднання волокон у нитки, з яких потім можна виготовити тканину, повинно привести до збільшення продуктивності пристрою. Очікується, що таким чином буде досягнута потужність 20–80 мВт на квадратний метр такої тканини [23].

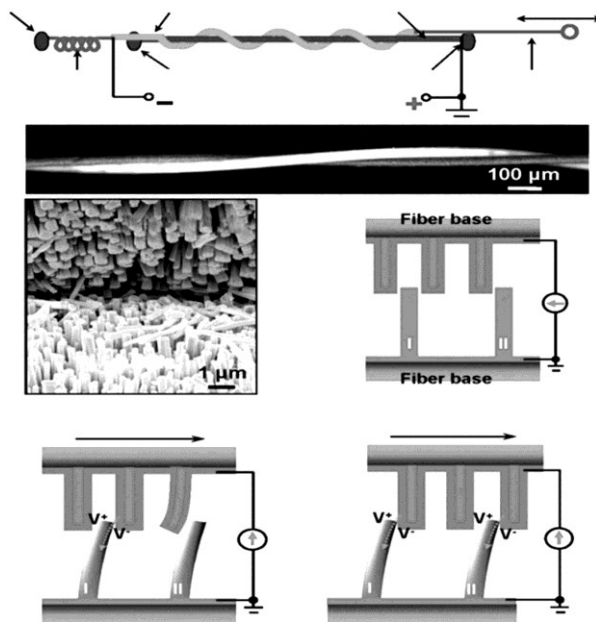


Рис. 5.24. Схема здобуття електрики

5.9. Про наномасила в трибосопряженнях

Для зменшення процесу зношування контактуючих поверхонь і зниження величини сил тертя в трибосопряженнях застосовуються різні змащуючі матеріали (ЗМ). Змазування застосовується у технологічних процесах механічної обробки, пов'язаної з видаленням частини матеріалу різанням, як лезвійною, так і абразивною.

Тому ЗМ повинні володіти властивостями, адаптованими до конкретного процесу тертя: величинам питомого і повного навантаження в зоні тертя; максимальної, середньої і об'ємної температури; характеру тертя в зоні контакту (тертя кочення, ковзання або змішане тертя); фізико-хімічними характеристикам матеріалів пари тертя; технологічним і експлуатаційним показникам параметрів якості; властивостям довілля та ін. Для поліпшення роботи трибосполучення з використанням ЗМ застосовуються активні препарати (АП). Виправдано розділення АП: по структурі вхідних в їх склад активних складових; властивостям і характеру дії, основним активним компонентам, що надають дію на поверхні тертя деталей машини.

Найбільш перспективними наномодифікаторами змащувальних і антифрикційних матеріалів у даний час є наномодифікатори карбонної групи – фулероїдні матеріали (ФМ). Що обумовлене набором фізико-хімічних властивостей притаманних цій новій алотропній модифікації вуглецю в якій хімічний зв'язок вуглецю представлений змішаним характером гібридизації (Sp²–Sp³) [24].

Багатофункціональна дія фулеренових матеріалів в зоні тертя забезпечується ефектом, пов'язаним із зниженням температури в зоні тертя, оскільки ФН володіють високою теплопровідністю і здібністю до формування власної сітки на поверхні. Наслідком зниження температури в зоні тертя є збереження фізико-хімічних і фізико-механічних характеристик, як змащувального середовища, так і поверхонь тертя матеріалів, особливо при вібраційному терті (знакозмінної зміни навантажень при частотах від 10 до 50 Гц). Із-за підвищеної сорбційної здібності ФН до вуглеводнів вони здатні утримувати оболонку з адсорбованих молекул компонентів мастила і доставляти їх у зону тертя, коли настає виснаження їх в зоні трибоконтакта із-за десорбції з металевою поверхнею при підвищенні температури. Таким чином, відбувається запобігання адгезійному зношуванню металевих поверхонь, що труться, вплив на робочі поверхні пар тертя. Незвичайна

електронна будова, наявність електронної оболонки з делокалізованих p -електронів і висока поверхнева енергія, що не компенсується, зумовлюють здатність зарощувати структурні дефекти поверхневого шару металів у трибоконтакті, підвищуючи його поверхневу міцність. Ковзання дислокацій у приповерхневій зоні забезпечує підвищення пластичності та текучості, що наводить до більшої стійкості трибопари до схоплювання.

Підвищують зносостійкість поверхонь пар тертя наноконpozити, що містять метали або напівпровідники. Ці матеріали привертають увагу перш за все унікальними властивостями вхідних до їх складу кластерів, утворених різною кількістю атомів металу або напівпровідника, – від десяти до декількох тисяч. Типові розміри такого агрегату – від 1 до 10 нм, що відповідає величезній питомій поверхні. Подібні наночастки відрізняються за властивостями (ширині смуги поглинання, спектральним характеристикам, електронному перенесенню) як від блокового матеріалу, так і індивідуального атома або молекули, причому напівпровідникові особливо сильно, навіть якщо розмір частки досягає сотень нанометрів. Так, при переході від нанокристала CDS до макрокристала ширина забороненої зони зменшується від 4,5 до 2,5 eV, час життя на нижньому збудженому рівні збільшується від пікосекунд до декількох наносекунд, від 400 до 1600 °C підвищується температура плавлення (рис. 5.25).

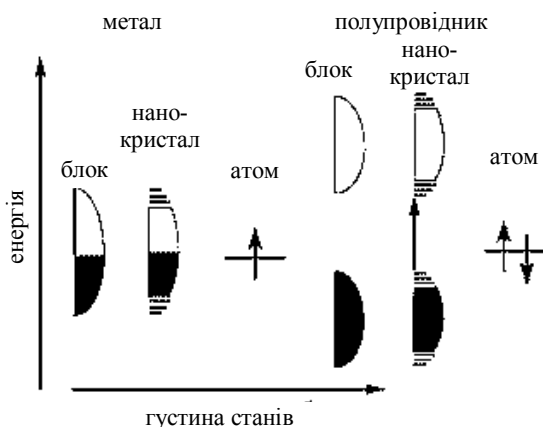


Рис. 5.25. Заповнення електронних рівнів в металі та напівпровіднику

Енергетична зона металу, незалежно від розміру його часток, заповнена не вся, тому електрони можуть переходити на вищі рівні. У напівпровідника ж валентна зона заповнена цілком і відокремлена від зони провідності на 2–3 еВ. Із-за малих розмірів напівпровідникових нанокристалів ці зони розщеплюються, що призводить до ефективного збільшення ширини забороненої зони (до 4,5 еВ) [25].

Наночастки проявляють також суперпарамагнетизм і каталітичні властивості [26, 27]. При використанні кластерів металів як каталізатори наночастки стабілізують, наприклад, у розчині за допомогою поверхнево-активних з'єднань або на підкладці з полімерної плівки. Не дивлячись на порівняно невисоку термічну стабільність, полімерні матеріали досить часто служать матрицею, що фіксує нанокластери. Залежно від того, які властивості хочуть додати кінцевому продукту, використовують або прозорий полімер, або проникний, або електропровідний і такий, що легко переробляється.

Металеві (і напівпровідникові) нанокластери можна приготувати по-різному: випаром або розпилом металів, відновленням їх солей та іншими способами. У одній з перших робіт кластери срібла, золота або паладію розміром 1–15 нм диспергували у плівку полістиролу (або поліметилметакрилату) в ході полімеризації рідкого мономера, в який заздалегідь осідав метал з пари [28]. Судячи по структурних дослідженнях, металеві кластери при цьому об'єднуються в агломерати різної величини – аж до декількох десятків нанометрів. Схожу структуру мають композитні плівки, отримані одночасним осадженням пари металу і плазмовою полімеризацією бензолу або гексаметилдисилазана [29].

Відомий синтез полімерних металмістячих нанокompозитів велими технологічним способом – спільним осадженням пари металу і напівпровідника і активного попередника (пара-циклофана) з подальшою його полімеризацією [30].

Молекули *n*-циклофана, проходячи через піролізную зону ~ 600 °С, перетворюються на активний інтермедіат, який осідає на холодній підкладці разом з атомами металу або молекулами напівпровідника. Потім в реакції термічної полімеризації або фотополімеризації утворюється полі-*n*-ксилилен (або його похідні), а у полімерній матриці виникають неорганічні наночастки або кластери розміром від 1 до 20 нм (залежно від хімічної структури попередника і умов полімеризації). Частки, що характеризуються досить вузьким розподілом за розмірами, в основному локалізовані в аморфних областях полімеру

і організовані в надґратку. А це обумовлює багато надзвичайно важливих електрофізичних властивостей нанокompозиту (рис. 5.26).

Такий спосіб має цілий ряд переваг у порівнянні з іншими: він дозволяє отримувати тонкі плівки, що містять атоми різних металів та інших речовин (наприклад, фулерен C_{60}); легко варіювати концентрацію компонентів; створювати нанокompозити високої чистоти. Виявилося, що синтезовані цим методом нанокompозити на основі різних металів або напівпровідників і полі-*n*-ксилилена володіють незвичайними фотофізичними, магнітними, каталітичними і сенсорними властивостями. Примітно, що всі вони, як з'ясувалося, визначаються концентрацією неорганічної складової. При низькому вмісті металу наночастки не взаємодіють між собою, оскільки розділені матрицею. У цьому випадку електроопір досліджуваних плівок максимальний – $\sim 10^{12}$ Ом. Якщо концентрацію металу збільшити настільки, аби виникло перколювання – обмін зарядами між його наночастками, опір зрзків може знизитися до 100 Ом.

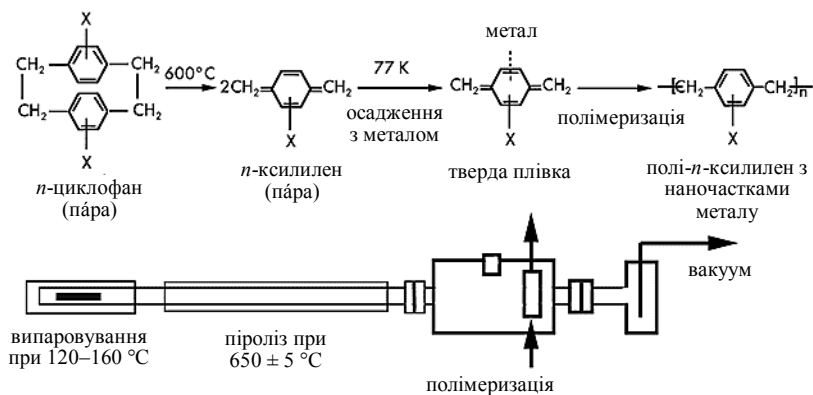


Рис. 5.26. Схема здобуття нанокompозиційних плівок (вгорі) і установка для проведення цього процесу. *X* – різні заступники

Провівши не одну серію дослідів, ми переконалися, що метало-містячі полімерні нанокompозити з такими крайніми властивостями по-різному проявляють себе і в каталітичних реакціях. Зокрема, при низькому вмісті паладію в композиційному матеріалі в тій, що каталізує цим металом ізомеризації 3,4-дихлорбутена цис-1,4-ізомера утворюється в 10 разів більше, ніж трансформи. (Відмітимо, таке ж спів-

відношення буває в реакції, коли каталізатором служить масивна пластинка паладію.) При високій концентрації паладію вихід трансформи збільшується втричі. Поведінка в магнітному полі нашого полімерного нанокompозиту проявляє схожий характер. Так, при високому вмісті в ньому заліза магнітоопір на 40 % нижчий, ніж при низькій концентрації.

Проілюструємо ще і сенсорний ефект. Композитна плівка з наночастками оксиду свинцю проявляє дуже високу чутливість до аміаку, що міститься в атмосфері [31]. У його присутності електрична провідність плівки змінюється на декілька порядків величини в області концентрацій аміаку, вимірюваних мільйонними долями. Примітно, що ці зміни зворотні: якщо аміак видалити з атмосфери, провідність плівки повертається до вихідної величини (рис. 5.27).

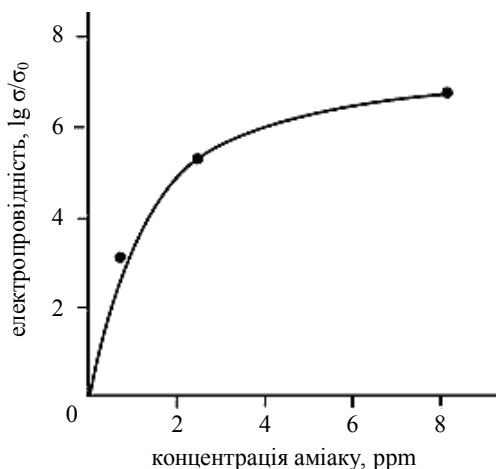


Рис. 5.27. Зміна відносній електропровідності плівки полі-*n*-ксилилену, що містить наночастки оксиду свинцю, залежно від вмісту аміаку в атмосфері

Заздалегідь проведені дослідження фізико-механічних властивостей тугоплавких наноструктурних тонких плівок показали, що в процесі роботи вуглеводневого матеріалу в результаті його деструкції в об'ємі масла накопичується водень здатний, адсорбуючись на поверхні металу, дифундувати в його об'єм; при цьому різко знижуються механічні властивості матеріалу [32–35]. Підготовлені спеціальним чином фулероїдні матеріали здатні конкурувати відносно сорбції водню з металом,

причому сорбційна здатність їх на порядки вище. Тим самим можливий протекторний захист металу в трибоконтакті від водневої дії.

На етапі прироблення дія наномодифікатора здатна істотно понизити час досягнення рівноважної шорсткості за рахунок швидкого мікроабразивного зносу робочих поверхонь. Це призводить до зниження часу дії підвищеної температури на локальних температурних спалахах СМ, що приводять до деструкції.

Присутність ФН у СМ сприяє зниженню абразивного зносу, обумовленого появою твердих оксидів металу в трибоспрямленнях. Оксиди утворюються із-за присутності молекулярного кисню в СМ. Проте ФН є хорошим сорбентом O_2 , причому сорбція носить характер хемосорбції, яка в зоні трибоконтакту при максимальних температурах завершується реакцією $C + O_2 \rightarrow CO_2$, що призводить до загального зниження O_2 в об'ємі масла, і, як наслідок, до уповільнення зростання оксидних плівок до товщини, здібної до самовідшарування із-за відмінності у коефіцієнті термічного розширення, де також утворюються бульбашки кавітації. Центрами виникнення міхурів кавітацій є наночастки, які сприймають енергію удару кавітації і, через свою термобаростійкість і особливості будови електронної оболонки, акумулюють її у вигляді збуджених станів електронів. У подальшому дисипація цієї енергії відбувається за рахунок випускання низькоенергетичних фононів, не здатних викликати руйнування матеріалу поверхонь, що труться, або молекул мастила. Збільшення поверхневої міцності та мікротвердості в трибоконтакті за рахунок закріплення дислокацій в матеріалі поверхонь, що труться, на відстанях, відповідних розмірам наночасток, – тобто створення стабільної «сітки» взаємодіючих дислокацій, що приводить до різкого збільшення міцності матеріалу. Знос протікає по зернах без виривів і утворень дефектів.

Створення стабільної «вторинної структури», оскільки розмір часток якраз збігається з товщиною мікрозони пружно-пластичної деформації – 10–100 Нм. Окрім цього зменшується вірогідність «схоплювання» поверхонь, що труться, за рахунок:

- швидкої сорбції на виникаючих ділянках ювенільної поверхні часток, що володіють великою поверхневою енергією, яка не компенсується, і, як наслідок, зменшення вірогідності зустрічі двох ділянок ювенільної поверхні;

- перешкоди гомогенізації середовища між поверхнями, що труться, яке наводить до виникнення контакту відразу на великій

площі (відсутній ефект «злипання» поверхонь у процесі поліровки при надмірному подрібненні абразиву);

- оскільки наночастки володіють екстремально високою міцністю і не піддаються подрібненню в трибоконтакті – створення «шарів ковзання»;

- оскільки полідисперсні фулероїдні наночастки не зазнають структурних змін навіть при надвисоких тисках, а також перешкоджають з'єднанню часток металу.

Найбільш істотний ефект зменшення процесу зношування контактуючих поверхонь і зниження величини сил тертя у трибоспрояженнях полягає в тому, що вживання наночастинок разом із змащувачами матеріалами приводить до зміни властивостей рідкої фази мастила, у тому числі:

- збільшення текучості в капілярних шарах за рахунок пасивації поверхні;

- збільшення тиску, необхідного для розриву масляної плівки за рахунок пружних властивостей сітки наночастинок, що виникає на поверхні трибоконтакта;

- запобігання деструкції молекул масла за рахунок поглинання високоенергетичних фононів, що виникають при мікроспалахах температури унаслідок зіткнення нерівностей поверхонь, що труться, і подальшого випускання низькоенергетичних фононів, нездібних викликати деструкцію молекул масла.

Вище викладені положення частково є евристичними, оскільки вимагають додаткової інструментальної оцінки тонкими фізичними методами. Проте основні моменти знайшли підтвердження в результаті оцінки триботехнічних характеристик пар тертя на стендах, а також при оцінці параметрів якості поверхонь тертя, металографічних дослідженнях що проводяться для вимірника на обчислювальних комплексах.

5.10. Фотоеlementи для сонячних батарей на кремнієвих нанодротах

Дослідники факультету машинознавства Массачусетського Інституту Технологій (MIT – Massachusetts Institute of Technology), США провели експерименти, які показали, що структури з нанодрота мають дуже низьке поглинання випромінювання у широкому діапазоні спек-

тру, що може бути використано для підвищення ефективності фотоелементів сонячних батарей.

Більшість фотоелементів сонячних батарей що продаються використовують кремній. В останні роки потреба у сонячних батареях суттєво збільшилась, що різко підняло ціни на сировину кремнію. Дефіцит високоякісного кремнію привів до необхідності пошуку нової конструкції фотоелементів, при цьому, використовуючи недорогі матеріали, наприклад, кремній невисокої якості. Одним з багатообіцяючих кандидатів для сонячних батарей, стала конструкція фотоелементів на пучках кремнієвого нанодроту, запропонована вченими МІТ. Фотоелемент нової конструкції складається з пучків p - n кремнієвих нанодротів, кожна з яких має осердя та зовнішній шар (рис. 5.28) [36]. При цьому зовнішній, більш темний, шар являється кремнієм n -типу з домішками фосфору для поглинання електронів, а осердя (більш світле) представляє собою кремній p -типу, в якому добавлений бор, як донор електронів. Таким чином, кожний з нанодротів у пучку має p - n -перехід та являється нанофотоелементом.

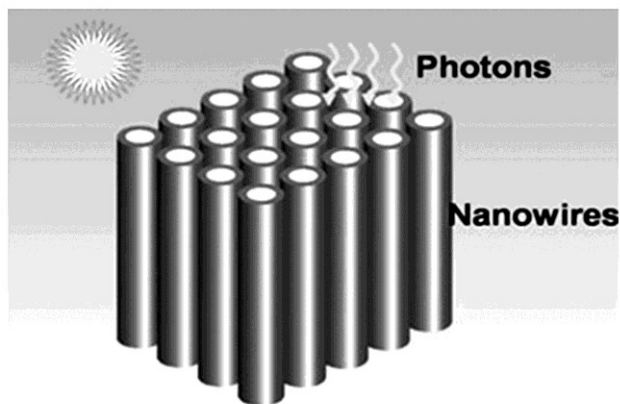


Рис. 5.28. Схема фотоелемента на кремнієвих нанодротах.

Кожний з дротів являє собою нано- p - n -з'єднання. Темний зовнішній шар (оболонка) – кремній n -типу, світлий сердечник – кремній p -типу

Кремнієві фотоелементи на нанодріт мають набагато коротші p - n -переходи, ніж тонкоплівкові фотоелементи. У нанодроті порушені світлом електрони і дірки (носії) проходять дуже короткі дистанції перед тим, як потрапляють на електроди. Це означає більш високу

ефективність уловлювання носіїв заряду в системі сердечник – оболонка нанодроту, що у свою чергу, означає велику стійкість до дефектів матеріалу і дозволяє використовувати кремній більш низької якості. Структура сердечник – оболонка нанодроту відповідає за найважливіший параметр фотоелемента – його загальний коефіцієнт корисної дії. З іншого боку, як зазначають розробники, ефективність уловлювання фотонів такою системою (інший найважливіший параметр) поки не визначена.

Через те, що використовувані в конструкції фотоелемента дроти мають нанорозміри, які менше довжини хвилі видимого випромінювання, вони самі та їхній пучок повинні мати оптичні властивості, що відрізняються від оптичних властивостей матеріалу.

Для визначення оптичного поглинання в структурах, що складаються з пучків нанодротів кремнію, були проведений численні розрахунки для систем з різною геометрією, виготовлених з дротиків діаметром від 50 нм до 80 нм. Хвильові ефекти враховувалися шляхом чисельного рішення повних рівнянь Максвелла. Розрахунки підтвердили, що структури, складені з пучків нанодротів, мають бажані анти-відбивні властивості в широкому оптичному діапазоні довжин хвиль.

А) Поглинання (Absorptance) нанодротів довжиною $L = 1,16, 2,33$ і $4,66$ мкм (діаметр дроту 50 нм, відстань між кінцями – 100 нм). Для порівняння показано поглинання тонкої плівки (thin film).

В) Відображення (Reflectance) і пропускання (Transmittance) випромінювання нанодротоми і тонкою плівкою.

Одним з перших експериментів було дослідження впливу довжини дроту на оптичне поглинання. Рис. 5.29 демонструє поглинання оптичного випромінювання пучком кремнієвих зразків діаметром 50 нм. В експерименті були обрані зразки трьох довжин: 1,16, 2,33 і 4,66 нм з метою перевірки залежності поглинання від об'ємних властивостей системи дротів. Випромінювання прямувало у верхню частину пучка нанодротів у напрямку, перпендикулярному осі цих дротів. Для порівняння на тому ж графіку наведено дані з поглинання тонкої (2,33 мкм) кремнієвої плівки. Графіки показують, що поглинання оптичного випромінювання обмежене в низькочастотній області спектра, переважно для більш коротких зразків. Довші зразки мають вищі показники поглинання. З ростом частоти випромінювання, поглинання швидко зростає, досягаючи плато. Поглинання випроміню-

вання з більшою частотою більше, ніж у тонкій плівки, в той час, як в низько – частотній області спектра плівка більш ефективна.

Повне поглинання системи визначалося з відбиття і пропускання випромінювання системою. Для розуміння тенденцій в поглинанні оптичного випромінювання пучками нанодротів на рис. 5.29, б показані показники відбиття і пропускання для системи нанодротів і тонкої плівки. Цікаво відзначити, що показник відображення системи нанодротів у всьому випробуваному діапазоні довжин хвиль (частот) випромінювання істотно нижче, ніж у тонкої плівки. В існуючих тонкоплівкових фотоелементах таке маленьке відображення можна отримати тільки з використанням спеціальних антивідбивних покриттів.

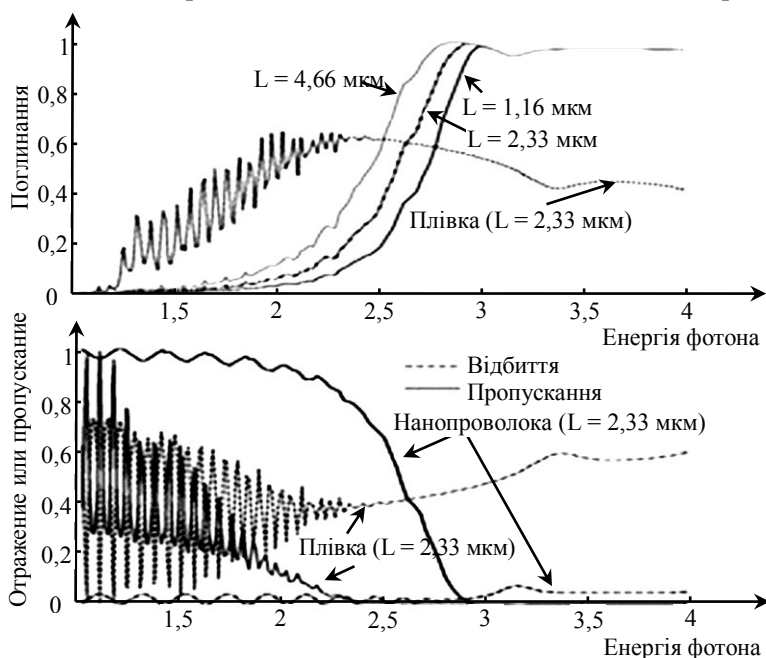
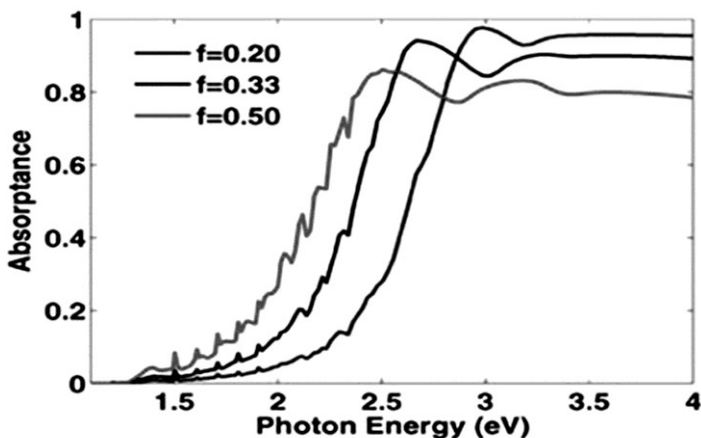


Рис. 5.29. Оптичні характеристики пучків нанодротів різної товщини.
L-довжина дроту

Система нанодротів має більш високе поглинання випромінювання в високочастотній області видимого спектру, ніж тонка плівка, завдяки одночасній дії двох факторів: низькою відбивної здатності і нульового пропущенню. У той же час на рис. 5.29 показано, що в низькочастот-

ній області спектра пропускання пучка нанодротиків вище, ніж у плівки. Більш високе пропускання не може бути компенсовано низьким відображенням, приводячи до незначного поглинання пучком нанодротів фотонів з низькою енергією.

На рис. 5.30 наведено дані з поглинання структурами нанодротів з різними коефіцієнтами заповнення. Всі структури мали однакову відстань між дротами (100 нм) і однакову довжину (2,33 мкм), змінювався тільки діаметр використаних дротів. З графіків видно, що більш високі коефіцієнти заповнення демонструють більш високе поглинання в низькочастотній області спектра, в той час як у високочастотній області спектра наноструктури з меншим заповненням поглинають більше світла. Варіюючи коефіцієнт заповнення, можна отримати наноструктури із сумарним поглинанням, близьким до поглинання тонкої плівки.



Таким чином, показано, що структури, зібрані з нанодротів кремнію мають перевагу дуже слабкої відбивної здатності в широкому діапазоні видимого спектру, яке може бути отримано без спеціально розроблених антивідбивних покриттів. Ця мала відбивна здатність істотно покращує ефекти оптичного поглинання в високочастотній (короткохвильовій) частини видимого спектру, проте в низькочастотній (довгохвильовій) частини спектру таке поліпшення не може бути отримано, через малу величину коефіцієнта екстинкції кремнію, яка визначена як втрати випромінювання на розсіюванні і поглинанні. Тим не менш, низьке поглинання в низькочастотній області може бути

підвищено при використанні більш довгих дротів або пасток випромінювання.

5.11. Гумовий метал

Американська компанія NanoSonic розробила унікальний технологічний процес, що дозволяє створювати наноматеріали з неможливими в природі властивостями, зокрема – листи полімеру, гнучкі та пружні, як гума, і проводять струм, як метал [37].

Процес називається електростатичною само збіркою. Для його реалізації компанія навіть створила спеціального робота, що прискорює створення зразків.

Річ у тому, що нарощування пластини або якої-небудь іншої деталі з металевого каучуку йде буквально по молекулах.

Основу (наприклад, скло) по черзі опускають в баки з водяними розчинами. У першій – позитивно заряджені іони металу, в другій – негативно заряджені полімерні молекули.

Шар за шаром вони чіпляються один за одного, створюючи структуру, де метал і полімер перемішані на молекулярному рівні.

Після нарощування зразка залишається видалити «приманку» – скло і пружний метал готовий.

Зараз компанію завалено замовленнями на дослідні зразки пластин з цього матеріалу, розміром 30×30 см і завтовшки декілька міліметрів.

На кожний зразок йде три доби безперервного переміщення основи з однієї ємкості в іншу.

Новий матеріал витримує багаторазове скручування, нагріваючи до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, і агресивне хімічне середовище.

Компанія сподівається, що металевий каучук знайде вживання в різних областях техніки – від аерокосмічної галузі до електроніки.

5.12. Найменший в світі фотонний перемикач багатоядерних процесорів

Дослідники з IBM створили найменший у світі фотонний перемикач. Цей пристрій може зробити революцію в оптичних обчисленнях і виробництві компактних нанофотонних чіпів.

У всіх традиційних комп'ютерах використовуються електронні ключі-транзистори, проте зробити такий же пристрій, що включає і вимикає потік фотонів досить важко.

Проте фотонний наноперемикач дуже зажадався в мікроелектроніці, особливо при постійному зростанні обчислювальних потужностей комп'ютерів і необхідності управляти великими потоками даних. У перспективі компанія IBM зможе замінити мідні внутрішньочіпові провідники з'єднаннями на основі оптичних ліній зв'язку, і це істотно прискорить роботу сучасних процесорів (рис. 5.31) [38].

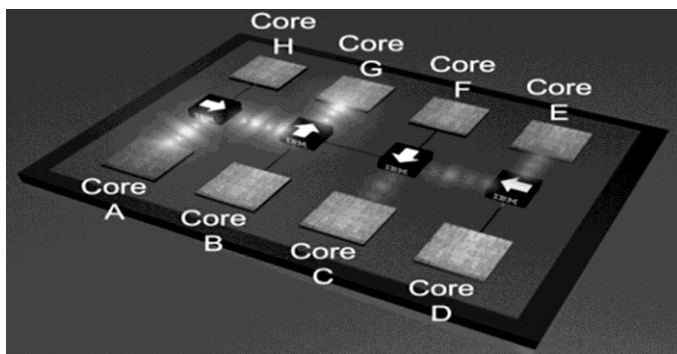


Рис. 5.31. Перемикач в робочому положенні:
ядро A – ядро G і ядро E – ядро C

У даний час однією з основних причин, гальмівних процесів нарощування ядер на мікрочіпах, є недостатньо висока ефективність з'єднань, що застосовуються. Звичайні мідні провідники перестають справлятися із зростаючим навантаженням, крім того, збільшується виділення тепла.

Проблема може бути вирішена за рахунок вживання оптичних ліній, які, по заявах дослідників IBM, дозволять підвищити пропускну

спроможність внутрічіпових з'єднань у 100 разів при одночасному десятиразовому зниженні енергоспоживання.

Оптичні перемикачі різного типу створені досить давно, але саме вчені з IBM змогли мініатюризувати їх до необхідних розмірів. Це стало можливим з використанням кремнієвих нанострун з особливими оптичними властивостями.

Наноперемикач використовує принцип хвилеводу (CROW) резонатора з безпосередніми зв'язками, і складається з п'яти парно зв'язаних резонаторів. Отримана структура може повністю пропускати світло лише з певними довжинами хвиль, відображаючи останні фотони. Перемикання з «вкл» на «викл» відбувається зміною оптичних властивостей одного із зв'язаних резонаторів (рис. 5.32). Час перемикання пристрою – менше двох наносекунд (нс), частота появи помилок – не більше 10^{-12} .

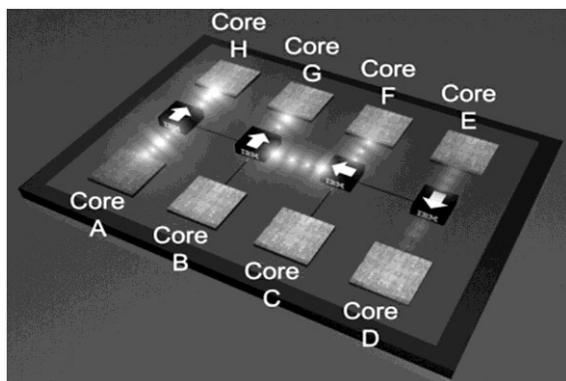


Рис. 5.32. Скидання фотонного наноперемикача

Загальні розміри оптичного ключа – 450×220 нм. Це дуже небагато. Для порівняння уявіть, що на площі в один квадратний міліметр може уміщатися 2000 таких пристроїв. Мікроскопічний «комутатор» при використанні однієї довжини хвилі світла здатний обробляти дані зі швидкістю до 40 Гбіт/с. Передача ж інформації на декількох довжинах хвиль теоретично дозволяє добитися швидкості в 1 Тбіт/с. Працездатність перемикача вже була підтверджена практичними експериментами. Цікаво також те, що фотонний наноперемикач стійкий до коливань температури на ± 15 °С, це пов'язано з тим, що хвилевід

має велику ширину робочої області (близько 350 ГГц). Без сумніву, ця особливість буде надзвичайно корисна при майбутній інтеграції наноперемикачів в процесори і інші чіпи (рис. 5.33).

Особливо великий вплив новий наноперемикач зробить на архітектуру сучасних багатоядерних процесорів – саме цього хотіли добитися фахівці IBM. Обмін даними між ядрами процесорів буде пріоритетним розвитком технології оптичних наноперемикачів. Зараз вчені з IBM працюють над сумісністю чіпа наноперемикачів із традиційною CMOS – мікроелектронікою. Про свої досягнення дослідники повідомляють в поточних випусках Nature Photonics.

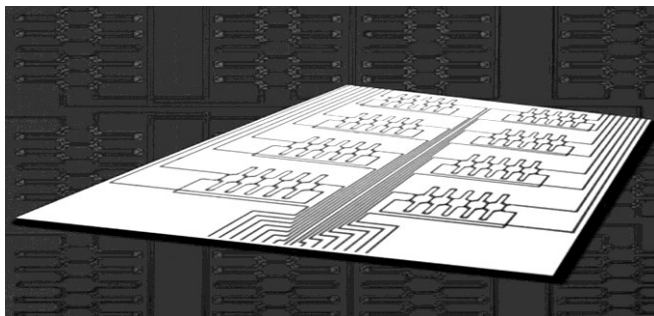


Рис. 5.33. Матриця з нанофотонними ключами

5.13. Нанодріт та інженерія тепла

Серед маловідомих аномалій – зникнення температури. Причому не повна відсутність, а саме зникнення як процес, який у нанометровій області починає розвертатися, а закінчується відсутністю температури як фізичного поняття в застосуванні до окремих часток. При цьому виявляється, що це не просто філософський парадокс, а комплекс явищ, з якого людство, можливо, зможе отримати деяку користь у вигляді специфічних пристроїв.

Та ж проблема інколи формулюється ледве інакше: навколишній світ складається з атомів і молекул, які окремо рухаються за законами динаміки, зворотними по напрямку часу. В той же час маси атомів і молекул рухаються за законами статистики, за знаком часу незворотним. І, отже, закони природи повинні мінятися при зміні масш-

табу. Ось тільки в який момент? «Де початок того кінця, яким закінчується початок?» [39].

Виявляється, немає необхідності опускатися по масштабу до окремих атомів, незвичайні явища в поширенні тепла зустрічаються вже на масштабах десятків нанометрів, що в сотні разів більше розмірів атомів. Обумовлено це тим, що тепло в твердому тілі – це коливання атомів, а квантова одиниця (квазічастинка) власного вагання кристалічної решітки – фонон багато більше, ніж окремі атоми тих же ґрат. У тих випадках, коли поширення тепла обумовлене перенесенням фононів, можна виявити незвичайні явища при поширенні тепла в нанометрових об'єктах.

Найбільш яскравим результатом з цієї області з'явилося виявлення асиметрії коефіцієнта теплопровідності, або «теплового діода». У спільній роботі дослідників з University of California at Berkeley і Lawrence Berkeley National Laboratory (США) [40] експериментально вивчалася теплопровідність між двома матеріалами з різними фононними частотами.

Зразки цих матеріалів були сполучені тонким містком, таким, що власні фононні частоти матеріалу містка, по-перше, залежали від координати, а, по-друге, залежали від температури. Роль містка, через який повинно було поширюватися тепло, грав вуглецевий нанодріт. Зміна власної частоти фононних коливань упродовж дроту була забезпечена за рахунок того, що на один кінець нанодроту було нанесено покриття з платиновмісного з'єднання, що плавно спадало по товщині по довжині дроту. Деяке уявлення про об'єкт дослідження дає рис. 5.34.

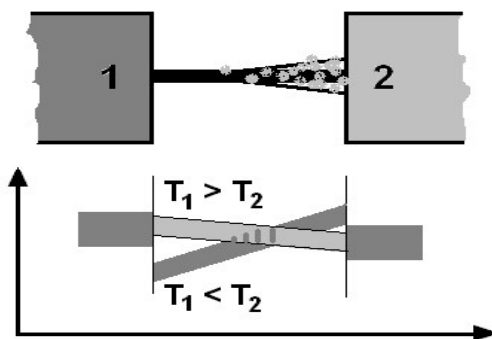


Рис. 5.34. Схема дослідження University of California at Berkeley і Lawrence Berkeley National Laboratory (США) [41]

Вгорі – схема розташування частин, внизу – орієнтовний вигляд залежності частот фононів від координати. Частоти фононів в містку залежать від температури. Через це, залежно від знаку різниці температур, розподіл фононних частот в містку може або сприяти перенесенню тепла між матеріалами тіл 1 і 2, або перешкоджати цьому. На основі цієї схеми отримана відмінність теплопровідностей у взаємно протилежних напрямках порядку 7 %.

Отриманий результат відкриває дорогу для інженерії нелінійних теплових явищ. Як пишуть автори, очевидним вживанням ефекту може бути пасивне кондиціонування, що могло б заощадити істотну кількість енергії. Правда, залишилося навчитися вирощувати конусні нановолокна квадратними метрами, причому закріпленими відразу з двох сторін.

Авторами з National University of Singapore створено термодіоди, термотранзистори [39] і елементи термокомп'ютерної логіки [40]. Інші, зовні менш ефектні особливості теплових ефектів в наносвіті досліджуються в University of California (Santa Cruz, США) і Indian Institute of Science (Bangalore, Індія) [39, 42].

Важко сказати заздалегідь, який з них зробить реальний вплив на наше життя, увійшовши складовою частиною в який-небудь прилад або пристрій. Але, як мінімум, приставка «нано» по відношенню до фізики теплових явищ виявляється не простою прикрасою.

5.14. Нанотрибологія – вимір сил тертя на атомному рівні

Правила пропорційної мініатюризації наводять до факту, що на мікрорівні поверхневі сили в порівнянні з об'ємними мають більше значення. З цього виходить, що для мікроактуаторів тертя має дуже велике значення. Крім того, із-за своєї маленької маси мікромеханічні елементи володіють малою силою інерції, що веде до високих динамічних характеристик, і отже вони часто працюють з високою робочою частотою і швидкістю.

З одного боку тертя веде до втрат, яке є причиною погіршення функціонування елементів, з іншого боку тертя приводить до зносу, який негативно впливає на функціональну поведінку і веде до прискореного старіння і, кінець кінцем, поломки компонента. Тертя є ключовим чинником, який визначає не лише ефективність, але і довговіч-

ність. Проте тертя не завжди супроводить знос, можливе тертя і без зносу.

Тертя – це явище, що впливає на поверхневий шар матеріалу, і що практично не зачіпає об'ємні характеристики. Це результат взаємодії контактних областей поверхонь. Важливі чинники, що впливають на величину тертя: стан поверхні, поверхнева топологія і взаємодіючі матеріали. У порівнянні з традиційним машинобудуванням в мікросистемах з'являється тертя твердих тіл (сухе тертя). Перехід між сухим тертям і тертям з мастилом характеризується формулою Зоммерфельда:

$$S_0 = p\psi^2 / \omega\eta,$$

де $p = F / ld$ тиск навантаження $\psi = (D - d) / d$ відносний радіальний зазор, D – зовнішній радіус підшипника, d – внутрішній радіус підшипника, η – в'язкість мастила, ω – це швидкість і l – довжина підшипника.

У формулі Зоммерфельда більш ніж де присутнє сухе тертя, яке є домінуючим в точному машинобудуванні та в мікромеханічних пристроях. Тому гідродинамічні підшипники ковзання, де вал рухається по замкнутій змащувальній плівці, не застосовні. До того ж для мікромоторів сила поверхневого натягнення настільки велика, що істотно впливає на їх функціонування. Тому як підшипники ковзання використовують підшипники сухого тертя, які, проте, можуть бути забезпечені молекулярними змащувальними плівками для зменшення тертя і зносу. У цьому випадку характеристики мастила і контактної поверхні стають головними чинниками. З одного боку характеристики матеріалів для змащувальних плівок молекулярної товщини змінюються, з іншого боку адгезія мастил з поверхнею, яка пояснюється хімічною і фізичною адсорбцією, набуває великої важливості.

Слід зауважити, що на сьогоднішній день ще не існує загальноприйнятих методів вживання молекулярних плівок товщиною в декілька нанометрів. У цьому випадку шорсткість поверхні має більшу важливість, ніж товщина використовуваної в мікросистемах плівки, яка лежить в межах від декількох десятків до декількох сотень нанометрів.

Класична інженерна модель макроскопічного тертя має наступні істотні характеристики:

1. Сила тертя залежить лише від нормальної сили F_N і завжди діє у напрямі протилежному до напрямку руху.
2. Сила тертя не залежить від величини поверхні зіткнення.
3. Сила тертя не залежить від швидкості ковзання.
4. Сила тертя спокою завжди більше сили тертя руху.
5. Сили тертя залежать лише від двох матеріалів, які ковзають один по одному.

Наступна формула, названа законом Кулона-Амонтона (Coulomb-Amonton) виражає ці співвідношення:

$$F_1 = \mu F_N,$$

де F_1 і F_N – це тангенціальна і нормальна складова сили, μ – кінетичний коефіцієнт тертя.

Деякі коефіцієнти сухого тертя ковзання μ для різних комбінацій матеріалів представлені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Кінетичні коефіцієнти сухого тертя для різних комбінацій матеріалів

Матеріал	μ	Матеріал	μ
Алюміній/алюміній	1,0–1,4	тефлон/сталь	0,04
нікель/нікель	0,53–0,8	Al_2O_3/Al_2O_3	0,4
сталь/сталь	0,42–0,57	кремній/ Al_2O_3	0,18
алмаз/алмаз	0,1–0,15	сталь/сапфір	0,15
мідь/мідь	1,2–1,5	нікель/вольфрам	0,3

Будь-яка поверхня має нерівності та поверхневу хвилястість, що приводить до того що фактична область контакту складається з окремих контактних точок. Точки контакту або нерівності складають лише малу долю загальної площі поверхні, яка залежить від навантаження (рис. 5.35)

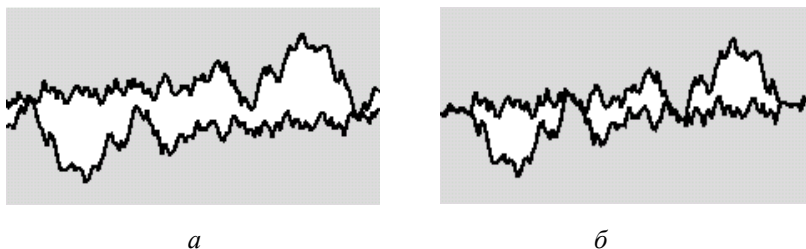


Рис. 5.35. Модель, що представляє збільшення фактичної контактної поверхні: *a* – контактна область з малим навантаженням і *б* – контактна область з великим навантаженням

Оскільки виключно точки контакту вносять вклад до генерації сили, напруження в точках контакту відповідно високе, і межа текучості матеріалу σ_m може бути досягнута при відносно малих силах. У межах контактних точок відбуваються еластичні та пластичні деформації, за допомогою чого загальна сумарна площа контакту A стає прямо пропорційною тиску і обернено пропорційною до межі текучості.

$$A = p / \sigma_m.$$

У контактних областях сили міжатомної взаємодії діють між суміжними ділянками речовини, які протистоять дотичній нарузі σ_s . В цьому випадку сили тертя переносяться лише в область контакту. Таким чином, сила тертя стає пропорційною фактичній площі контакту, і коефіцієнт тертя знаходиться за формулою

$$M = \sigma_s / \sigma_m.$$

Ця модель дає можливість пояснити тертя Кулона, оскільки тертя стає пропорційним навантаженню, і не залежить від площі. Сума точок області що знаходяться в реальному контакті зростає із збільшенням навантаження, із-за залучення більшої області до адгезійної взаємодії деформацією. Модель також пояснює, чому різні поверхні матеріалів мають різний коефіцієнт тертя – атомні поверхні мають різні міжмолекулярні зв'язки. Деякі використання цієї ідеї можуть підтвердити вивід про те, що грубі поверхні можуть мати менше тертя, ніж дуже добре відполіровані, оскільки велика частина поверхні знаходиться в контакті. Головна роль мастила – тримати поверхні окремо.

Знос, який супроводжує тертя, частково можна представити у вигляді наступної картини. Усередині точок контакту відбувається сильне навантаження на матеріал, яке приводить до пластичних деформацій з одного боку і з іншого боку, із-за злипання точок контакту, до формування тріщин на поверхні контактуючого матеріалу і в результаті – до незворотних змін. Для зносу характерні наступні механізми: адгезія (злипання), абразивний знос (стирання), ерозія із-за розриву оксидних покриттів, втома.

Міжатомні взаємодії – це результат руйнування і перетворення атомних зв'язків. Усередині діапазону контактної області завдяки силі адгезії може відбуватися переміщення речовини між точками контакту і спотворення кристалічної решітки. Переміщення речовини стає очевиднішим при комбінуванні матеріалів, які мають більш взаємну адгезивну схожість або хімічну розчинність, створюючи більший знос при контакті схожих поверхонь, чим при різномірних. При абразивному зносі, матеріал стирається із-за нерівностей поверхонь взаємодіючих матеріалів або із-за твердих часток. В основному твердіший матеріал видаляє верхній шар з м'якшого матеріалу під час проходження контакту. Оскільки поверхня металевих матеріалів покрита оксидною плівкою, високі локальні навантаження можуть привести до розриву оксидної плівки. Це приведе до відкриття металевої поверхні і в результаті до формування нової оксидної плівки. Втома – це результат циклічних напружень, які викликають пластичні деформації поверхні.

Вивчення тертя на атомному рівні назване нанотрибологією – це дослідження, виконані шляхом виміру сили тертя за допомогою растрового силового мікроскопа. Нові концепції та інколи інтригуючі, але суперечливі інтуїтивні результати були відкриті з тих пір, коли ця техніка була вперше представлена в кінці 80-х років. Сили тертя породжують гармонійні коливання атомної кристалічної решітки, які розрізняються в двох матеріалах. Енергія механічних коливань, кінець кінцем, виробляє тепло. Це показує, що на атомному рівні тертя це величина, яка залежить від матеріалу і пропорційна фактичній, замість області контакту, що є умовною. Сила додатково пропорційна мірі своєї незворотності, наприклад, вона залежить від коефіцієнта легкості з якої області злипаються одне з одним. Ідеальним для запобігання тертю є матеріал, який чинить опір утворенню хімічних зв'язків з безліччю інших матеріалів. Ця хімічна інертність знайдена в деяких матеріалах, таких як тефлон. На атомному рівні було визначено, що сухе тертя інколи мен-

ше, ніж рідке, тому що рідина надає більший фактичний контакт між поверхнею і рідиною, що наводить до набагато більшого адгезійного тертя. Текстурування може бути перш за все використане для зменшення зтикції (злипання) і тертя спокою, оскільки більш нерегулярні поверхні мають меншу зтикцію. Текстурування також може надавати деяку допомогу змащувальному матеріалу.

5.14.1. Сила тертя на атомному рівні

Міжнародна група дослідників із США і Німеччини успішно застосувала атомну силову мікроскопію для точного визначення значення сили, необхідної для переміщення одиночного атома кобальту по поверхні різних металів (рис. 5.36).

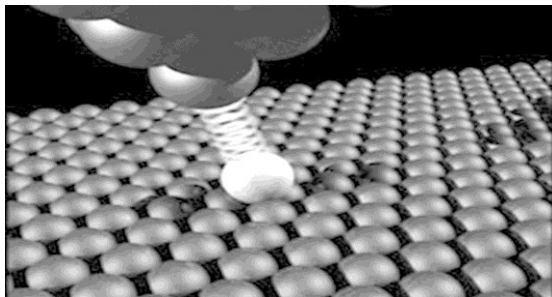


Рис. 5.36. Щуп атомного силового мікроскопа вимірює силу, необхідну для переміщення атома кобальту по поверхні кристала (Science, 2008, 319, 1066) [43]

Ключем для революційної роботи, виконаної Маркусом Терне (Markus Ternes) і колегами з Дослідницького Центру IBM в Каліфорнії і Університету Регенсбурга є атомний силовий мікроскоп [atomic force microscope (AFM)] [44] особливо високої чутливості, обладнаний сенсором qPlus. Метод AFM заснований на скануванні поверхні крихітним віброуючим кантилевером.

При наближенні щупа кантилевера до поверхні він відклоняється під дією поверхневих сил, внаслідок чого змінюється частота коливань кантилевера, вимір зміни частоти коливань дає інформацію про властивості поверхні. Зазвичай амплітуда коливань кантилевера скла-

дає величину порядку десятки нанометрів, що утрудняє проведення операцій з окремими атомами.

У новому сенсорі qPlus використовується жорсткіший кварцовий кантилевер, що нагадує крихітний камертон, амплітуда коливань якого складає вже не нано-, а пікометри. Ця обставина означає, що атомний силовий мікроскоп з сенсором qPlus може з високою точністю вимірювати силу, потрібну для переміщення одиночних атомів.

Дослідники [45] помістили одиночний атом кобальту на поверхню платини і використовували шуп АФМ для переміщення цього атома з одного «поглиблення» платинової поверхні в інше. Відповідно до проведених вимірів сила, що було потрібно для цього переміщення, склала 210 піконьютонів.

5.15. Нанохолодильник для мікрочіпів

Іспанські дослідники розробили матеріал, який може бути використаний в швидкісних комп'ютерах як нанохолодильник для чіпів. Матеріал цей заснований на германієвих наноструктурах і має істотно малу теплопровідність, що робить його потенційним кандидатом в розробці термоелектричних систем, порівнянних по ефективності з кремнієвими.

Останніми роками розробка і виробництво контурів нанорозмірів для інтегрованих систем стало одним з передових тем досліджень у новому матеріалознавстві. Серед найцікавіших і важливіших характеристик при проектуванні мікрочіпів – теплопровідність елементів і пристроїв, інтегрованих в чіп, тобто їх здатність поглинати або відводити тепло. Ця характеристика є вельми критичною при контролі нагріву мікроконтурів і є істотним обмежувачем фізичних розмірів потенційно малих комп'ютерів. Поєднання тепла і електрики створює термоелектричні ефекти, які лімітують можливість охолодження контурів і підвищення потужності обчислень. До теперішнього часу не існує матеріалів, що володіють досить високими властивостями з точки зору термоелектричної поведінки. Ось чому таким важливим для поліпшення термоелектричних властивостей може виявитися створення наноматеріалів, оскільки такі матеріали можуть володіти істотно нижчою теплопровідністю при одночасно високій електропровідності, що і визначає високу термоелектричну ефективність.

Дослідники з кафедри фізики Університету Барселони (UAB Department of Physics) і Інституту матеріалознавства (Barcelona Institute of Materials Science) у спільному проєкті працювали над створенням нового матеріалу, сформованого двома взаємодоповнюючими шарами, один з яких виготовлений з кремнієвих, а інший – германієвих нанокристалів (квантові точки). У порівнянні з існуючими проєктами, тут основною ідеєю є розташування квантових точок у некорельованому співвідношенні в шарах, що є сусідами. Іншими словами, квантові точки з одного шару не збігаються по вертикалі з квантовими точками з іншого шару. Цього добиваються введенням додаткового вуглецевого підшару між шарами кремнієвих і германієвих квантових точок. Проміжний шар приховує інформацію про розміщення квантових точок в шарах напівпровідників, що є сусідами.

Основний результат такої «декореляції» між сусідніми шарами – зменшення теплопровідності, оскільки процес прямого перенесення тепла утруднений із-за відсутності прямих шляхів, перпендикулярних поверхням. Ученим удалося показати, що при переході від вертикально корельованих до некорельованих шарів теплопровідність зменшується більш, ніж у 2 рази. Такий результат серйозно стимулює подальші розробки матеріалів з покращеними термоелектричними властивостями, як альтернативу кремнієвим структурам.

Структури, що базуються на германії можуть бути також успішно використані у високотемпературних застосуваннях, таких як відновлення тепла в процесах горіння і перетворення його в електричну енергію.

Другий і вельми важливий аспект обговорюваного проєкту – це теоретичне обґрунтування теплових властивостей такого матеріалу. Теоретичне дослідження проводилося на простій моделі, заснованій на модифікованому тепловому рівнянні Фур'є, за допомогою якого можна прогнозувати поведінку системи залежно від розмірів її параметрів. Як результат теоретичних розробок – повніше розуміння теоретичних основ поведінки розроблених наноструктурних матеріалів.

Керівник проєкту – Хав'єр Родріґес-В'єхо (Javier Rodriguez-Viejo) – професор кафедри фізики Університету Барселони. Стаття за результатами досліджень була опублікована в журналі Applied Physics Letters: (J. Alvarez-Quintana, X. Alvarez, J. Rodriguez-Viejo, D. Jou, P.D. Lacharmoise, A. Bernardi, A.R. Goni, M.I. Alonso, «Cross-plane thermal conductivity reduction of vertically uncorrelated Ge/Si quantum dot superlattices», Applied Physics Letters, July 2008) [46].

5.16. Солдатська форма, здатна заліковувати рани

Поле бою після закінчення битви – категорично безрадівне видовище, пораненим життєво необхідна термінова постановка діагнозу і негайне лікування або операція. Однак найближчий госпіталь, навіть польовий, може знаходитися дуже далеко, і часто така ситуація стає критичною для життя людини.

За статистикою більшість летальних результатів мають місце протягом 30 хвилин після отримання поранення, і за цей час встигнути можна було б чимало. Саме тому Джозеф Вонг (Joseph Wang) з командою фахівців з нанотехнологій з університету Каліфорнії в Сан - Дієго уклали контракт на 1,6 мільйонів доларів з Управлінням військово – морських досліджень США (US Office of Naval Research – ONR). У рамках договору планується створення унікального «польового шпиталю на чіпі» (Field Hospital on a Chip) [47].

Всі ми чудово знаємо, що всі існуючі технології самолікування серйозно обмежені у своїх можливостях, але тільки не цього разу. Система проводить моніторинг потових виділень, сліз і крові, що в комплексі дозволяє відстежувати характер травм, шок, ураження головного мозку та інші поранення, а лікування здійснюватиметься негайно за участю нанoeлементів, включених у тканину, з якої виготовлена форма (рис. 5.37).



Рис. 5.37. Схема моніторингу солдата з нанoeлементами і чипом для зв'язку з польовим шпиталем

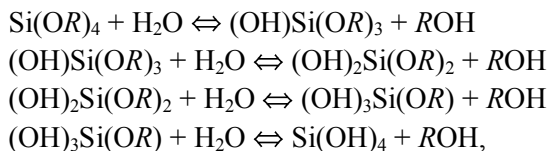
5.17. Наноккомпозити з кераміки і полімерів

Основні структурні параметри наночасток – їх форма і розмір. Фізичні, електронні і фотофізичні властивості наночасток і кластерів, визначувані їх надзвичайно високою питомою поверхнею (відношенням поверхні до об'єму), значно відрізняються від властивостей як блокового матеріалу, так і індивідуальних атомів. Наприклад, якщо розмір кристала золота зменшується до 5 нм, температура плавлення знижується на декілька сотень градусів [48]. Властивості кінцевого наноккомпозиційного матеріалу залежать від природи взаємодії між фазами і будови міжфазних областей, об'ємна доля яких надзвичайно велика.

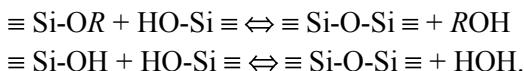
Дуже багато матеріалів – від металів і керамік до біомінералів – складаються з неорганічних наночасток (оксидів, нітриду, карбідів, силікатів і так далі). Вони входять до складу і наноккомпозитів на основі різної кераміки і полімерів. Несумісність цих неорганічних і органічних компонентів – основна проблема, яку доводиться долати при створенні таких матеріалів. Надзвичайно важливо також контролювати в них міру мікрофазного розділення.

Матеріали із сітчастою структурою. Найбільші успіхи в здобутті цих наноккомпозитів були досягнуті золь-гель технологією, в якій вихідними компонентами служать алкоголяти деяких хімічних елементів і органічні олігомери [49].

Спочатку алкоголяти кремнію (титану, цирконію, алюмінію або бору) піддають гідролізу



а потім проводять реакцію поліконденсації гідроксидів



В результаті утворюється кераміка з неорганічної тривимірної сітки. Оскільки золь-гель реакція, що протікає зазвичай у спиртних розчинах мономера і алкоголятів неорганічного попередника $\text{M}(\text{OR})_n$, не вимагає високої температури, в реакційні схеми удається включати

органічні сполуки як у вигляді активних олігомерів, так і готових полімерів.

Як органічний компонент використовують багато з'єднань (полістирол, поліімід, поліамід, полібутадієн і поліметилметакрилат) і залежно від умов реакції і вмісту компонентів отримують матеріали з різною надмолекулярною організацією. Можна створити, скажімо, високодисперсні наноккомпозити на основі полідиметилсилоксана і тетраетоксисилана з включеними в неорганічну сітку олігомерами.

Взагалі методів проведення золь-гель реакції декілька. Дж. Марк, наприклад, запропонував здійснювати гідроліз і конденсацію у набряклій полімерній матриці [50]. В ході такої реакції утворюються взаємнопроникаючі органічна і керамічна сітки, що забезпечує унікальні механічні властивості кінцевого матеріалу. Існує також метод синтезу, в якому полімеризація і утворення неорганічного скла протікають одночасно [51]. За рахунок цього розширюється клас використовуваних мономерів, крім того, при сушці кінцевого продукту не відбувається помітної усадки, як в способі Марка.

Наноккомпозити на основі полімерів і керамік поєднують в собі якості складових компонентів: гнучкість, пружність, переробка полімерів і характерні для стеклої твердість, стійкість до зносу, високий показник світлопереломлювання. Завдяки такому поєднанню покращуються багато властивостей матеріалу в порівнянні з вихідними компонентами. Такі наноккомпозити ще не придбали комерційної цінності. Проте вочевидь, що найближчим часом вони знайдуть вживання як спеціальні тверді захисні покриття і для неорганічних, і для полімерних матеріалів, а також як світлопроводи і оптичні волокна, адгезиви, адсорбенти і, нарешті, як нові конструкційні матеріали.

5.17.1. Шаруваті наноккомпозити

Їх теж створюють на основі кераміки і полімерів, але з використанням природних шаруватих неорганічних структур, таких як монтморилоніт або вермикуліт, які зустрічаються, наприклад, у глинах [52]. Шар монтморилоніту завтовшки ~ 1 нм в ході реакції іонного обміну насичують мономірним попередником з активною кінцевою групою (\square -капролактамом, бутадієном, акрилонітрилом або епоксидною смолою), а потім проводять полімеризацію (рис. 5.37).

Так отримують шаруваті наноккомпозити з високим вмістом кераміки. Ці матеріали характеризуються високими механічними властивостями, термічною і хімічною стабільністю. Але навіть і невелика кількість алюмосилікату значно покращує механічні і бар'єрні властивості полімеру. Так, у порівнянні з чистим поліімідом вологопроникність поліімідного наноккомпозиту, що містить всього 2 мас. % силікату, знижується на 60 %, а коефіцієнт термічного розширення – на 25 %. Відзначимо, основна проблема при створенні шаруватих наноккомпозитів на основі глин і тому подібних керамік – забезпечити рівномірне розкриття шаруватих структур і розподіл мономера за матеріалом.

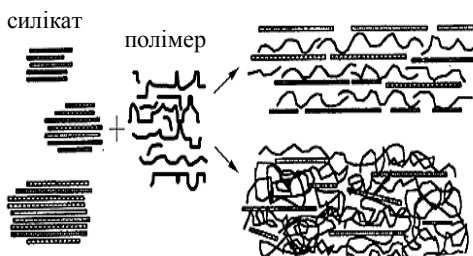


Рис. 5.37. Шаруваті наноккомпозити на основі алюмосилікату і полімеру з низьким його вмістом (справа вгорі) і високим.

Як впливає з вищевикладеного, перехід до нанорозмірних структурних складових нових матеріалів істотно покращує їх властивості (механічні, термічні, хімічні). Композитна кераміка додатково до жаро- і хімічній стійкості набуває також міцності і високої вологостійкості. Попит на стійкі, а значить надійні матеріали, був і буде завжди.

5.17.2. Полімерні наноккомпозити

Один з цікавих і перспективних напрямів в науці про полімери і матеріалознавство останніх років – розробка принципів здобуття полімерних наноккомпозитів. Що ж є цими матеріалами нового класу? За визначенням, композиційними називають матеріали, що складаються з двох або більш за фази з чітким міжфазним кордоном (рис. 5.38).

На практиці ж це – системи, які містять підсилюючі елементи (волокна, пластини) із різним відношенням довжини до перерізу (що і створює підсилюючий ефект), занурені у полімерну матрицю. Питомі механічні характеристики композитів (нормовані на щільність) помітно вище, ніж у вихідних компонентів. Саме завдяки підсилюючому ефекту композити відрізняються від наповнених полімерних систем, в яких роль наповнювача зводиться до здешевлення ціни кінцевого продукту, але при цьому помітно знижуються механічні властивості матеріалу.



Рис. 5.38. Композиційні матеріали – ізотропний і орієнтований – та їх характерні властивості при різних наповнювачах: склі, вуглецю, арамідноволокном тощо

Композиційні матеріали розрізняються типом матриці (органічна, неорганічна), її переробкою (термопласт, термосет), типом підсилюючих елементів, їх орієнтацією (ізоτροпна, одновісьорієнтована) і безперервністю. Механічні властивості композитів залежать від структури і властивостей міжфазного кордону. Так, сильна міжфазна взаємодія між матрицею і волокном-наповнювачем забезпечує високу міцність матеріалу, а значно слабкіше – ударну міцність. У звичайних композиційних матеріалах фази мають мікронні і субмікронні розміри. Спостережувана тенденція до поліпшення властивостей наповнювача (підсилюючого елементу) при зменшенні його розмірів пояснюється зниженням його макроскопічної дефектності. Проте в цілому фізичні властивості кінцевого композиту не можуть перевершувати властивостей чистих компонентів. Інша справа, наноккомпозити – структуровані матеріали із середнім розміром однієї з фаз менше 100 нм. Відмітимо, в 80-х роках почали отримувати і молекуля-

рні композити, в яких сегменти з жорстких ланцюгів в принципі не можуть утворити окрему фазу. Про нано- і молекулярні композити і піде далі мова.

5.18. Новий спосіб одержання композиційних матеріалів «наночастка–вуглецеве нановолокно»

Нові наноматеріали, що складаються з вуглецевих нанотрубок або нановолокон, декорованих наночастками металів (наприклад, платини або палладія), перспективні для застосування як хімічні сенсори, сорбентів водню, електрокаталізаторів паливних елементів [53].

Науковці постійно шукають такі способи одержання цих нанокомпозитів, які дозволили б найбільше повно використати їхні унікальні властивості. Про деякі нові методики повідомляється в публікаціях [54]. Але, виявляється, досить ефективним може виявитися вміле застосування давно відомого способу. У недавній спільній японсько-корейській роботі повідомляється про одержання вуглецевих нановолокон з наночастками палладія на поверхні за допомогою електроспінінга (*electrospinning*) і наступної термообробки [55].

Процес електроспінінга – витягування найтоншого волокна (на мікро- або нанорівні) з рідини під дією електричного поля – відомий більше 100 років. Але він був запатентований [56] ще в 1902 році! Важливий крок від теорії до промислового виробництва волокон і пряжі з полімерних прекурсорів був зроблений в 1934 р. у Німеччині [57]. Російські вчені також внесли великий вклад. Технологія виробництва нетканих волокнистих матеріалів, заснована на електростатичному витягуванні волокон з розчинів полімерів, була розроблена для потреб атомної промисловості в сорокових роках минулого століття в СРСР у НДФХІ ім. Л.Я. Карпова під керівництвом І.В. Петрянова-Соколова. Вона застосовується й при виробництві фільтрів Петрянова. Останнім часом електроспінінг став надзвичайно популярним. Відбулося це завдяки розвитку нанотехнологій. Виявилось, що з його допомогою можна одержувати нановолокна із самих різних матеріалів – полімерів, композитів, напівпровідників, металів, навіть кераміки. Більше того, використовуючи різні конструкції й модифікації апаратур, описані в огляді [58], можна *in situ* формувати ансамблі нановолокон, що розширюють можливості застосування.

Електроспіннінг зацікавив і нанобіотехнологів, зокрема, для виробництва волокон медичного призначення. «Класичний» варіант пристрою показаний на рис. 5.39.

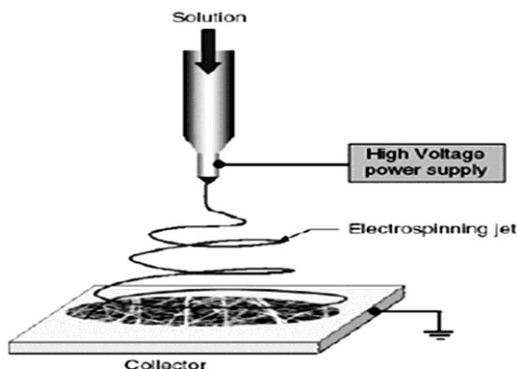


Рис. 5.39. Типовий пристрій електроспіннінга [58]

Для синтезу вуглецевих нановолокон з наночастками *Pd* автори [56] модифікували методику в такий спосіб. Вони додали в розчин полімерного прекурсору (поліакрилонітрила) хлорид паладію. Отримані нановолокна стабілізували термообробкою на повітрі (280 °C, 1 година). Стабілізація на повітрі – важливий крок для перетворення органічних волокон у вуглецеві без порушення морфології волокна. Катіони паладію, захоплені волокном при його формуванні в процесі електроспіннінга, при цьому перетворюються в наночастки оксиду паладію діаметром менш 10 нм. (Автори відзначають, що безсумнівний вплив каталітично активного паладію на процес стабілізації ще має бути детально вивчити). Потім проводять термообробку в атмосфері аргону (300 і 800 °C, 1 година), що приводить до появи на зовнішній поверхні волокон рівномірно розподілених круглих наночасток металевого паладію (100–200 нм). Утворення часток металу підтверджується відповідними піками на рентгенівських дифрактограмах (рис. 5.40).

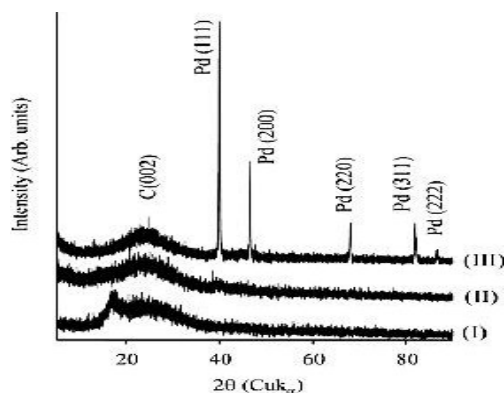


Рис. 5.40. Рентгенівські дифрактограми вихідних нановолокон (I), нановолокон після стабілізації на повітрі (II) і після термообробки в атмосфері аргону (III)

Дані скануючої електронної мікроскопії для нановолокон на різних стадіях синтезу наведені на рис. 5.41.

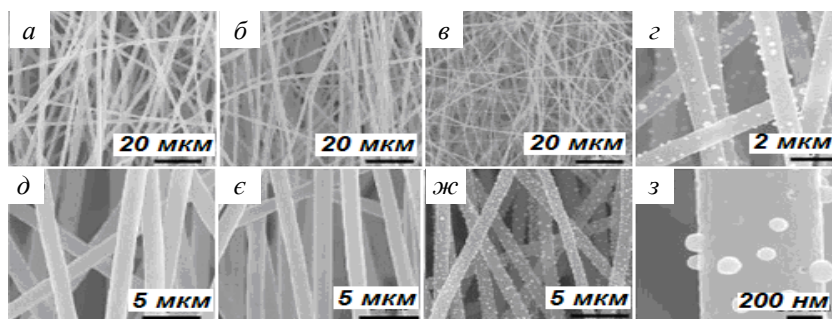


Рис. 5.41. Мікрофотографії отриманих нановолокон (а, б), у т.ч. після стабілізації на повітрі (в, з) і термообробки в атмосфері аргону (д–ж)

Такий спосіб одержання нановолокон, декорованих наночастками металу, має ряд переваг перед звичайним синтезом нановолокон або нанотрубок на каталізаторах: 1) не потрібно видаляти частки каталізатора, 2) нановолокна можуть бути отримані у вигляді тонкої тканини, 3) частки Pd частково впроваджені у волокно й тому міцно пов'язані з його зовнішньою поверхнею. Цим методом, на думку ав-

торів [56], можуть бути отримані матеріали на основі вуглецевих волокон з наночастками різних металів (наприклад, Au, Ag, Pt, Ru, Rh, Os, Ir), які без подальшої обробки можуть використатися як ефективні електроди (нано-Pt), у біо/газових сенсорних (нано-Au) і противомікробних (нано-Ag) пристроях, як фільтри й ін.

Таким чином, можливі області застосування не обмежуються фізикою, хімією, матеріалознавством і технологією, але також включають медицину й біологію [58].

5.19. Структура і діелектричний відгук нанокомпозитних твердих розчинів $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$

Добре відомо, що розмірні ефекти наводять до значних змін характеристик не лише фазових переходів (ФП), але й фізичних властивостей матеріалів, що ультрадисперговані. Ці ефекти стануть найбільш істотними, якщо характерний розмір нанооб'єктів стає порівняним з кореляційною довжиною критичних флуктуацій параметра. Нітрит натрію (NaNO_2) є прекрасним модельним об'єктом для дослідження властивостей наноструктурованих матеріалів. Внаслідок гарної змочуваності він легко вводиться в різні штучні та природні пористі матриці з різною геометрією, топологією і зв'язністю пір. Причому у разі використовуванні широкого набору пористих матриць з різними середніми діаметрами нанопор, можна послідовно прослідити вплив зменшення розміру наночасток і їх просторової організації на спостережувані макроскопічні властивості. А можливість здобуття великих об'ємів подібних нанокомпозитних матеріалів (НКМ) дозволяє використовувати додаткові методи досліджень макро- і мікроскопічних особливих властивостей і структури НКМ, у тому числі розсіяння нейтронів, вимір теплоємності, ЯМР, дослідження внутрішнього тертя і модуля зрушення. У останні роки такі дослідження, включаючи і дослідження діелектричного відгуку, проводилися для НКМ з нітритом натрію на основі опалів [59], пористого склу [60–67], хризотілових асбестів [68] і мезопоруватих структур MCM-41 і SBA-15 [69]. Для даних НКМ були виявлені не лише гігантське зростання діелектричної проникності на низьких частотах [59, 64] і значне збільшення провідності в параелектричній фазі [67, 69], але і зміна роду ФП від першого до другого при розмірах нанокластерів менше 50 нм [60, 69, 70]. Було

також показано, що у високотемпературній фазі виникає стан об'ємного передплавлення, що характеризується значним зростанням амплітуд теплових коливань іонів [65], збільшенням рухливості іонів натрію [64], різким зменшенням модуля зрушення і внутрішнього тертя [70]. Для НКМ на основі пористих стекел спостерігалася пониження температури сегнетоелектричного ФП при зменшенні середнього діаметру пір [71]. Для нітриту натрію, упродовженого в мезопористі матриці MCM-41 і SBA-15, спостерігалася явна залежність властивостей НКМ від температурної передісторії, зокрема від багатократності циклів охолодження/нагрівання з проходом через точку ФП [61, 69]. Пояснити отримані результати можна, передбачивши, що навіть в низькотемпературній фазі співіснують два агрегатні стани: нормальне кристалічне і розплав. Таким чином, видно, що цей НКМ володіє цілим рядом цікавих фізичних властивостей, які роблять його привабливим не лише для систематичного дослідження, але і для можливого практичного використання (наприклад, як мікроскопічний аналог конденсаторів з великою ємністю). На жаль, температура ФП нітриту натрію (437 K), що значно вище кімнатної. Це істотно обмежує сферу його можливого застосування. З іншого боку, добре відомо, що додавання до нормального сегнетоелектрика домішок діелектрика дозволяє знизити температуру ФП.

Як таку домішку було обрано нітрит калію, який досить близький по температурі плавлення і властивостям до нітриту натрію, добре змішується з останнім у розплаві, утворюючи безперервний ряд твердих розчинів [73, 74], а також добре змочує вихідну матрицю з пористого скла. Далі наводяться результати дослідження структурних і діелектричних властивостей НКМ, отриманих при впровадженні твердих розчинів $\text{NaNO}_2\text{--KNO}_2$ (з концентраціями нітриту калію 5 і 10 mol. %) у пористе скло з середнім діаметром пір 70^{10}Å , методами нейтронної дифракції та діелектричної спектроскопії.

5.19.1. Характеристика зразків і методика експерименту

Нітрит натрію має при кімнатній температурі (у сегнетоелектричній фазі) орторомбічну структуру (просторова група № 44 – $\text{Im}2\text{m}$) з постійним елементарним вічком $a = 3.57\text{ Å}$, $b = 5.578\text{ Å}$, $c = 5.39\text{ Å}$. Спонтанна поляризація направлена уздовж осі b , а її виникнення пов'язане з впорядкуванням груп NO_2 уздовж цієї осі, супро-

воджуваним зсувом іонів натрію уздовж напрямку b . Параметр порядку $= f_1 - f_2$, де f_1 і f_2 – заселеності кристалографічних еквівалентних позицій для груп NO_2 . У високотемпературній фазі (вище 438 К) з'являється дзеркальна площина, перпендикулярна вісі b , і структура відповідає просторовій групі $I mmm$ (№71), а обоє можливих положення нітритних груп заселені рівноімовірно. У вузькому температурному діапазоні 437–438 К спостерігається невідповідна фаза, пов'язана з частковим розупорядкуванням груп NO_2 уподовж напрямлення a .

Нітрит калію (KNO_2) при температурах вище 315 К (фаза 1, $a = 6.66 \text{ \AA}$) має структуру типу NaCl , в якій орієнтації груп NO_2 сферично розупорядковані [75]; у фазі 2 ($264 < T < 315 \text{ К}$) структура є ромбічною ($R3^-$), а орієнтація груп NO_2 залишається розупорядкованою відносно осі 3^- . Середній діаметр пор в поруватому склі визначався з даних по ртутній порометрії, пористість склу складала 24–28 %. Заздалегідь просушені пластини порожньої матриці поміщалися в розплав, що містить 5 або 10 mol % нітриту калію, і витримувалися в цьому розплаві до 12 год. під вакуумом. Далі поверхня зразків шліфувалася і ретельно очищалася від залишків масивного матеріалу. Заповнення упровадженням матеріалом досягало 22–24 % від загального об'єму матриці. Із залишків розплаву виготовлялися зразки у вигляді порошків для проведення порівняльних досліджень структур масивних і наноструктурованих твердих розчинів.

Нейтронографічні дослідження проводилися на порошковому дифрактометрі на реакторі ВВР-м (ПІЯФ, Гатчина) при довжині хвилі падаючих нейтронів $\lambda = 1.3823 \text{ \AA}$ і на дифрактометрі високого дозволу Е9 (НМІ, Берлін, Німеччина) при $\lambda = 1.7974 \text{ \AA}$ у діапазоні температур 300–447 К. Діелектричний відгук (дійсна і уявна частини) досліджувався на плоскопаралельних пластинах розміром $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}$ з електродами із золота з використанням програмно-керованого LCR-метра в частотному діапазоні 12 Hz–100 kHz. Виміри проводилися у вакуумі, всі зразки заздалегідь прогрівалися для видалення залишкової води. Стабільність підтримки температури у вимірювальному циклі була не гірша ніж 0.5 К.

Обговорення результатів. На рис. 5.42 приведені дифрактограми, отримані для масивних твердих розчинів $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ при $x = 0.05$ і 0.1 при кімнатній температурі.

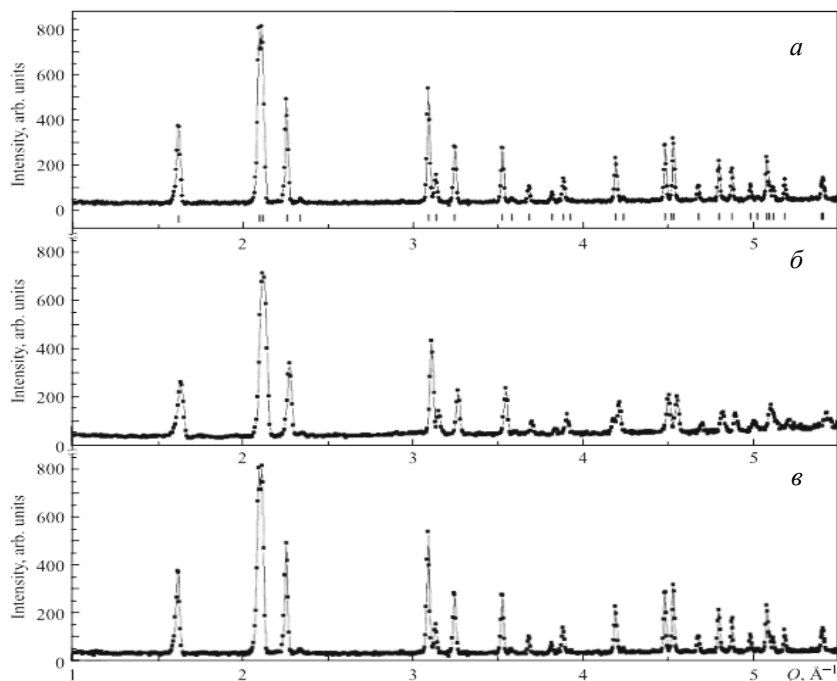


Рис. 5.42. Дифракційні спектри розсіювання нейтронів на масивних твердих розчинах $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ при $x = 0$ (а), 0,05 (б) и 0,1 (в) при 20 °С.

Вертикальні штрихи на частині а вказують положення пружних піків при $x = 0$

З рис. 5.42 добре видно, що структура відповідає очікуваній орторомбічній; жодних додаткових піків, які можна було б ідентифікувати як що належать масивному KNO_2 , не спостерігалися. Таким чином, можна стверджувати, що вихідні матеріали є однофазними твердими розчинами із структурою нітриту натрію, що відповідає іншим літературним даним [73, 74]. Проте слід зазначити, що для розчину з 5 mol % нітриту калію співвідношення інтенсивностей пружних піків декілька відрізняється від спостережуваних для складу без домішки KNO_2 . Найбільш вірогідні причини такого перерозподілу інтегральної інтенсивності можуть бути поява текстури (виділеною орієнтації кристалітів) або зміна позиційних параметрів атомів, що наводить до зміни структурного чинника F (інтенсивність пружних віддзеркалень пропорційна F_2). Оскільки як зразки використовувалися досить дрібнодисперсні порош-

ки твердих розчинів, а не кераміка, та поява текстури мало ймовірна. Обробка експериментальних дифрактограм дозволила визначити позиційні параметри атомів і показала, що для твердих розчинів положення іонів Na і K (оскільки амплітуди ядерного розсіювання нейтронів для цих елементів однакові) декілька відрізняються від властивих масивному матеріалу. У обох випадках величина R -фактора, що характеризує якість підгонки, не перевищує 6,2 %, що свідчить про файну згоду експериментальних результатів і вибраної моделі.

У разі НКМ ситуація змінюється кардинально: якщо для чистого нітриту натрію співвідношення інтенсивності піків залишаються практично незмінними в порівнянні з масивним матеріалом (рис. 5.43, *а*), то для обох НКМ на основі твердих розчинів співвідношення інтенсивностей різко змінюється (рис. 5.43, *б*, *в*).

Оскільки для матеріалів, упродовженних в матриці з випадковою (по орієнтації) дендритною 3D-системою пор, то мало вірогідна поява текстури, яка спостерігає перерозподіл інтенсивності пов'язаної або із зміною структурного чинника (тобто із зміною позиційних параметрів), або з великою анізотропією теплових коливань відповідних іонів.

Непрямым свідомством на користь останнього припущення є значне збільшення (особливо для складу з 10 mol % нітриту калію) ізотропних чинників Дебая-Уоллера, отримане з обробки дифракційних спектрів. На жаль, недостатня статистика, особливо при великих значеннях переданого імпульсу Q , не дозволила нам отримати величини анізотропних середньоквадратичних зсувів для НКМ, що містять тверді розчини. Такий експеримент слід проводити з використанням синхротронного випромінювання, що дозволить визначити зсуви не лише для натрію, але і для калію. Раніше було показано, що в нітриті натрію в сегнетофазі структурний чинник для пружних віддзеркалень має наступний вигляд [76]:

$$F^2 = F_{\text{real}}^2 + \eta^2 F_{\text{im}}^2,$$

де F_{real} і F_{im} – дійсна і уявна частини структурного чинника, а η – параметр порядку.

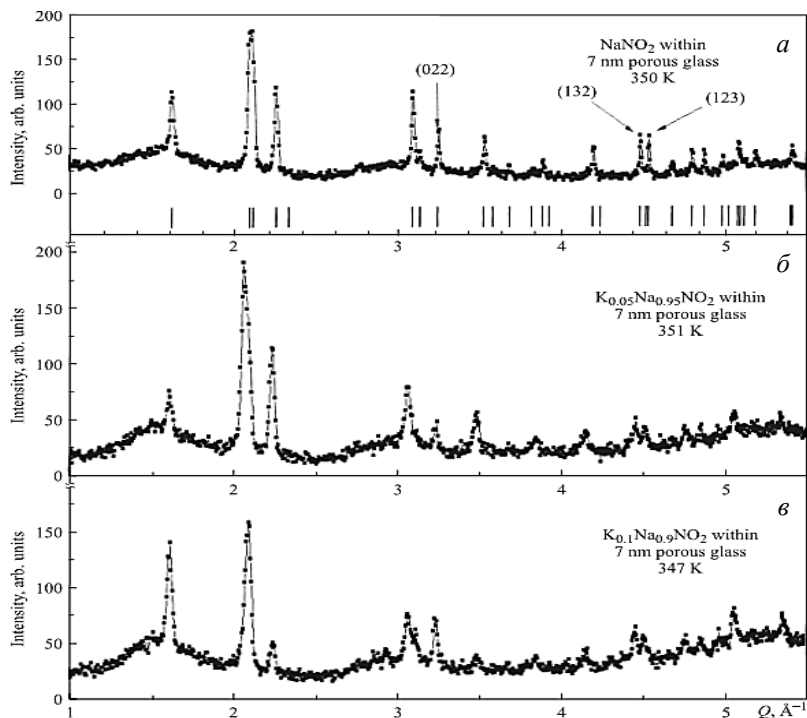


Рис. 5.43. Дифракційні спектри розсіяння нейтронів на НКМ, що мають тверді розчини $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ при $x = 0$ (а), 0,05 (б) і 0,1 (в) при різних температурах. На (а) вертикальні штрихи вказують положення пружних піків для НКМ при $x = 0$, стрілками відмічені положення піків, інтенсивність яких пропорційна квадрату параметрів порядку

Легко показати, що існує два сімейства пружних рефлексів з принципово різною залежністю F_2 від параметра порядку. Так, для віддзеркалень типу (011) (110) (101) (020) $F_{\text{real}}^2 \gg F_{\text{im}}^2$, і інтенсивності даних піків не залежать від параметра порядку. Для другого сімейства (типа (022), (132), (123) – їх положення вказані рис. 5.43, а стрілками $F_{\text{real}}^2 \ll F_{\text{im}}^2$, і інтенсивності цих піків пропорційні η^2 , тобто з температурної залежності інтенсивності даних піків можна безпосередньо отримати температурну залежність параметра порядку. Отримані залежності представлені на рис. 5.44.

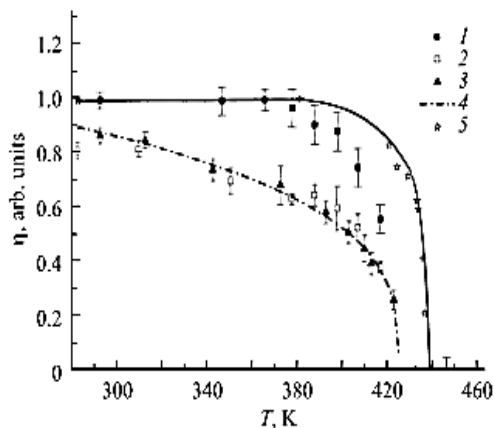


Рис. 5.44. Температурні залежності параметру порядку НКМ з $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ (1–4) і масивного нітриту натрію (5) при x : 1 – 0,1; 2 – 0,05, 3 – 0; 4 – підгонка ступеневою залежністю $(1 - T/T_c)$ при $T_c = 423,6$ (2,1) К і $\beta = 0,33$ (4) при $x = 0$ за даними робіт [66, 71]; 5 – данні при $x = 0$ [76]; крива проведена для наглядності

З рис. 5.44, (крива 2) добре видно, що для НКМ з 5 mol % нітриту калія, температурна залежність параметра порядку добре збігається із залежністю, спостережуваною для наночасток нітриту натрію (крива 3) у подібному пористому склі, тоді як для твердого розчину з 10 mol % KNO_2 (крива 1) аж до 380 К параметр порядку дорівнює одиниці, і лише при вищих температурах починається відхилення від залежності, спостережуваної в масивному матеріалі, що також співпадає з даними інших дослідників [76]. З порівняння приведених залежностей видно, що істотного пониження температури ФП для НКМ при збільшенні концентрації калію не спостерігається.

На рис. 5.45 приведені температурні залежності параметрів вічка a , b і c для НКМ, що містять нітрит натрію і тверді розчини на його основі. Слід зазначити, що для обох складів твердих розчинів величини цих постійних при низьких температурах дещо більше, ніж значення для чистого нітриту натрію в аналогічному пористому склі, тобто об'єм елементарного вічка при допіруванні калієм злегка збільшився.

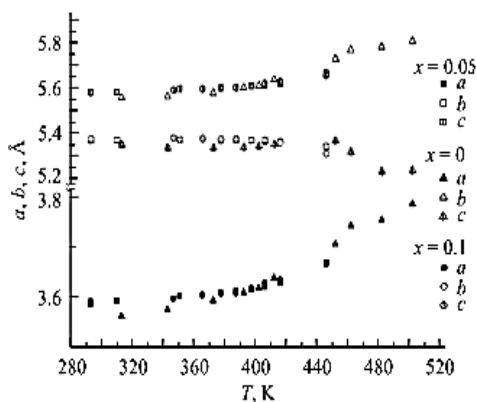


Рис. 5.45. Температурні залежності параметрів елементарного вічка a , b , c для НКМ з $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ при $x = 0,05$ і $0,1$

Отримані експериментальні температурні залежності дійсною і уявною частин діелектричної проникності нітриту натрію, упродовженого у 7 нм пористе скло, приведені на рис. 5.46.

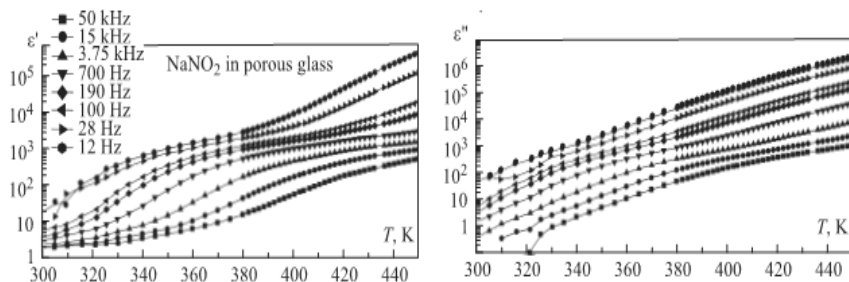


Рис. 5.46. Температурні залежності дійсної ϵ' і уявної ϵ'' частин діелектричної проникливості для НКМ з нітритом при різних частотах

Гігантське зростання діелектричного відгуку на низьких частотах із зростанням температури, мабуть, пов'язане з неоднорідною провідністю даних НКМ (різке зростання провідності в частках нітриту в стані передплавлення і низька провідність скла). На жаль, в даний час немає теоретичних розрахунків ефективної діелектричної проникності середовищ з випадковою (на відміну від МСМ і опалів,

де канали утворюють впорядковану 3D-систему) дендритною 3D-системою наноканалів, і аналіз діелектричного спектру можна провести лише з використанням емпіричних функцій, як, наприклад, це було зроблено в роботі [77]. У нашому частотному і температурному діапазонах вигляд спектру діелектричних втрат добре описується сумою двох вкладів: члена, пов'язаного із провідністю та функцією Коула, що описує релаксаційний внесок. Із зростанням температури величина n зростає від 0,7 до 0,9 і прагне до одиниці при високих температурах (рис. 5.47), тобто до значення, яке виникає в разі кризової провідності.

Цей експериментальний факт також підтверджує раніше висловлене припущення про виникнення стану об'ємного переплавлення при температурах вище 380 К. З рисунка видно, що, по-перше, вклад провідності в області низьких температур для НКМ з калієм значно нижче, ніж в разі нанокомпозитного нітриту натрію, а по-друге, при низьких температурах параметр n для НКМ з 10 mol % калію явно менше (тобто вклад провідності менший), ніж для НКМ з 5 mol % калію, а значення n близькі до одиниці, досягаються для 10 % твердого розчину при набагато вищих температурах.

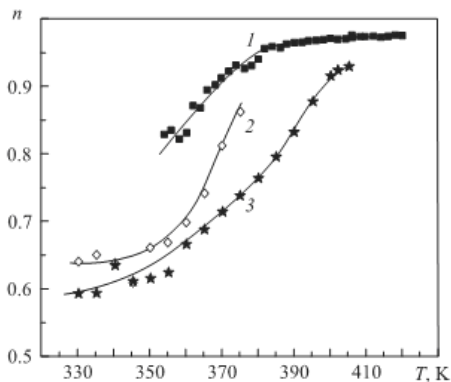


Рис. 5.47. Температурні залежності параметра n для НКМ з твердими розчинами $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ при x : 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1

Для можливих практичних застосувань дуже важливе відношення $\text{tg } \delta$ уявної ("00) і дійсної ("0) частин діелектричної проникності, що характеризує величину діелектричних втрат. В області аномальних високих значень n величина $\text{tg } \delta$ досягає 10 і навіть більших значень,

що істотно знижує привабливість даного наноструктурованого матеріалу для можливих практичних застосувань [78]. Оскільки зростання провідності наноструктурованого нітриту натрію, на нашу думку, пов'язане з різким зростанням рухливості іонів натрію. Тому ми передбачили, що введення в систему малорухливих іонів калію могло б значно понизити втрати, істотно не впливаючи при цьому на структуру з'єднання. Атомне оточення в структурі нітриту калію близько до наявного в нітриті натрію, але KNO_2 є звичайним діелектриком при всіх температурах. З іншого боку, рухливість іонів калію істотно нижча ніж іонів натрію. Тому був досліджений діелектричний відгук наноструктурованих твердих розчинів $\text{NaNO}_2 - \text{KNO}_2$ з концентрацією нітриту калію 5 і 10 mol %. Проте, характер залежностей істотно не змінився. Але, як і передбачали, введення калію дозволило значно зменшити величину $\text{tg}\delta$.

Проведені дослідження особливостей структури і діелектричного відгуку НКМ на основі твердих розчинів $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ у сегнето- і параелектричній фазах показало, що допіювання калієм наводить до перерозподілу інтенсивності пружних піків при збереженні просторової групи симетрії, характерної для масивного нітриту калію.

Отримані температурні залежності параметра порядку (T) для даних НКМ і показано, що збільшення концентрації калію наводить до «посилювання» грат, що виявляється у зміні залежності (T) і в значному зменшенні параметра $\text{tg}\delta$, що характеризує діелектричні втрати, в області аномальної високій діелектричній проникності. Видимого пониження температури ФП із зростанням молярного вмісту калію виявлено не було.

Резюме

Відкриття вуглецевих нанотрубок ставиться до найбільш значних досягнень сучасної науки. Ця форма вуглецю за структурою займає проміжне положення між графітом і фулеренами. Однак по багатьом властивостям вона різко відрізняється як від перших, так і від других. Тому нанотрубки варто розглядати як новий матеріал з унікальними фізико-хімічними властивостями, що відкриває більші можливості для широкого застосування.

Розмаїтість нових і незвичайних механічних, електричних і магнітних властивостей трубок забезпечує основу прориву в наноелект-

роніці й наномеханіці. Реальною стала перспектива зробити одноелектронні транзистори й чипи із щільністю запису 10^{14} біт/см², плоскі дисплеї, що споживають на порядок менше електроенергії для своєї роботи тощо. Вже зараз нанотрубки використовуються в якості кантилеверов в атомно-силових електронних мікроскопах, що дозволяють побачити як окремі атоми, так і молекули. Розглядається питання про створення нанопідшипників ковзання, нанодрилів і наномонтажних станочків на основі трубок.

Нанотехнології дозволять не тільки рятувати метали від іржі та створять надпродуктивні комп'ютери наступного покоління, вони також проведуть революцію в управлінні матерією, як свого часу, комп'ютери привели до маніпулювання інформацією.

Поперед нас чекає захоплююча робота з конструювання й виготовлення наноелектронних і наномеханічних пристроїв, які значно полегшать життя людини.

За допомогою створених наноприладів можна контролювати температуру як макро, так і нанопристроїв, або за допомогою мембранного плазмо фільтра очищати кров.

Показано, що структури, зібрані з нанодротів кремнію мають перевагу дуже слабкої відбивної здатності в широкому діапазоні видимого спектру, яке може бути отримано без спеціально розроблених антивідбивних покриттів

Контрольні запитання до розділів 5.1.–5.19.

1. Яким чином можна істотно змінити властивості нанокристалічних матеріалів?
2. Чому при розробці інформаційних середовищ із великою щільністю запису використовують кластери наноструктурованих твердих тіл?
3. Яку поверхню мають нанотрубки?
4. Яку електронну провідність мають нанотрубки?
5. Чому електронна провідність наночастиць ваща ніж у визнаних провідників Cu і Ag?
6. Чому більшість наночастиць має ширину забороненої зони від 0,1 до 2 еВ?

7. Як за допомогою кута орієнтації графітової площини щодо осі трубки визначити якою буде металева або напівпровідникова провідність?
8. Пояснити, як геометричними параметрами – хиральністю (кутом скручування) визначити діаметри нанотрубок?
9. Чому електричні поля, що виникають уздовж осі наночастиці (трубки) за рахунок холодної емісії електронів?
10. Чому вся маса, що зосереджена в поверхневому шарі наночастиці (нанотрубки) має аномально високу питому поверхню?
11. Чому діаметр трубки й кут згортання (або крок згортання) звичайно характеризуються вектором згортання?
12. Що таке вектор трансляції в нанотехнології?
13. Для чого застосовують диспергацію крім нерозщеплення нанозв'язків?
14. Для чого розчин після диспергації заливають у центрифугу?
15. Для чого по кварцовій трубці продувають газоподібну суміш $C_2H_2 : N_2$ у відношенні 1:10?
16. Якій модуль пружності уздовж поздовжньої осі трубки, у левова-ної сталі й найбільш пружного металу ітрію відповідно?
17. Як проводять вимір електричного опору індивідуальної нанотрубки чотиризондовим методом?
18. Від чого руйнуються провідники з чистих металів (Au, Ag, Cu) при пропущенні електричного струму щільністю біля 10^6 A/cm^2 ?
19. При якому електричному струмі відбувається руйнація через Джоулеве нагрівання й електроміграцію атомів провідників з Au, Ag, Cu?
20. Чому коли трубки розташовані перпендикулярно підкладці, величина струму емісії перебуває в гарній відповідності з відомим виразом Фаулера-Нордгейма? $I = c \exp[-(k\phi^{3/2} / E)]$, у якому c і k – константи; ϕ – робота виходу електронів з металу; E – напруженість електричного поля в тих місцях, де здійснюється вихід електронів (у вершинах нанотрубок).
21. Що повинен мати холодний катод, використовуваний як генератор електронів?
22. Чому холодний катод повинен мати гарну поверхневу однорідність емісійних характеристик, високу стабільність струму, достатню яскравість джерела, малий розкид електронів по енергіях?

23. Чому, коли були отримані вуглецеві нанотрубки, стало питання про ролі циркуляції кругових струмів по окружності трубки в магнітних процесах?
24. Що в 25 разів більше діамагнітної сприйнятливості алмаза?
25. Чому магнітні властивості виявляються в скупчені нанотрубок, сформованих у вигляді стовпчиків, поверхні яких виткані розрізаної павутиною з багат шарових нанотрубок?
26. Який вигляд мають багат шарові нанотрубки з щільною неупорядкованою плетінкою?
27. Чому оксид нікелю NiO має безліч перспективних вживань в термоелектричних пристроях, газових сенсорах, електродах, електрохромних плівках, сонячних батареях і в каталізі?
28. Де розташовані в періодичній системі хімічних елементів наночастки, леговані лантанідами (лантаніди – сімейство з 15 f -елементів, що складається з лантану і 14 йому подібних)?
29. Коли низько енергетичне випромінювання, наприклад, інфрачервоне або видиме конвертується у високоенергетичне випромінювання?
30. Чому наночастки, леговані рідкоземельними іонами, мають багато більше переваг у порівнянні з масивними матеріалами?
31. Чому для цілей експерименту найкращі результати по синтезу наночасток оксиду ітрію (Y_2O_3), легованого іонами гольмію і тулію були отримані методом спільної преципітації?
32. Чому люмінесценція після спонтанного переходу атома на вищий енергетичний рівень залежить від розміру часток і структури кристала?
33. Який вигляд має люмінесцентний сигнал $\text{Ho}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ після переходу атома на вищий енергетичний рівень при лазерному збудженні на довжині хвилі 532 нм?
34. Чому нанороботи дешеві при виробництві, нешкідливі для організму і легко управляються, можуть стати відмінною альтернативою традиційним хірургічним інструментам?
35. Пояснити сенс «розумного покриття», яке допомагає запобігати іржавити металам і як такі покриття розпізнає місця, в яких метал почав іржавіти, на найраніших стадіях, коли процес неможливо помітити неозброєним оком?
36. Який вплив розміру часток на фільтрацію УФ випромінювання розглядається на основі теорії розсіювання Мі?

37. Чому структури, зібрані з нанодротів кремнію мають перевагу дуже слабкої відбивної здатності в широкому діапазоні видимого спектру?
38. Як можна отримати наноструктури без спеціальних антивідбивних покриттів слабкої відбивної здатності?
39. Який вигляд має графік відбивної здатності наноструктур з різними коефіцієнтами заповнення?

6. БІОМАТЕРІАЛИ

Вступ

Біоматеріали – це матеріали, покликані замінити пошкоджені ділянки організму: їх окремі органи і тканини. Наприклад, перелом або травма кістки веде до необхідності заміни штучним імплантатом пошкодженої області. При ослабленні слуху пацієнтові необхідний слуховий апарат. Пластична хірургія, коли люди хочуть якось змінити риси свого обличчя, теж вдається до допомоги біоматеріалів.

Біоматеріали можна умовно розділити на дві групи: трансплантати і імплантати. Особливе місце займають біоматеріали, побудовані з клітин або є їх носіями.

Перша група – це органи і тканини, пересаджені від самого пацієнта або його близьких родичів (наприклад, нирка, ділянку кістки, шкіра). У такому випадку проблеми сумісності матеріалу або не виникає, або, навпаки, орган відторгається, зате при вдалому результаті він повністю забезпечує необхідне функціонування. Однак неможливість передбачення підсумків пересадки, а також більш ніж обмежена кількість трансплантатів накладають свої обмеження на даний тип біоматеріалів

Друга група – це «неживі» матеріали, що не мають безпосереднього відношення до організму: полімери, керамічні блоки, скелети коралів тощо. У разі імплантатів проблеми генетичної несумісності матеріалу не виникає, тут постає питання про його принципової токсичності або біосумісності. Імплантати можуть бути зроблені в будь-якій кількості, щоб забезпечити необхідний попит, що є їх безсумнівним плюсом, проте повністю відновити функції замінного органу вони не в змозі.

Як виявилось, при створенні досконалих біосумісних імплантатів величезне значення має організація біоматеріалу на нанорівні, а саме наявність різних включень або пустот нанометрового розміру призводить до кардинального поліпшення біосумісності. Так,

наприклад, використання нанопористого полімеру при виготовленні штучного серцевого клапана дозволяє домогтися 3-4-кратного прискорення адаптації організму до чужорідного тіла, а нанотекстурування поверхні аортного катетера дозволяє знизити ймовірність його відторгнення на 80 %. Іноді проводять поверхневе модифікування біоматеріалів невеликою кількістю антисептика в нанокристалічному стані для запобігання запальних процесів після імплантації.

Абсолютно нові горизонти відкриваються при використанні останніх досягнень генної інженерії та операцій з клітинними культурами. Представляється можливим «заселяти» клітинами імплантований біоматеріал (наприклад, при заміні кістки, яка є досить пористим матеріалом) з тим, щоб поступово матеріал у середовищі організму розчинився, а клітини побудували б на його основі природну біологічну кісткову тканину – відбулася б біомінералізація. Особливу роль відводять при цьому стовбуровим клітинам, які потенційно можуть відновити будь-які пошкоджені тканини. У цьому випадку також надзвичайно важлива організація матеріалу на нанорівні, що дозволяє матеріалу, з одного боку, бути досить «дружнім» до стовбурової клітці, а з іншого боку, швидко розчинятися в організмі.

Проводяться роботи в галузі створення тканин, вирощених у живильному середовищі на основі клітин людини, яка потребує допомоги. Такі тканини не тільки не викликають ускладнень при заміні ними пошкоджених ділянок (адже вони ідентичні тканинам конкретного пацієнта), а й за всіма властивостями повторюють втрачені або пошкоджені органи.

Саме успіх в області створення біоматеріалів відкриває дорогу до збільшення тривалості життя людини, а нанотехнології і, тим більше, розвиваються останнім часом біонанотехнології займають тут далеко не останнє місце.

6.1. Сучасні матеріали в стоматології

Виділяють наступні групи стоматологічних цементів: цинк-фосфатні (фосфат-цемент, вісфат-цемент, уніфас), бактерицидні (фосфат-цемент з сріблом, діоксидфосфат), цинк-ксідевгенолові цементи (каріосан), силікатні (силіцин, силіцин-2, алюмоцемент), силікофосфатування (силідонт, лактодонт, інфантід), полікарбоксилатні цементи, склоіономірні цементи.

6.1.1. Цинк-фосфатні цементи

Випускаються порошок і рідина в комплекті. Компоненти порошку: 75–90 % оксиду цинку (забезпечує адгезію), з додаванням оксиду кремнію (додання скловидності, прозорості, блиску), оксиду магнію (збільшення пластичності і механічної міцності), оксиду кальцію (прискорення схоплювання, в'язкості), оксиду алюмінію (збільшення міцності і твердості). Рідина – водний розчин ортофосфорної кислоти.

6.1.2. Фосфат-цемент

Порошок жовтого або світло-жовтого кольору, складається на 90 % з оксиду цинку, 60 % оксиду магнію, 4 % оксиду кальцію. Рідина – 35 % водний розчин ортофосфорної кислоти, з додаванням фосфатів: цинку, алюмінію, магнію для зниження швидкості взаємодії порошку і рідини.

6.1.3. Методика замішування

На гладку поверхню скла роздільно наносять порошок і рідину в співвідношенні 4:1. Порошок ділять приблизно на 4 частини, додають послідовно до рідини і ретельно розтирають. Правильно замішаною вважається маса, якщо вона не тягнеться за шпателем при його відриві, а обривається, утворюючи зубці по 1 мм. Якщо маса вийшла густа, можна додавати рідину, яку треба приготувати, або замінити. Максимальний адгезивний період пломбувального тесту 4–8 хвилин.

Позитивні властивості: хороша адгезія, коефіцієнт теплового розширення близький до коефіцієнта теплового розширення тканин зу-

ба, не дратує пульпу, непроникний для кислот і мономерів постійної пломби, має низьку теплопровідність, рентгеноконтрастен.

Негативні властивості: розсмоктується в ротовій рідині, низька механічна міцність, не володіє протизапальну й антисептичну дію, не володіє естетичними якостями.

Показання до застосування: як ізолюючої прокладки під постійну пломбу; для постійної пломби під штучну коронку або для пломбування молочних зубів; пломбування кореневих каналів за показаннями; фіксація ортопедичних конструкцій.

6.1.4. Уніфас

Уніфікований фосфат-цемент. За рахунок матриці на основі молібдата аммонія має гарну адгезію як до металу, так і до тканин зуба, більш міцний і хімічно стійкий.

Вісфат-цемент (вісмут-цемент). Порошок має такий же склад, що і фосфат-цемент, але з додаванням 3 % оксиду вісмуту. Випускається 3 відтінків: світло-жовтий, золотисто-жовтий і темно-жовтий. Рідина – 37 % водний розчин ортофосфорної кислоти. Має хорошу адгезію, швидше твердне, більш міцний і рентгеноконтрастен, менш розчинний, має бактерицидні і бактериостатичні властивості, проте здатний змінювати колір твердих тканин зуба. Максимальний адгезивний період пломбувального тесту 3–3,5 хвилини. Методика замішування аналогічна замішуванню фосфат-цементу.

Показання до застосування: як ізолюючої прокладки під постійну пломбу; для постійної пломби під штучну коронку або для пломбування молочних зубів; фіксація ортопедичних конструкцій.

6.1.5. Бактерицидні

Фосфат-цемент з сріблом, аргіл, уніцем.

Фосцем – фосфат-цемент з додаванням срібла. Володіє вираженими бактерицидними властивостями. Методика приготування і застосування аналогічні фосфат-цементу, але не можна використовувати як прокладки під пломбу на зубах фронтальної групи, оскільки срібло забарвлює тканини зуба в сірий колір.

Діоксифісфат – цемент з додаванням діоксида також має бактеріцидні властивості, механічно міцний, малорозчинний, не фарбує тканини зуба.

6.1.6. Силікатні. Силіцин, Силіцин-2, Велацин

Випускаються в комплекті порошок-рідина. Компоненти порошку – оксид кремнію (29–47 %), оксид алюмінію (15–35 %), кальцій (до 14 %), фториди (до 15 %), незначна кількість солей магнію, заліза, фосфору. Випускається 7 забарвлень.

Позитивні властивості: за кольором близький до емалі, фтористі з'єднання надають антикарієсогенні властивості, зменшують розчинність емалі, знижують можливість появи вторинного карієсу.

Недоліки: токсичний, тому застосовується на живих зубах тільки з ізолюючою прокладкою, слабка адгезія (немає оксиду цинку), мала механічна міцність (крихкість і ламкість), відносно висока розчинність в порожнині рота.

Методика замішування. На гладку поверхню скла наносять 1 мм порошку і 5–7 крапель рідини. Порошок поступово додають до рідини, замішують пластмасовим шпателем, так як металевий змінює колір пломби.

Показання до застосування: пломбування фронтальної групи зубів за наявності порожнин 3, 4, 5 класів по Блеку.

6.1.7. Силікофосфатні

Це силікатні цементи, модифіковані цинк-фосфатними компонентами.

Силідонт, веладонт.

Випускається в комплекті порошок-рідина. Порошок – 80 % порошку силіцина і 20 % фосфат-цементу. Рідина – розчин ортофосфорної кислоти.

Позитивні властивості: добра адгезія, механічна міцність і хімічна стійкість вища, ніж у силіцина.

Негативні властивості: токсичний, не естетичний (білого кольору, непрозорий), недостатньо міцний і стійкий в порівнянні з сучасними пломбувальними матеріалами.

Техніка замішування аналогічна силіцину.

Показання до застосування: пломбування жувальної групи зубів, 1, 2, 5 класи за Блемом.

Пломбування фосфатними, бактерицидними, силікатними, силіконфосфатними полікарбоксилатними цементами слід проводити в умовах ізоляції зуба від слини і ретельному висушуванні пломбованої порожнини.

6.1.8. Склоіономерні цементи

Склоіономерний цемент (поліалкеновий цемент) складається з типових для стоматологічних цементів компонентів – порошку і рідини, затвердеваючи внаслідок кислотно-основної реакції. У звичайних склоіономерних цементах використовуються водні розчини полікарбонових кислот (полімери алкенових кислот), наприклад, поліакрилові кислоти та їх сополімери з ітаконою або малеїною кислотою. Карбоксильна група полімерної кислоти взаємодіє з іонами кальцію і утворюється міцна полімерна матриця. Ця ж кислота забезпечує хімічну адгезію з кальцієм емалі та дентину. Випускаються хімічного, світлового затвердіння, подвійного затвердіння. Внаслідок висушування заморожуванням кислоти можна додавати безпосередньо до порошку, щоб підвищити точність дозування рідини і порошку. Рідинний компонент водозатверджуючих склоіономерних цементів складається з дистильованої води або винної кислоти. Порошковий компонент складається з кальцій-алюміній-силікатного скла з включенням кристалізованих, насичених фторидом кальцію крапельок. Фтор, після нанесення пломби, протягом тривалого часу виділяється в порожнину рота, надаючи органічний захист проти карієсу в крайовій області пломби.

Реакція зв'язування обох головних компонентів протікає в три етапи.

Кислота вивільняє з силікатного скла іони кальцію і алюмінію. Так як іони кальцію вивільняються швидше, то вони першими всту-

пають в реакцію з кислотою. Після змочування кальцієвих містків з поліакрилату кислотою утворюється гель карбоксилату, чутливий до вологи і висихання. При первісному попаданні вологи збільшується час зв'язування, зменшуються міцність і твердість, спостерігаються втрата прозорості, пористість і шорсткість поверхонь, підвищена ерозія пломби. Внаслідок висихання склоіономерний цемент стає непрозорим, розтріскується і не повністю зв'язується. Тому необхідний захист за допомогою лаків, бондингу або матриць. Іони алюмінію проникають в матрицю через кілька годин, утворюючи при цьому водорозчинний гель кальцій-алюміній-карбоксилату.

Методом спікання можна вплавити метал в частинки скла. Що застосовується з цією метою в більшості випадків срібло служить амортизатором і підвищує міцність на вигин і стійкість до стирання. Модифіковане таким чином скло називається кермет цементом (кераміка–метал–склоіономерний цемент).

До третьої групи належать склоіономерні цementsи світлового і подвійного твердіння, рідинні компоненти яких, крім кислоти, містять, наприклад, гідрофільні мономери (гідроксилметакрилат – НЕМА), Bis-GMA і фотоприскорювачі. Внаслідок світлової сополімеризації метакрилату з групами поліакрилової кислоти утворюються ковалентні та іонні зв'язки, що сприяють затвердінню матеріалу.

Методика застосування. Порошок ретельно перемішують. Замішують у строгому співвідношенні порошок–рідина, зазначеному фірмою-виробником. Після забору порошку слід ретельно і щільно закрити кришку флакона, так як порошок гігроскопічний.

Необхідно накладення цементу на злегка зволожену не пересушену поверхню, так як висока концентрація іонів сприяє дифузії рідини дентинними каналцями назовні.

Крім того, склоіономерні гідрофільні, вони вбирають невелику кількість рідини з поверхні дентину і дентинних трубочок, що покращує адгезію. Тому відразу після внесення матеріалу пломбу покривають захисними лаками (вони випускаються в комплекті) для запобігання проникнення рідини з порожнини рота. Остаточну обробку пломби проводять через 24 години.

Позитивні властивості: хімічна адгезія, що не вимагає кислотного протравлення; біологічна сумісність з тканинами зуба; відсутність токсичного впливу на пульпу поступово виділяється фтор,

що надходить у тканини зуба і підвищує стійкість зуба до демінералізації (протикаріозний ефект); низька усадка полімеризації; коефіцієнт теплового розширення близький до коефіцієнта теплового розширення тканин зуба; рентгеноконтрастні.

Недоліки: недостатня механічна міцність; задовільні естетичні якості.

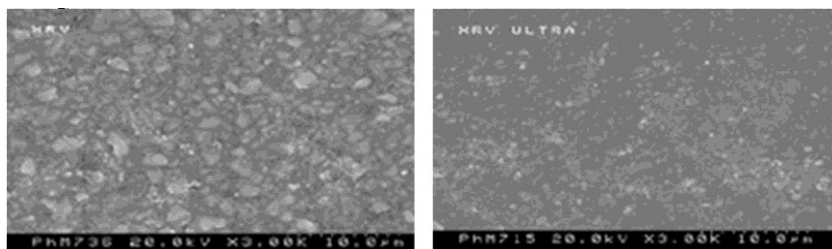
Показання до застосування: пломбування порожнин в основному III і V класів, пломбування уражень зубів карієсом (гіпоплазії, клиновидних дефектів, ерозії); пломбування порожнин молочних зубів всіх класів; в якості ізолюючих прокладок; в якості герметика; створення основи реставрації (основна частина порожнини заповнюється іономерним цементом, а поверхневий шар – композиційним матеріалом); відновлення коронки зуба під штучну коронку, вкладку; відновлення кукси коронки перед зняттям зліпка; фіксація ортопедичних конструкцій; пломбування каналів.

6.1.9. Композитні матеріали

Композитні матеріали – найбільш затребувані стоматологічні матеріали для пломбування зубів. Композит являє собою матеріал для пломбування, що складається з органічної матриці (синтетичної смоли) і неорганічного наповнювача – дрібнодисперсного кварцового порошку. Розмір часток кварцу залежить від того, для пломбування яких зубів використовується даний матеріал. Так, для матеріалів з метою пломбування, що застосовуються для відновлення жувальних зубів, основною вимогою є міцність. У таких матеріалах використовують великі частки кварцу. Розміри частинок складають, приблизно, 3,5 мкм. Завдяки цьому, пломба здатна витримувати велике жувальне навантаження і мінімально стиратися з часом.

Матеріали для пломбування, що застосовуються для відновлення «передніх» зубів, повинні задовольняти високі естетичні вимоги. Тобто максимально імітувати колір і прозорість відновлюваного зуба і добре поліруватися, щоб блиск пломби відповідав блиску природного зуба. Тому, частки кварцу в таких матеріалах повинні бути дуже дрібними – приблизно 0,01–0,08 мкм. У стоматології існує такий термін – «сухий блиск». Він означає здатність осушеної від слини відполірованої пломби імітувати блиск живого зуба. Щоб максимально точно «потрапити в колір» при постановці пломби, набір матеріалу для пломбування і есте-

тичної реставрації зубів складається з різних за кольором і прозорості композитів (рис. 6.1).



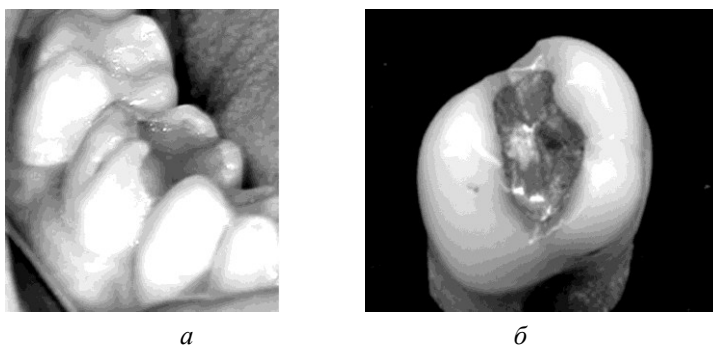
a

б

Рис 6.1. Структура пломбувального матеріалу для жувальних (*a*) і передніх (*б*) (фронтальних зубів)

Композитні матеріали бувають хімічного і світлового (фото-або геліокомпозити) затвердіння.

Композити хімічного затвердіння мають невисокими естетичними якостями, але досить міцні, в т.ч. при лазерної імплантації (рис. 6.2).



a

б

Рис. 6.2. Пломба хімічного затвердіння (*a*) і лазерна імплантація зубів (*б*)

Композити світлового затвердіння зручні в застосуванні, мають досить високі естетичні показники. Виробники, що випускають пломбувальні матеріали надають великий вибір геліокомпозитів, що відповідають найвищим вимогам.

Приклади пломбування зубів матеріалами світлового затвердіння наведені на рис. 6.3.

У 1989 р. на Міжнародному конгресі клінічної пародонтології терміном «спрямована тканинна регенерація» (СТР) вирішено позначати операцію на досягнення регенерації з роз'єднанням окремих тканин. Основний принцип, на якому побудована методика СТР, – це використання клітинного фільтра (або мембрани), які заповнюють кістковий пародонтальний дефект. Мембрани діляться на два основні класи за ознакою резорбіруємої (розсмоктовуються і не розсмоктовуються).

Мембрани у вигляді окремих клаптів підганяють під дефект в рані і укладають на місце, використовуючи стерильні оболонки. При цьому краї фіксують гвинтами до кістки, попередньо формуючи в ній отвори борами певної товщини, а також шовним матеріалом. Підготовлену мембрану перед накладенням прошивають так, щоб фіксуюча нитка проходила по мембрані навколо краю, прилеглого до шийки зуба. До і після накладення мембрани під нею в області кісткових дефектів укладають остеотропний матеріал. Мембрану закривають клаптями, які потім вишивають.

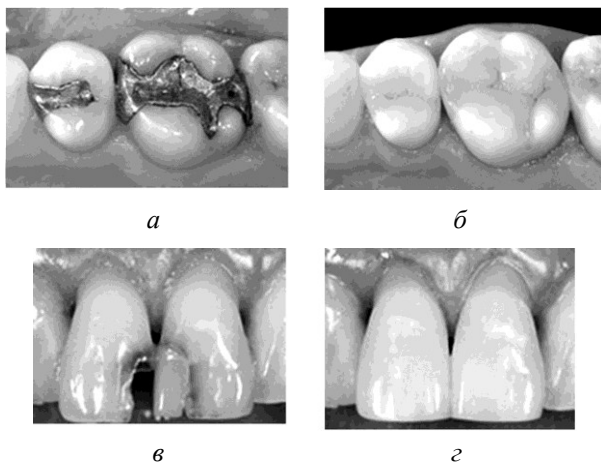


Рис. 6.3. Заміна старих пломб з срібної амальгами (а) на композити світлового затвердіння (б) і до реставрації (в) і після (г) центральних верхніх різців

Терміни розробки різних остеотропних препаратів значно відрізняються один від одного. За різними даними, повна резорбція підсад-

кового матеріалу з перетворенням його структур в структури власної кістки може займати від 2 міс («Колапол») до 4 років (Bio-Oss) [1]. За даними рентгенограм, поступова перебудова підсадкового матеріалу у власну кістку проявляється у вигляді тонкої смужки на кордоні контакту матеріалу з кісткою (рис. 6.4).

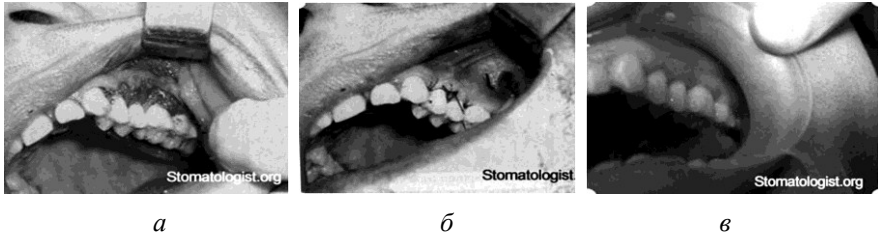


Рис. 6.4. Мембрана повністю перекриває імплантований кістковий матеріал (а), рановий дефект вшитий вузловими швами з вікрилу (б) і результат розробки через 6 місяців (в)

6.1.10. Остеотропні матеріали для заміщення кісткової тканини

Одним з найбільш ефективних пластичних матеріалів у травматології та ортопедії застосовують біокompatційний матеріал нового покоління Остеоматрикс, розроблений фірмою ТОВ «Конектбіофарм» спільно з тканинним банком ЦІТО.

Отримано хороші результати з відновлення кісткової тканини при використанні остеотропних матеріалів (гідроксиапатиту, біокераміка, демінералізований кістковий матрикс та ін.) в комплексі з клітинним матеріалом, в тому числі з мезенхимной стовбуровими клітинами (МСК). Одним з ортодоксальних напрямів диференціювання МСК є диференціювання в остеобласті/остеоцитів. Дані дослідження показали, що остеотропний матеріал утворює каркас для формування кісткової тканини і стимулює диференціювання МСК у напрямку остеоцитів.

Остеотропна мембрана містить колаген і лікарський засіб – глікозамінглікани, додатково містить кістковий порошок. Компоненти беруть у певному кількісному співвідношенні. Отримують Остеотропну мембрану шляхом змішування компонентів і висушування отри-

маної суміші, після висушування суміш ущільнюють до товщини 0,1–1,0 мм і структурують.

Швейцарські остеотропні матеріали easy-graft™ і easy-graft™ CRYSTAL, на основі β -три-кальцій-фосфату і гідроксиапатиту, в реабілітації стоматологічних хворих.

6.1.11. Політетрафторетилен (ПТФЕ)

У 1982 р. дослідники компанії Gore (США) продемонстрували здатність мембран з біосумісного політетрафторетилену (ПТФЕ) запобігати міграції епітелію в область пародонтальних дефектів (Scantlebury TV, 1993). Перший комерційно доступний бар'єр з ПТФЕ, спеціально призначений для спрямованої тканинної регенерації (НРТ), був запатентований Gore і схвалений Американською стоматологічною асоціацією в 1986 році (комерційна назва матеріалу «Gore-Tex Regenerative Material»). Ці нерезорбуючі мембрани з успіхом застосовують і до цих пір (рис. 6.5).

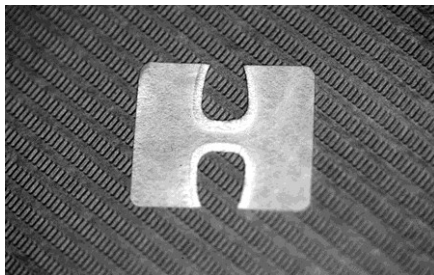


Рис. 6.5. Мембрани Gore-Tex

Мембрани Gore-Tex вважаються «золотим стандартом» для нерезорбуючих мембран. Неодноразово на безлічі клінічних прикладів були показані переваги застосування мембран з політетрафторетилену над іншими видами мембран [1]. ПТФЕ-мембрани, незважаючи на незмінність використовуваного для виробництва матеріалу, продовжують залишатися джерелом модернізації. У 1999 р. В.П. Лошкар'єв і співавтори продемонстрували результати використання мікропористих ПТФЕ-мембран (торгова марка TefGen). Показано, що TefGen-мембрани не потребують первинному закриттю і видаляються без повторного оперативного втручання і, отже, без додаткової травми тка-

нин. У 1995 р. С. Quinones і співавтори змоделювали і показали поетапне утворення кісткової тканини при використанні ПТФЕ-мембран з перфорованою структурою. Було доведено, що така підготовка мембран покращує їх фізіологічні властивості і прискорює процес формування нової кістки.

6.1.12. Силікон

Силікони (поліорганосилоксани) – кисневмісні високомолекулярні кремнійорганічні з'єднання з хімічною формулою $[R_2SiO]_n$, де R = органічна група (метильних, етильних або фенільних). Зараз цього визначення дотримуються вже вкрай рідко, і в «силікони» об'єднуються також поліорганосилоксани (наприклад, силіконові масла типу ПМС, гідрофобізатори типу ГКЖ або низькомолекулярні каучуки типу СКТН) і навіть кремнійорганічні мономері (різні силани), стираючи відмінності між поняттями «силікони» і «кремнійорганіки».

На сьогоднішній день мембрани з політетрафторетилену (ПТФЕ) практично поодинокі представляють клас нерезорбуючих мембран, хоча такими властивостями, як біосумісність і стабільність в рані, володіє і ряд інших матеріалів, причому вельми доступних. До таких матеріалів відноситься силікон. Застосування силіконової гуми широко відомо в медицині. Різні силоксанові композиції використовують для виготовлення ендопротезів, заступників тканин, широко застосовують у хірургічній косметології (Л.А. Брусова, 1996; А.А. Адамян та ін. 1997).

Розвиток технології виробництва силікону в нашій країні дозволяє підтримувати задані нормативні властивості силіконової гуми на рівні світових стандартів (зокрема, виробництво силіконових мембран компанією «Медс» стандартизовано по ISO 9001), при цьому вартість кінцевого продукту невисока. У практичному плані безумовним гідністю силікону є можливість створити мембрану безпосередньо під даний дефект, з урахуванням місцевих факторів. У світовій практиці є досвід використання силіконових бар'єрів. У 1993 р. V. Lescovic і спів-авт. для закриття штучних кісткових дефектів застосували 4 різних види мембран – полікарбонатну, силіконову, ПТФЕ і полікапролактанову. Через 6 міс. мембрани з силікону і ПТФЕ показали схожі результати: приріст кістки на 2,3–2,5 мм

(0,5–0,7 мм у контролі), при цьому запалення під час установки мембран в рані було виражено мінімально. При використанні полікарбонатної і полікапролактанової мембрани відзначено виражене запалення прилеглих до мембрани тканин, а приріст кістки склав 1,5–1,7 мм.

Таким чином, продемонстрована ефективність силіконових бар'єрів як мінімум на рівні ПТФЕ-мембран. Говорячи про матеріали для НРТ, необхідно відзначити, що при використанні мембрани, як одного з найважливіших компонентів НРТ, в наших умовах на перший план виходить їх вартість. Про це часто говорять вітчизняні дослідники-клініцисти. Так, Ф.Ф. Лосєв (1999), аналізуючи закордонний досвід застосування мембран, вказував, що повне перенесення такого досвіду в наші умови найчастіше гальмується дорожнечою виробів. Про це ж свідчить і незначна кількість експериментальних робіт вітчизняних авторів. Застосування доступних і ефективних матеріалів для НРТ, зокрема, мембран, виготовлених вітчизняними виробниками, дозволяє істотно розширити потенціал російських пародонтологів. Сьогодні в нашій країні налагоджено випуск силіконових мембран для НРТ пародонту (рис. 6.6).

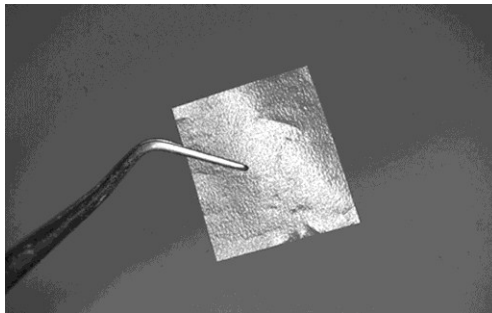


Рис. 6.6. Силіконова мембрана

Вони успішно пройшли експериментальні та клінічні випробування у відділенні пародонтології ЦНДІС. Мембрани з силікону демонструють ефективність на рівні мембран Gore-Tex, а за технічними характеристиками і зручності застосування багато в чому перевершують. Разом з тим вартість вітчизняних мембран в кілька разів нижче, ніж у їхніх зарубіжних аналогів. Унікальний досвід використання силіконових мембран є у відділенні пародонтології

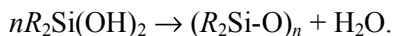
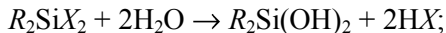
ЦНДІС, щодо їх застосування для хірургічного лікування пародон-титу виконана кандидатська дисертація (П.В. Чупахін, 2001). При-чому багато які з виконаних операцій є унікальними для всієї прак-тики пародонтології. Так, вперше вдалося провести часткову реко-нструкцію альвеолярного відростка у зубів з повністю зруйнованим пародонтом. Значимі і результати, що стосуються відновлення на-скрізних фуракаційних поразок, збільшення висоти альвеолярного відростка при горизонтальних дефектах, закриття дигесценцій і т.д.

Силікони мають будову у вигляді основного неорганічного кремній-кисневого ланцюга (...-Si-O-Si-O-Si-O-...) з приєднаними до нього бічними органічними групами, які кріпляться до атомів кремнію. У деяких випадках бічні органічні групи можуть з'єднувати разом два або більше кремнійорганічних ланцюгів. Ва-ріюючи довжину основного кремнійорганічного ланцюга, бічні групи і перехресні зв'язки, можна синтезувати силікони з різними властивостями.

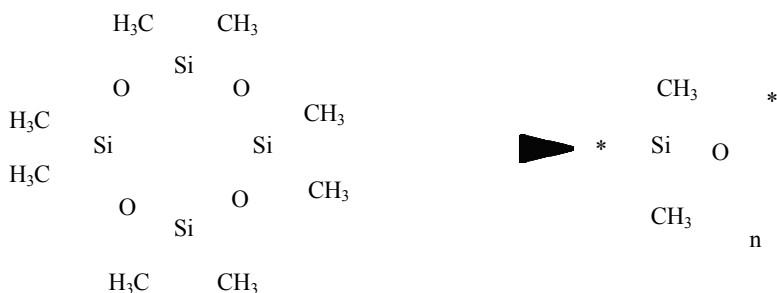
Силікони діляться на три групи, в залежності від молекулярної ваги, ступеня зшивання, виду та кількості органічних груп у атомів кремнію:

1. «Силіконові рідини» – менше 3000 силоксанових ланок.
2. «Силіконові еластомери» – від 3000 до 10000 силоксанових ланок.
3. «Силіконові смоли» – понад 10 тисяч силоксанових ланок і висока ступінь зшивання.

Поліорганосилоксани синтезуються стандартними методами хі-мії полімерів, включаючи поліконденсацію і полімеризацію. Один з найбільш поширених методів – гідролітична поліконденсація функці-оналізованих діорганосиланів – дихлорсиланів, діалкокси-і діацилокси, діаміносиланів. Метод заснований на гідролізі функціональних груп, що ведуть до утворення нестійких діорганосиланолів, які олігомері-зуються з утворенням циклосилоксанів:



Утворені в реакційній суміші циклосилоксани далі полімеризу-ються по аніонному або катіонному механізму:



Найбільш енергійно процес гідролітичної поліконденсації йде з дихлорсиланами, однак у цьому випадку виділяється хлороводень, що, в деяких випадках, таких як синтез полімерів для виробів медичного призначення, неприйнятно. У цих випадках використовують діацетоксисилани – при цьому в процесі гідролітичної поліконденсації утворюється нетоксична оцтова кислота, однак процес протікає значно повільніше. Для синтезу силіконових каучуків з молекулярною масою ~ 600000 і вище використовується іонна полімеризація заздалегідь синтезованих циклосилоксанів. Заміщені силонові прекурсори з великою кількістю кислотоутворюючих груп і меншою кількістю алкільних груп, таких як метилтрихлорсилан, можуть використовуватися для введення розгалужень та/або поперечних зв'язок в полімерних ланцюгах. В ідеальному випадку кожна молекула такого з'єднання стане точкою розгалуження. Це використовується у виробництві твердих силіконових гум. Аналогічно прекурсори з трьох метильних груп можуть використовуватися для обмеження молекулярної ваги, оскільки кожна така молекула реагує з одним реакційним центром і, таким чином, утворює кінець силіконового ланцюжка. Сучасні силіконові гуми виробляються з тетраетоксисиланів, що реагують більш м'яко і контролювано, ніж хлорсилани.

Силікон знайшов широке застосування в будівництві і в побуті. Силікони мають ряд унікальних якостей в комбінаціях, відсутніх у будь-яких інших відомих речовин: здібності збільшувати або зменшувати адгезію, надавати гідрофобність, працювати і зберігати властивості при екстремальних і швидкозмінних температурах або підвищеної вологості, діелектричні властивості, біоінертністю, хімічна інертність, еластичність, довговічність, екологічність. Це обумовлює

їх високу затребуваність у різних областях. Так, наприклад, силіконові рідини та їх емульсії широко застосовуються як або в основі: силіконових протиадгезійних мастил для прес-форм, гідрофобізуючих рідин, силіконових масел і пластичних (консистентних) мастил, силіконових амортизаційних і демпфуючих рідин, силіконових теплоносіїв та охолоджувальних рідин, силіконових діелектричних і герметизуючих складів, силіконових піногасників, різних добавок і модифікаторів.

Силіконові еластomers застосовуються у вигляді силіконових низькомолекулярних і високомолекулярних каучуків, силіконових герметиків холодного затвердіння, силіконових гум гарячого затвердіння (високомолекулярних), силіконових компаундів холодного затвердіння (низькомолекулярних), рідких силіконових гум гарячого затвердіння (LSR).

Силіконові смоли

Силіконові смоли найчастіше застосовуються в сополімерах з іншими полімерами (силікон/алкід, силікон/полієфіри і т. д.) у складах для нанесення покриттів, що відрізняються стійкістю, електроізоляційною здатністю або гідрофобністю.

Силікон використовується для виготовлення ущільнень – силіконових прокладок, кілець, втулок, манжет, заглушок і багато чого іншого. Силіконові вироби мають ряд якостей, що дозволяють використовувати їх навіть в таких умовах, де застосування традиційних еластомерів неприйнятно. Вироби з силікону зберігають свою працездатність від -60°C до $+200^{\circ}\text{C}$. З морозостійких типів силіконових гум – від -100°C , з термостійких – до $+300^{\circ}\text{C}$. Ущільнювальні кільця з силікону стійкі до впливу озону, морської і прісної води (у тому числі киплячій), спиртів, мінеральних масел і палив, слабких розчинів кислот, лугів і перекису водню.

Силіконові вироби стійкі до впливу радіації, УФ випромінювання, електричних полів і розрядів. При температурах вище $+100^{\circ}\text{C}$ вони перевершують по ізоляційним показникам всі традиційні еластomers. Фізіологічна інертність і нетоксичність силіконових виробів використовуються практично в будь-яких промисловостях.

Нерідко виникають помилки при перекладі з англійської мови через схожість написання англійських термінів *silicon* [ˈsɪlɪkən] (крем-

ній) і silicone [silikəʊn] (силікон). Зокрема, саме таким чином у російській мові з'явився розхожий топонім «Силіконова долина».

Через високу вартість силіконів у продажу нерідкі їх підробки, найчастіше підробляється силіконова гума і силіконові герметики: їх підмінюють поліхлорвінілом і акриловими герметиками. Для швидкого розпізнавання підробки в побутових умовах досить підпалити невеликий шматочок перевіряється зразка: на відміну від органічних сполук на основі вуглецю, використовуваних для підробок, силіконові матеріали загоряються насилу, а при горінні виділяють не чорну сажу (вуглець) а білу (діоксид кремнію). Слід пам'ятати, що в деяких силіконових композиціях вуглець присутній в обмеженій кількості, тому наведемо різні сполуки кремнію: гексафторосилікат натрію ($\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$); гексафторосилікат (IV) калію ($\text{K}_2[\text{SiF}_6]$); карбід кремнію (SiC); кремнефтористоводородна кислота ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$); кремнієві кислоти ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$); метасилікат калію (K_2SiO_3); метасилікат натрію (Na_2SiO_3); метилсілан ($\text{CH}_3\text{-SiH}_3$); муассаніт • нітрид кремнію (Si_3N_4); оксид кремнію (II) (SiO); оксид кремнію (IV) (SiO_2); ортосилікати натрію (Na_4SiO_4); польові шпати • сила (SiH_{2n+2}); силікагель ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$); силіциди сурми (Si_3Sb_4); силіконове масло • силікони ($[\text{R}_2\text{SiO}]_n$); силіцид ванадію (V_3Si); силіцид вісмуту (Si_3Bi_4); силіцид кальцію (CaSi_2); силіцид літію (Li_6Si_2); силіцид магнію (Mg_2Si); силіцид молібдену (MoSi_2); силіцид полонію (SiPo_2); силіцид ренію (ReSi); сульфід кремнію (SiS_2); тетрабромід кремнію (SiBr_4); тетраїодид кремнію (SiI_4); тетрасилікат калію ($\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$); тетрафторид кремнію (SiF_4); трихлорсилану (SiHCl_3); хлорид кремнію (IV) (SiCl_4); хлориди кремнію.

6.1.13. Колаген

Біорезорбція матеріалу майже завжди супроводжується запальною відповіддю навколишніх тканин. Важливо, щоб ця відповідь була мінімальним і оборотним і не впливав на процеси регенерації. У цьому відношенні в якості матеріалу для мембран НРТ найбільш доступним залишається нативний колаген в зв'язку з практично ідентичним будовою його у тварин і у людини. Крім того, виробників приваблює можливість отримання великої кількості доступного для виробництва мембран матеріалу.

У процесі біорезорбції структури ксеноколагену включаються до структури кров'яного згустку і регенеруючих тканин пацієнта, позитивно впливають на ріст і організацію фібрилярних структур.

Важливо і те, що за своїми фізичними властивостями ксеноколагену може бути використаний як мембрани. Успіх застосування колагенових мембран неодноразово демонструвався різними дослідниками. А. Sculean і співавт. (1999) прооперували 52 дефекту з використанням колагенових мембран. Середній приріст кісткової тканини склав 3,4 мм. А. Shieh і співавт. (1997) використовували колагенові мембрани для усунення рецесій ясен в області 10 дефектів 1–2 класу за Miller.

Величина рецесій становила в середньому 2,5 мм. Застосування мембран дозволило зменшити рецесії на 1,66 мм і збільшити приріст клінічного прикріплення на 1,34 мм. Для збільшення термінів розробці W. Burns і співавт. (2000) успішно використовували двошарову колагенову мембрану. Ефективність втручань щодо усунення рецесій ясенного краю з використанням таких мембран зросла з 63 до 87 %. С. Yukna і співавт. (1996) порівнювали результати застосування колагенових мембран в методиці НРТ і стандартних клаптевих операцій, а також ефективність мембран з колагену і ПТФЕ при усуненні дефектів фуркації II класу.

Кращий результат по приросту тканин виявився у випадках використання мембран з колагену і ПТФЕ, ніж при стандартних операціях (50 % у мембран проти 7 % при стандартних операціях), а ефективність використання колагену і ПТФЕ була практично однаковою. Таким чином, колагенові мембрани залишаються перспективним засобом для методики НРТ.

6.1.14. Полімолочна кислота

Останнім часом з'являються повідомлення про успішне застосування в якості мембран НРТ полімолочної кислоти (біодеградуючих полієфіру). Т. Терапат і співавт. (1998), Р. Трежо і співавт. (1998) досліджували порівняльну ефективність застосування мембран НРТ з ПТФЕ і полімолочної кислоти і не виявили значних відмінностей між використовуваними матеріалами. J. Mattson і співавт. (1999) порівнювали два типи резорбуючих мембран – з полімолочної кислоти і колагенових.

Обидва типи мембран показали свою ефективність і приблизно однакові результати. Цікаве рішення з формування бар'єру в рані запропонували Atrix Laboratories при виробництві матеріалу Atrisorb. Він виготовлений з полімеру молочної кислоти у вигляді рідкого розчину, твердне при контакті з рідиною.

Напівжорсткий бар'єр формують і надають йому необхідну конфігурацію поза порожниною рота, після чого встановлюють в зоні дефекту, де він остаточно твердне *in situ*. До позитивних якостей матеріалу можна віднести відсутність необхідності фіксувати мембрану. Р. Rosen і співавт. (1999) вивчали можливість використовувати дану мембрану при природних і штучно сформованих дефектах пародонта у собак.

Нова кістка регенерує в 60–100 % при лікуванні дефектів фуркацій і оголених коренів. Гістологічні дослідження через 9–12 міс показали формування нових структур цементу, сполучно-тканинного прикріплення і альвеолярної кістки. Полімолочна кислота входить до складу резорбує бар'єрів Resolut фірми GORE (рис. 6.7).



а

б

в

Рис. 6.7. Мембрани, що резорбують Resolut (а) і Resolut XT (б).
Нитка із полімолочної кислоти для фіксації мембран Resolut (в)

Мембрани Resolut мають складну структуру і склад. Верхній шар, звернений до епітеліальних тканин, складається з гліколіду і триметилену, а так званий оклюзійний шар, звернений до кістки, включає в себе гліколід і власне полімолочну кислоту. Терміни розробки мембран Resolut, за даними виробника, становлять від 1,5 до 2,5 міс. У якості важливого доповнення до мембрани в комплекті додається нитка, що резорбує також з полімолочною кислотою (рис. 6.7, в).

Разом з тим дослідники не дають однозначно позитивної оцінки мембранам з полімолочної кислоти. Так, М. Casari і співавтори

(2000) при порівняльному вивченні ефективності закриття рецесії за допомогою молочних мембран і коронарної репозиції клаптів не виявлено різниці: ефект становив 90,5 і 91,9 % відповідно. D. Tatakis і співавтори (2000) вивчили ефективність молочних мембран і сполучно-тканинної трансплантати при лікуванні рецесії і виявили більш високу ефективність методики з використанням сполучнотканинного трансплантата – 96 % позитивних результатів проти 81 % при НРТ. Таким чином, подальші дослідження матеріалу припускають уточнення показань до його застосування.

6.1.15. Вікрил

Іншим поширеним біоматеріалом, що резбує, для мембран НРТ є вікрилова маса (комерційна назва «Polyglactin-910»), що складається з гліколід і лактид у співвідношенні 9:1.

Суміш успішно використовують у якості шовного матеріалу. При зіставленні результатів застосування Polyglactin-910-синтетичних бар'єрів і стандартних клаптевих операцій показники з приросту кісткової тканини були краще при використанні мембран НРТ. Позитивні результати отримані Е. Machtei з співавторами (1996), D. Lundgren і співавтори (1999) та ін. На даний момент показання до застосування Polyglactin-910 уточнюються.

6.1.16. Демінералізована кістка

Останнім часом з'явилося багато повідомлень про вдале використання як мембран демінералізованої кістки або демінералізованих кісткових алогraftів. Їх застосування в якості мембран НРТ і спільно з мембранами НРТ цілком виправдано, оскільки демінералізовану кістку успішно використовують як підсадочного матеріалу при клаптевих операціях.

Демінералізована кістка має доведені остеокондуктивні властивості. Р. Rosen і співавтори (1999) показали, що використання формованої *in situ* мембрани, що складається з демінералізованої кістки, змішаної з сульфатом кальцію і тетрацикліном в пропорції 7:2:1, і полімолочної мембрани призводить до значного підвищення рівня клінічного прикріплення та зменшення глибини пародонтальних кишень (4,4 мм і 5,0 мм відповідно). Позитивні результати отримані

F. Brugnami і співавт. (1999), N. Caplanis і співавт. (1998) та ін Середній приріст кісткової тканини, за даними A. Gagli і співавт. (1999), при використанні демінералізованої кістки становить 4,2 мм. Таким чином, використання демінералізованих кісткових алографтів є перспективним напрямком досліджень.

6.1.17. «Диплен»

Деякі вітчизняні виробники налагодили випуск мембран для НРТ. У відділенні пародонтології ЦНДІС успішно проведено дослідження резорбує мембран «Диплен» російської фірми «Норд-Ост» (О.А. Зоріна, 2003). Ці бар'єри виготовляють з біополімерів (рис. 6.8).

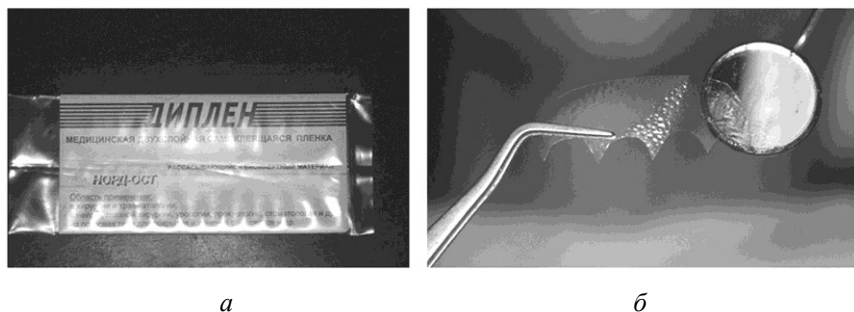


Рис. 6.8. Резорбуючи мембрани «Диплен» (а), у т.ч. підготовлена к установці в рані (б)

Мембрани мають двошарову структуру, причому поверхня, звернена до м'яких тканин гідрофобна, а поверхня, звернена до кістки, має гідрофільний шар, за рахунок якого мембрана фіксується до підлягаючих тканин. Терміни розробки мембрани становлять залежно від умов від 1 до 2 міс. Важливою якістю запропонованого матеріалу є можливість його використання при значній протяжності дефекту. При цьому подальша рецесія ясенного краю, характерна для використання мембраною техніки, мінімальна. Крім того, до складу цих мембран можуть входити різні препарати, які мають протимікробну дію, стимулюють процеси регенерації і т. д. [7].

Контрольні запитання

1. Які матеріали існують для пломбування зубів?
2. З яких складових складається цинк-фосфатний цемент для зубів?
3. Які матеріали входять в фосфат цемент?
4. Яка методика замішування тесту для пломбування зубів?
5. Які позитивні і негативні властивості пломб для зубів?
6. Які покази необхідні до застосування фосфат-цементу?
7. Що таке уніфікований фосфат-цемент і склад матеріалу?
8. Які бактерицидні цемента застосовують для пломб зубів?
9. Якими властивостями володіють діосісифат з добавками диокси-дина?
10. Які складові входять в силікатні цементні пломби?
11. Які позитивні і негативні властивості фтористих з'єднань?
12. Які позитивні і негативні властивості веладонта і сілідонта?
13. Чим відрізняється поліалкеновий цемент від склоіономерного?
14. Що дає введення в порошок з кальцій-алюміній-силікатного скла насичених крапельок фториду кальцію?
15. Які три етапи пов'язують пломбу з зубом?
16. До якої групи матеріалів відносять склоіономерні цемента?
17. З якою метою в пломби вводять мономери гідроксилметакрилат і фотоприскорювачі?
18. Які позитивні і негативні властивості склоіономерів гідрофільних?
19. Які показання до застосування пломбування порожнин зубів III і V класів?
20. Які композитні матеріали застосовують для пломбування зубів?
21. Чим відрізняється дисперсність кварцових часток для звичайних і передніх зубів?
22. Чим відрізняються композитні матеріали хімічного і світлового затвердіння?
23. Що означає спрямована тканинна регенерація (НРТ) біоматеріалів?
24. Для чого необхідні мембрани з вікрилу в стоматології?
25. Де застосовують біокомпозиційний матеріал нового покоління остеоматрікс?
26. Що містить остеотропна мембрана в біоматеріалі?
27. Якою біосумісністю володіє політетрафторетилен (ПТФЕ)?

28. Які органічні групи містять поліорганосилоксани?
29. Який вигляд мають біоматеріали з силіконових мембран?
30. Скільки силіконових ланок у силіконових рідинах?
31. Скільки силіконових ланок у силіконових еластомерах?
32. Скільки силіконових ланок у силіконових смолах?
33. Чим відрізняються від хлорсилану силіконові гуми з тетраетоксісилан?
34. Який діапазон температур витримують силіконові гуми?
35. Чому в якості матеріалу для мембран НРТ доступний нативний колаген?
36. Для чого застосовують біоматеріал з біодеградуючих поліефірів?
37. Які біоматеріали отримують за допомогою полімолочної кислоти?
38. З чого складається біоматеріал вікріл і де його використовують?
39. Як застосовують біоматеріал з демінералізованих кісткових алографтів?
40. З яких біополімерів виготовляють диплен?
41. Яку структуру мають мембрани, що повернуті до м'яких гідрофобних тканинам?

6.2. Імплантати

Імплантати (нім. Implantat) – клас виробів медичного призначення, що використовуються для імплантації в організм або в ролі протезів (замінників відсутніх органів людини), або в якості ідентифікатора (наприклад, чип з інформацією про домашню тварину, вживлену під шкіру). Імплантати стоматологічні – вид імплантів для імплантації в кістки верхньої та нижньої щелепи, які використовуються в якості основи для прикріплення знімних і незнімних стоматологічних протезів. Існує також імплантація капсул з фармакологічним вмістом, наприклад протизаплідних капсул Norplant (англ.), що містять гормональні контрацептиви.

Нерідко зустрічаються некоректні варіанти написання слова «імплантат» [1]:

- імплантант – помилкове написання [2]; імплант – калька з англійської «implant» (написання «імплантат», що вважається *суворою літературною нормою*, сходить до німецького «Implantat» [2]); в даний час варіант «імплант» не відзначений в авторитетних словниках і може розглядатися як професійний сленг, але не можна виключати, що з часом він буде включений в словники української мови – щонайменше, в якості допустимого розмовного вживання [3, 4].

6.2.1. Різновиди імплантації

Різновиди імплантації: імплантація зубів, кохлеарний імплантат, стволотомозговий імплантат, імплантація клапанів серця (механічними, біологічними протезами), ідентифікаційний імплантат [4] та ін. Вони постійно перебувають на стадії розробки або тестування імплантати, що дозволяють управляти технікою шляхом зняття нервових імпульсів з нервів, імплантати, що блокують нервові імпульси для деяких специфічних цілей, і ряд інших (рис. 6.9).

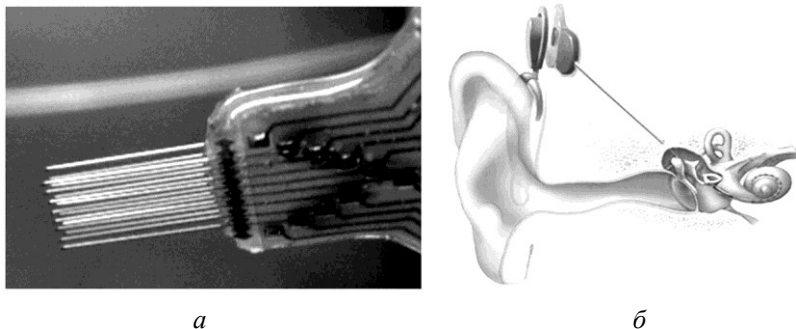


Рис. 6.9. Роз'єм мозкового імплантату (а) (див. en: Brain implants/en: Chronic electrode implants) і схема кохлеарного імплантату (б)

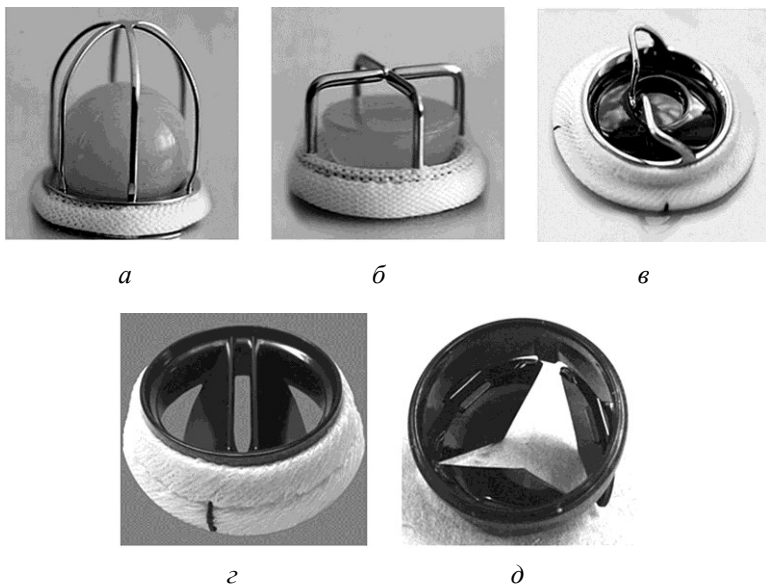
6.2.2. Штучний клапан серця

Штучний клапан серця – це пристрій для імплантації в серце пацієнта з патологією серцевих клапанів.

Існуючі моделі механічних штучних клапанів серця можна розділити на пелюсткові і вентильні. Останні поділяються на вісьсиметричні (з поступальним рухом замикаючого елементу, поворотно-дискові та двостулкові) клапани і трьохстулкові (в ідеалі – повнопроточні) клапани (рис. 6.10).

Багаторічний (з кінця 1950-х років) світовий досвід застосування механічних протезів клапанів серця сформував такі вимоги до них [4]:

- Механічна надійність протеза повинна забезпечувати довговічність його роботи протягом життя пацієнта.
- Гемодинамічні властивості протеза повинні бути близькі до природних і зберігатися в часі (потік повинен бути ламінарним, замикаючий елемент повинен мати мінімальну інерційність, регургітація на протезі не повинна бути вище, ніж у природних клапанів).
- Протез повинен бути біоінертним, не травмувати формені елементи крові, мати мінімальний об'єм і масу.
- Протез повинен бути зручний для хірурга при імплантації в будь-яких анатомічних умовах.



*Рис. 6.10. Штучні клапана серця, в т.ч. протези кульові (а),
малогабаритні (б), поворотно-дискові (в), двостулкові (г),
тристулкові (д) та ін.*

- Тромборезистентності повинні виключати небезпеку розвитку тромбозу і тромбоемболії без використання антикоагулянтної терапії.
- Розміри і форма протеза не повинні погіршувати механіку серцевих скорочень.
- Повинен бути відсутнім шумовий дискомфорт від роботи протеза.
- Повинні бути гарантовані простота зберігання і стерильність протеза.

6.2.3. Імпланти з металів і біодеградуючих матеріалів

6.2.3.1. Імпланти з металів

У зубній імплантології метали почали застосовувати ще на початку минулого століття. Серед них найбільш часто відчували і використовували на практиці золото, алюміній, срібло, бронзу, залізо, сталь, мідь, цинк і нікель як окремо, так і в комбінаціях. Однак більшість цих матеріалів має неадекватні механічні характеристики і ви-

кликає патологічні Реакції тканин. Це зумовило невдачі при використанні перших імплантатів з металу.

На рубежі 30–40-х років минулого століття в загальній хірургії застосовують досить міцні сплави кобальту і хрому. Крім того, вони більш сумісні з тканинами. Ці матеріали отримали назву «метали хірургічного класу».

Саме широке застосування знайшла нержавіюча сталь. Досі спиці Кіршнера, міні-пластини, апарати для остеосинтезу використовують у хірургічній стоматології. Однак для внутрішньощелепного введення у вигляді зубних імплантатів, які, перебуваючи всередині кістки, крім різнобічних оклюзійних навантажень, випробовують і особливий вплив субстрату ротової рідини, її клітинних, ферментативних, специфічних та інших реакцій, такі метали неприйнятні. Непридатна для зубної імплантації і нержавіюча сталь, так як вона викликає корозію, має низьку міцність і малу пружність при навантаженні зубними протезами.

При імплантації чистих металів та їх сплавів багато дослідників відзначали розвиток хронічного запалення. Експериментально було встановлено розвиток грануляцій при імплантуванні сталі, утворення рубця при імплантації сплавів металів. Остеїдна тканина утворювалася при імплантації поліетилену, а хрящова – при імплантації акрилату. Спостерігалися патологічні імунні клітинні реакції на нікель, що міститься в нержавіючій сталі, що свідчить про контактну алергічну реакцію живих тканин на цей метал. Найкращі показники відмічені у зубних імплантатах зі сплаву кобальту, хрому і ніобію. У них відзначено поліпшення антикорозійних властивостей, механічних характеристик. Разом з тим морфологічні дослідження показали, що щільного з'єднання імплантаційних конструкцій з цих металів з кісткою не відбувається і між кісткою і імплантатом утворюється шар фіброзної тканини.

Для розвитку імплантації велике значення мали дослідження титану і його сплавів. Ще в 30–40-х роках минулого століття було відзначено, що навколо титанових імплантатів кістка зростає швидше, ніж близько конструкції зі сплаву хрому та кобальту, і що сплави титану мають антикорозійними властивостями і хорошою сумісністю з тканинами. Відомі операції з видалення грижі в шийному відділі із заміною диска титановою платівкою. Наприкінці 60-х – початку 70-х років титан і його сплави стали відносити до пріоритетних матеріалів

для імплантаційних конструкцій. У біологічному середовищі ці матеріали виявляють високі антикорозійні властивості. Елгійовані іони титану значно менше, і токсичність їх істотно нижча, ніж у інших металів. За 40 років не відзначено жодного випадку алергічної реакції на титан. Для виготовлення зубних імплантатів найбільш часто застосовують технічно чистий титан, сплави титану, алюмінію і ванадію, сплави титану, кобальту і хрому.

При зубної імплантації титан і його сплави відповідають як хімічним, так і механічним вимогам. Їх відрізняють висока пружність, яка вище, ніж у кістки, в 5 разів, і низька щільність, завдяки чому їх міцність вище, ніж у інших металів. Сплави титану з алюмінієм і ванадієм збільшують міцність імплантаційних конструкцій. Однак при всіх цих позитивних характеристиках у титану і його сплавів залишається низький опір на зрушення і знос, особливо в умовах тертя.

Метали на основі кобальту для зубної імплантації зазвичай застосовують з додаванням молібдену, ванадію, що підвищує їх міцність. Сплави на основі молібдену володіють високою межею витривалості, резистентністю до розлому і опором до зношування. Однак на відміну від технічно чистого титану, який, незважаючи на відсутність активної реакції, з'єднується з кісткою, у хромокобальтових сплавів, полімерів, що викликають пасивну реакцію, щільного з'єднання з кісткою не буває. Такі ж негативні властивості має хромокобальтовий сплав для зубних імплантатів, хоча перші дані про них в клініці були обнадійливими.

Хірургічні біоматеріали мають велике значення в лікуванні важких переломів і травм, а також у лікуванні вроджених вад розвитку або хірургічних дефектів у людини. Перші матеріали, використовувані в якості заміни власних тканин, були виготовлені з деревини і тканин тварин. За останні десятиліття отримали великий розвиток сучасні інертні матеріали, такі як нержавіюча сталь і, пізніше, титан. Ці два матеріали докорінно змінили лікування переломів і травм. В даний час застосовується стабілізація переломів і хірургічних дефектів за допомогою металевих пластин, гвинтів і стрижнів. Проте використання металу в організмі людини не проходить безслідно:

Незважаючи на те, що виготовлення імплантів з металів не становить великої праці, їх контур неможливо зробити індивідуальної анатомічної форми.

Для подолання цієї проблеми, для кожного типу імпланта були розроблені спеціальні модифікації. Таким чином, в лікарні повинні знаходитися численні типи імплантів та їх модифікації.

Післяопераційне спостереження за пацієнтом зазвичай виконується за допомогою таких методів візуалізації, як рентгенограми. Всі метали заважають цим методам візуалізації, і, отже, ставати неможливо перевірити загоєння кісток з встановленим металевим імплантом.

Метали більш міцні, ніж кістки. Спочатку це вважалося перевагою, але незабаром з'ясувалося, що занадто міцні імпланти, такі як сталеві, призводять до втрати кісткової маси (за рахунок «стрес екранування»), що веде до ризику повторного перелому в тому ж місці. Корекція операції з кістки, яка вже була стабілізована металевим імплантом – досить складна процедура, яка вимагає видалення існуючих імплантатів і повторної стабілізації кісток.

Видалення імплантату завжди травматично для кісток і тканин. Видалення імпланта також вимагає багато чого сил і від пацієнта, який потребує реабілітації після повторної операції. Видалення металевих імплантів особливо поширене у дітей, тому що інертні і міцні металеві імплантати заважають зростанню кісток.

6.2.3.2. Біодеградуючі імпланти

Біодеградуючі імплантати – це штучно розроблені пластини, гвинти, Піни, сітки, які використовуються для вирівнювання і фіксації при переломах, остеотомії, артродеза і повністю розсмоктовуються в організмі протягом 2–4 років (залежно від області застосування).

Наприкінці 1960 і початку 1970-х років, в літературі стали з'являтися доповіді про дослідження застосування у тварин біоабсорбуємих полімерів. У 1966 році Kulkarni опублікував звіт про біосумісності LPLA-полімерів у тварин. Полімер був імплантований у вигляді порошку морським свинкам і щурам. В обох випадках гістологічний відповідь і деградація полімеру вивчалися протягом 2 місяців. У 1971 році Kulkarni представив результати використання LPLA пластин і гвинтів для стабілізації перелому нижньої щелепи. У тому ж році, і Cutright представив свої роботи з використання LPLA шва, для виправлення переломів нижньої щелепи. Обидва дослідження показали, що матеріал не викликає запальних реакцій або реакцію на сторонні тіла, хоча імплантат неповністю деградував в кінці дослідження [1].

Професор Технологічного Університету Тампере (Фінляндія) Pertti Törmälä почав дослідження з біодеградуючими матеріалами в 1977 році. У 1984 році професор Державного Медичного Університету м. Хельсінкі (Фінляндія) Rokkanen виконав першу операцію з використанням біодеградуючих імплантів. Для фіксації перелому кісточки у пацієнтки був використаний біодеградуючий пін.

Подальший розвиток біодеградуючих імплантатів було спрямовано на досягнення оптимальних характеристик швидкості деградації, жорсткості, міцності, пластичності. Також стали розроблятися комплексні системи (які включають пластини, гвинти) для проведення операцій у певній галузі скелета.

З розвитком медицини, матеріали, з яких виготовлялися імплантати, також змінювалися. Якщо спочатку застосовувалися і деревина, і тканини тварин, то в останні десятиліття в хірургічній практиці набули поширення металеві імплантати, спочатку з нержавіючої сталі, а пізніше з титану. Новим витком розвитку стала поява біодеградуючих імплантатів.

До складу біодеградуючих імплантатів входять молочна кислота (L-лактід), гліколева кислота (гліколід), L, D-лактід, триметилен карбонат (ТМК). Ці складові є природними для організму людини. Для кожного імплантату підбирається найбільш оптимальне співвідношення даних полімерів, в залежності від тих властивостей, якими повинен володіти кінцевий продукт (міцність, еластичність, пластичність, час деградації).

Завдяки своєму складу, біодеградуючі імплантати з плином часу розпадаються шляхом гідролізу в альфа-гідроксильні кислоти і метаболізуються організмом.

6.2.3.3. Види біодеградуючих імплантатів

Біодеградуючі пластини. Пластини бувають плоскі і увігнуті, розміром 20×100 або 20×65 мм. Товщина пластин варіюється, залежно від галузі застосування, і може становити 1 мм, 1,3 мм, 1,4 мм і 1,7 мм. По всій поверхні біодеградуючі пластини виробники наносять попередні отвори, які полегшують подальшу установку гвинта.

Пластини випускаються не пофарбованими. Є універсальні пластини, які можуть застосовуватися для фіксації в різних частинах скелета, і спеціальні пластини, які розроблялися для застосу-

вання в певних частинах скелета, наприклад, для лікування перелому кісточки або для застосування черепно-щелепно-лицевої хірургії. Всі вони легко приймають анатомічну форму після нагріву на водяній бані.

Фіксація пластин на кістки здійснюється за допомогою біодеградуючих гвинтів. Так само, як і інші біодеградуючі імпланти, пластини поступово розсмоктуються, при цьому навантаження розподіляється на кістку, що знижує ризик розвитку атрофії кістки від бездіяльності.

Біодеградуючі гвинти.

Біодеградуючі гвинти бувають різних видів і служать для кріплення біодеградуючих пластин, для реконструкції меніска, для фіксації трансплантатів при реконструкції передньої хрестоподібної зв'язки (ПХЗ). Залежно від призначення, склад біодеградуючих гвинтів може змінюватися, при цьому складові залишаються однаковими, змінюється тільки їх співвідношення.

Інтерферентні гвинти.

Інтерферентні гвинти для реконструкції передньої хрестоподібної зв'язки (ПХЗ) випускаються пофарбованими, і бувають різних розмірів: від 6×20 мм до 10×30 мм. Пігмент, який використовується для фарбування, застосовується вже більше двох десятиліть в шовних матеріалах. Біодеградуючі інтерферентні гвинти служать для фіксації трансплантата підколінного сухожилля, і трансплантатів кістка-сухожилля-кість.

Меніскові гвинти також випускаються пофарбованими, довжиною 10 або 12 мм.

Гвинти канюліровані.

У них відсутня головка, що дозволяє повністю вставити гвинт всередину меніска. Меніскові біодеградуючі гвинти використовуються для фіксації поздовжнього поразки меніска за типом «ручки-лійки», розташованого в зоні васкуляризації меніска.

Гвинти для кріплення пластин бувають різноманітних розмірів, залежно від того, для застосування в якій області скелета вони призначені: діаметр може варіюватися від 1,5 до 4,5 мм; довжина від 4 до 90 мм.

Біодеградуючі піни.

Біодеградуючі піни випускаються пофарбованими в зелений колір (барвник, застосовуваний для фарбування, вже протягом декількох

десятиліть використовується в шовних матеріалах), розміри можуть бути різними (діаметр 1,5–2,0 мм, довжина 20–50 мм).

Піни служать для фіксації і підтримки точного вирівнювання кісткових переломів, артродеза, остеотомії, при наявності відповідної іммобілізації. Вони поступово розсмоктуються, переносячи навантаження на кістку.

Біодеградуючі сітки.

Основна відмінність біодеградуючих сіток від пластин – товщина. У сіток вона становить 0,6 мм або 0,7 мм (товщина пластин починається з 1,4 мм). Сітки випускаються в двох основних розмірах: 45 × 45 мм і 90 × 90 мм. При необхідності, сітки можна вирізати ножицями, для отримання імплантату потрібного розміру і форми. Також як і в пластині, в біодеградуючій сітці є попередні отвори, для полегшення установки гвинта. Сітки застосовуються для реконструкції кульшової западини і при заборі донорського матеріалу з гребеня клубової кістки.

Біодеградуючі мембрани.

Мембрани являють собою біодеградуючі пластинки стандартного розміру 30 × 40 мм. У комплекті з ними завжди йдуть кілька шаблонів, за якими можна вирізати мембрану потрібної форми і розміру. Структура мембран тришарова і оборотна, тобто поставити її можна будь-якою стороною. Вони не мають попередніх отворів. Мембрани складаються з L-молочної, D-молочної, гліколевої кислоти і триметилен карбонату. Вони забезпечують бар'єр протягом 8–12 тижнів, а потім розсмоктуються. Розроблено спеціально для стоматологічних застосувань. Вони служать для забезпечення бар'єру в процедурах спрямованої кісткової регенерації та направленої регенерації тканин.

Замінник кісткового трансплантату.

Замінник кісткового трансплантату створений з біологічно активного скла, що розсмоктується і при контакті з природними біологічними рідинами (кров, кістковий мозок, або стерильний фізіологічний розчин і вода), утворює шар з гелю діоксиду кремнію і фосфату кальцію, що створює основу для формування нової кісткової тканини.

Замінник кісткового трансплантата поступово розсмоктується і замінюється кістковою тканиною, процес загоєння може продовжуватись до 6 місяців. Його можна використовувати у випадках ортопедичних травм, операцій на хребті і черепно-щелепно-лицевої зоні для заповнення кісткових порожнин і зазорів, яким не властива міцність

кісткової структури, при цьому замінник не призначений витримувати несучі навантаження без традиційної жорсткої фіксації.

Використання штучного замінника кісткового трансплантата є вигідною альтернативою збору ауто трансплантат кістки і використання алотрансплантата кістки в різних хірургічних процедурах. Його синтетичне походження виключає ризик передачі інфекцій.

Сфера застосування та основні напрями в медицині, де застосовуються біодеградуючі імпланти: щелепно-лицьова хірургія, дитяча травматологія, спортивна медицина і стоматологія. Часто виробники пропонують вже готові рішення для кожного напрямку, наприклад: фіксуючі системи для щиколотки, системи фіксації для щелепно-лицьової хірургії. Імпланти на основі молочної кислоти (біодеградуючі імпланти) вперше в клінічній практиці були використані для лікування перелому кісточки в 1988 році. З тих пір численні наукові та клінічні публікації показали, що біодеградуючі матеріали успішно застосовуються в лікуванні травм кісток та м'яких тканин. По суті, біодеградуючі матеріали, з яких зроблені біодеградуючі імпланти, є матеріалами нового покоління остеосинтезу, які мають переваги металу, але при цьому вони є рентгенопрозорі, досить міцні і розпадаються повністю (рис. 6.11).

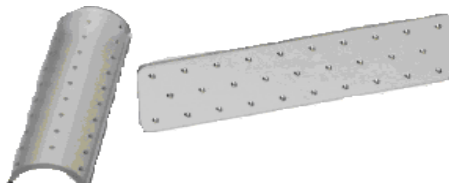


Рис. 6.11. Деякі види форм біодеградуючих імплантів

Хірург може легко контролювати загоєння кістки за допомогою методів візуалізації. Імпланти не викликають втрату кісткової маси через «стрес екранування». Не потрібно повторна операція для вилучення імплантата з кістки після загоєння.

Для хірургів, основною перевагою біодеградуючих імплантів, є те, що при установці вони дуже легко і точно повторюють контури кісткової анатомії пацієнта. Крім того, підгонка імплантата до форми кістки відбувається досить просто. Так як імпланти можуть змінювати свою форму, немає необхідності в клініці тримати великий склад з різними модифікаціями металевих імплантатів. Що в свою чергу до-

помагає скоротити фінансові витрати на утримання не тільки великого асортименту пластин, а й складського приміщення.

Плюси біодеградуючих імплантів для пацієнта також очевидні. Біодеградуючий імплант розсмоктується поступово, також поступово переносючи навантаження на кістку, що сприяє швидкому загоєнню. Крім того, такі імпланти не вимагають видалення, а значить і повторної операції, так як вони повністю розсмоктовуються в організмі в процесі гідролізу на CO_2 і воду.

Сучасні біодеградуючі матеріали, використовуються для хребтів, спеціальної ортопедії, черепно-щелепно-лицевої хірургії та стоматології.

Біодеградуючі матеріали серії Bio-Flex ® являють собою суміш відновлюваної рослинної сировини (полілактидні кислоти) і біорозкладаного продукту нафтохімії і є прекрасною альтернативою поліетилену, поліпропілену і полістиролу, володіючи аналогічними фізико-механічними і споживчими властивостями. Ці матеріали ідеально підходять для виробництва біорозкладаних плівок в стандартних лініях видувний екструзії. Плівки з цього біопластику добре піддаються Термозварюванню і запечатуванню на флексографічних машинах (до 8 фарб). При цьому вони мають широкий діапазон для переробки. Біорозпад Bio-Flex ® підтверджена міжнародними сертифікатами біорозкладаємості (в т.ч. європейським стандартом EN 13432). Крім того, це один з небагатьох видів біорозпадаючих пластиків, склад якого відповідає європейським нормативам по контакту з їжею (Директива 2002/72/EC). Після вживання біоматеріал Bio-Flex ® може бути знищений в компості, де протягом короткого часу буде повністю «з'їдений» мікроорганізмами.

Контрольні запитання

1. Яку роль відіграють в медицині біоматеріали у вигляді імплантів?
2. Чим відрізняються біоматеріали імплантанти від імплантів?
3. Які відомі різновиди імплантації?
4. Чи є мозкові імплантати?
5. Що таке кохлеарний імплантат?
6. Які матеріали застосовують для імплантації в серці?

7. Які види штучних клапанів застосовують для протезування на серце?
8. Які вимоги до механічних протезів клапанів серця?
9. Де застосовуються імплантати з металів?
10. Які матеріали отримали назву «метали хірургічного класу»?
11. Навколо яких імплантатів кістка росте швидше?
12. Що таке біодеградуючі імплантати?
13. Де в біоматеріали входять молочна кислота (L-лактид), гліколева кислота (гліколід), L, D-лактид і триметилен карбонат?
14. Де застосовують біодеградуючі пластини?
15. Які гвинти використовують при реконструкції переднього хрестоподібного зв'язку?
16. Для чого служать біодеградуючі інтерферентні гвинти?
17. Якої довжини випускають меніскові біодеградуючі гвинти?
18. Якої довжини застосовують для області скелета гвинти для кріплення пластин?
19. Для чого застосовуються біодеградуючі піни?
20. Яка основна відмінність біодеградуючих сіток від пластин?
21. Що застосовують для реконструкції кульшової западини і при заборі донорського матеріалу з гребеня клубової кістки?
22. Для чого використовують біодеградуючі мембрани?
23. Чому заміник кісткового трансплантата створений з біологічно активного скла, що розсмоктується?
24. Які біоматеріали (і якої форми) є рентгенопрозорими?
25. Які основні переваги біодеградуючих імплантів від інших?

6.3. Віруси в ролі біоматеріалів інфекційних агентів

«Що ж, нехай наша прекрасна незнайомка так і залишиться незнайомкою, аби вона полюбила нас», – сказав, за переказами, видатний мікробіолог Л. Пастер, так і не зумівши виділити збудника сказу – страшної хвороби, від якої в XIX столітті не було ніякого порятунку.

Отримати вакцину і тим самим врятувати багато тисяч людських життів йому вдалося, так і не пізнавши природу інфекційного агента. Зробити це в ті часи не зміг би ніхто, оскільки збудником сказу виявився не мікроб, як того очікував Л. Пастер, а вірус.

Віруси – це найдрібніші частинки, які є своєрідними інфекційними агентами і паразитують всередині клітин.

Спочатку віруси вважали просто отруйними речовинами, потім – однієї з форм життя, пізніше – біохімічними сполуками. Сьогодні припускають, що віруси існують на межі між живим і неживим світами: навіть на шкалі розміру вони розташовуються між типовими живими об'єктами, наприклад бактеріями, і неживими – величезними молекулами (макромолекулами) білків і полімерів.

Подібно звичайним хімічним речовинам, поза клітинами віруси утворюють кристали. Коли в 1935 р. У. Стенлі вдалося вперше виділити кристали вірусу тютюнової мозаїки (рис. 6.12), виявилось, що вони складаються з складних біохімічних компонентів і не володіють необхідним для біологічних систем властивістю – обміном речовин.

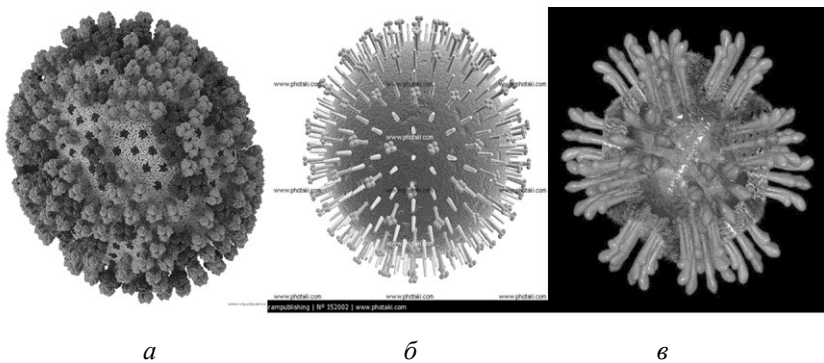


Рис. 6.12. Вірус ВІЛ-інфекції (а), грипу (б) і гепатиту (в) людини

Одинадцятьма роками пізніше він отримав за цю роботу Нобелівську премію з хімії.

Вірус має досить складною внутрішньою структурою. Його серцевина («ядро») містить одну (іноді більше) молекулу нуклеїнової кислоти, що представляє собою ДНК або РНК. Нуклеїнові кислоти самих дрібних вірусів містять 3–4 гена, а найбільші віруси мають до 100 генів. Зовні вірус покритий білковим «чохлом», що захищає нуклеїнову кислоту від шкідливих впливів навколишнього середовища. Форма вірусів дуже різноманітна. За розмірами віруси поділяють на великі (300–400 нм в діаметрі), середні (80–125 нм) і дрібні (20–30 нм). Великі віруси можна побачити в звичайний світловий мікроскоп, більш дрібні вивчають під електронним мікроскопом. У багатьох роботах наведені розміри деяких вірусів, а для порівняння – бактерій і молекул білків [1–6].

Потрапивши в чутливі до них клітини живих організмів, віруси впроваджуються і змушують клітини виробляти все нові і нові копії вірусних частинок за рахунок власних поживних речовин. У результаті клітина, перетворюючись на «копіювальний апарат», перестає виконувати свої звичайні функції, зрештою виснажується і гине. У вищих організмів (рослин і тварин) це призводить до різних захворювань: сказ, імунodefіцит (людини, мавп, кішок тощо), енцефаліт, поліомієліт, віспа, грип, жовтяниця шовкопряда, мозаїка тютюну, курчавість малини, махровість чорної смородини – лише найбільш значимі з них. Однак не у всіх випадках дію вірусу негативно – якщо він атакує одноклітинні організми, до яких, зокрема, відносяться бактерії, ті гинуть. Тому за допомогою таких вірусів – бактеріофагів – можна знищувати багато бактерії, що викликають такі небезпечні захворювання людини, як дизентерія, холера, чума.

Здатність вірусу вбивати клітину-господаря можна використувати при боротьбі з окремими клітинами багатоклітинних організмів, і насамперед – раковими. При цьому запорукою успіху є точна «наводка» вірусу на клітину, яку належить вбити, оскільки сам по собі він готовий вразити всі чутливі до нього клітини організму. Для цього вірус і спеціальний білок (антитіло), здатний селективно зв'язуватися з ділянкою поверхні клітини (мішені), прикріплюють до наночастинки, яка виступає в ролі своєрідного транспортного засобу. Такий «снаряд» атакує тільки певні клітини, руйнуючи їх.

Зрозуміло, потрібно ще подбати про те, щоб, зробивши свою справу, вірус надалі міг покинути організм, не пошкодивши здорові клітини.

У нанотехнологіях віруси використовуються також як темплат для створення наноструктурованих систем.

6.3.1. Будова вірусів

Повноцінна за будовою та інфекційна, тобто здатна викликати зараження, вірусна частка поза клітини називається віріоном. Серцевина («ядро») віріона містить одну молекулу, а іноді дві або кілька молекул нуклеїнової кислоти. Білковий чохол, що покриває нуклеїнову кислоту віріона і захищає її від шкідливих впливів навколишнього середовища, називається капсидом.

Нуклеїнова кислота віріона є генетичним матеріалом вірусу (його геномом) і представлена дезоксирибонуклеїновою кислотою (ДНК) або рибонуклеїновою кислотою (РНК), але ніколи двома цими сполуками відразу. (Хламідії, рикетсії і всі інші «істинно живі» мікроорганізми містять одночасно ДНК і РНК.) Нуклеїнові кислоти самих дрібних вірусів містять три або чотири гени, тоді як найбільші віруси мають до ста генів. У деяких вірусів на додаток до капсиду є ще й зовнішня оболонка, що складається з білків і ліпідів. Вона утворюється з мембран зараженої клітини, що містять вбудовані вірусні білки.

Терміни «голі віріони» і «позбавлені оболонки віріони» використовуються як синоніми. Капсиди самих дрібних і просто влаштованих вірусів можуть складатися лише з одного або декількох видів білкових молекул. Кілька молекул одного або різних білків об'єднуються в субодиниці, звані капсомерами.

Капсомери, в свою чергу, утворюють правильні геометричні структури вірусного капсиду. У різних вірусів форма капсиду є характерною особливістю (ознакою) віріону.

При ікосаедричному типі симетрії, показаної на схемі будови аденовірусу, капсомери, або білкові субодиниці вірусу, утворюють ізометричний білковий чохол, що складається з 20 правильних трикутників (рис. 6.13).

Віріони зі спіральним типом симетрії, як у вірусу тютюнової мозаїки, мають форму подовженого циліндра; всередині білкового

чохла, що складається з окремих субодиниць – капсомерів, знаходиться згорнута спіраль нуклеїнової кислоти (РНК).

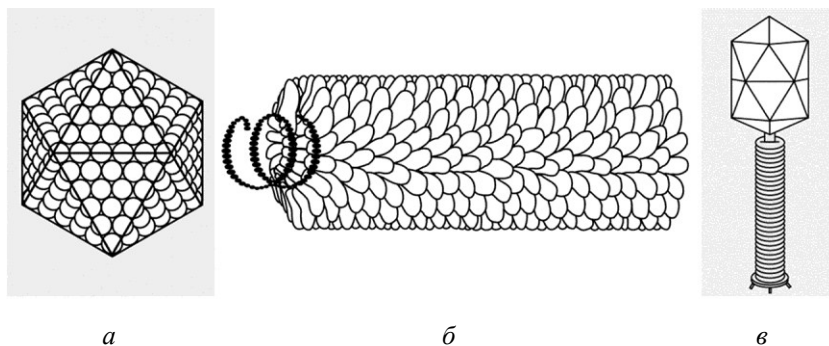


Рис. 6.13. Типи симетрії вірусів: ікосаедричний (а), спіральний (б), комбінований (в)

Віріони з ікосаедричним типом симетрії (від грец. Eikosi – двадцять, hedra – поверхня), як у поліовірусу, мають сферичну, а точніше, багатогранну форму; їх капсиди побудовані з 20 правильних трикутних фасеток (поверхонь) і схожі на геодезичний купол.

У разі спіральної симетрії, показаної на схемі будови вірусу тютюнової мозаїки, капсомери, або субодиниці вірусу, формують спіраль навколо порожнистої трубчастої серцевини. У окремих бактеріофагів (вірусів бактерій; фагів) змішаний тип симетрії.

У так званих «хвостатих» фагів головка має вигляд сферичного капсиду; від неї відходить довгий трубчастий відросток – «хвіст».

Комбінована, або змішана, симетрія у вірусів може бути представлена різними варіантами. Частка бактеріофага, показана на схемі, має «головку» правильної геометричної форми і «хвіст» з спіральною симетрією.

Зустрічаються віруси з ще більш складною будовою. Віріони поксвірусів (віруси групи віспи) не мають правильного, типового капсиду: між серцевиною і зовнішньою оболонкою у них розташовуються трубчасті і мембранні структури.

Контрольні запитання

1. Чому віруси можна представляти у вигляді інфекційних агентів?
2. Чому раніше віруси вважали просто отруйними речовинами?
3. Чому віруси вважали однією з форм життя?
4. Чому віруси визнали біохімічними сполуками?
5. Як сьогодні за шкалою розміру представляють віруси?
6. Чим відрізняються віруси ВІЛ-інфекції, грипу та гепатиту?
7. Чому клітина чи бактерія гинуть від дії вірусу?
8. Чи здатний вірус боротися з раковими клітинами?
9. Як бактеріофаги знищують бактерії, що викликають небезпечні захворювання людини, як дизентерія, холера, чума?
10. Як в нанотехнологіях віруси використовують у якості темплат для створення наноструктурованих систем?
11. Як називається вірус поза клітиною повноцінний за будовою, інфекційний і здатний викликати зараження?
12. Що є геномом вірусу віріона?
13. Які структури утворюють капсомери вірусного капсида?
14. Який ізометричний білковий чохол утворює вірус?
15. Які відомі типи симетрії вірусів?

6.4. Дендримери

Дендример або арборол (англ. dendrimer) – макромолекула із симетричною древо образною структурою з регулярними розгалуженнями [1].

Гілки дендримерів мають спільну центральну групу. Дендример першого покоління (першої генерації) має одну точку розгалуження в кожній гілці, другого покоління – дві точки розгалуження і т. д. Така будова дендримерів досягається в ході багатоступінчастого процесу їх синтезу (див. рис. 6.14).

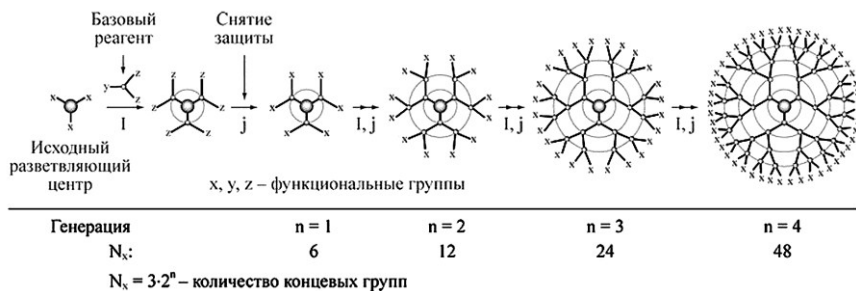


Рис. 6.14. Схема синтезу дендримеру, зростаючого з серцевини (двовимірна проекція)

Дендримери активно досліджуються з 1980-х років, і з тих пір отримані вже сотні різних типів подібних макромолекул. Дендримери 3-го і більш високих поколінь характеризуються високою щільністю молекулярної структури і мають близьку до сферичної форму. Розчини дендримерів мають набагато меншою в'язкістю, ніж розчини інших речовин з такою ж молекулярною масою. Властивості дендримерів багато в чому визначаються типом функціональних груп на їх поверхні. Так, дендримери з гідрофільними кінцевими групами (наприклад, карбоксильними) розчиняються у воді, а з фторорганічними – в сверхкритичному CO_2 .

В даний час дендримери активно досліджуються у зв'язку з можливістю їх використання в самих різних областях. Дендримери можуть служити своєрідними контейнерами для створення системи металевих наночастинок практично однакового розміру, які можуть використовуватися як каталізатори хімічних реакцій, при виготовленні електронних пристроїв або спеціальних покриттів.

Дендримери з фотохромними групами здатні перетворювати світлову енергію, що перспективно для використання в оптичних пристроях. Дендримери здатні утворювати комплекси з іншими молекулами, причому стабільність таких комплексів контролюється станом зовнішнього середовища. Це відкриває можливості використання дендримерів в медицині як носіїв для спрямованої доставки генів або лікарських речовин.

Завдяки контрольованим і відтворюваним з великою точністю розмірами макромолекул (рис. 6.15), дендримери вже використовуються для калібрування в мас-спектрометрії, електронної та атомної

спектроскопії, ультрафільтрації. Дендримери, містять важкі метали, що використовуються в медичній діагностиці в якості рентгеноконтрастної речовини [1, 2].

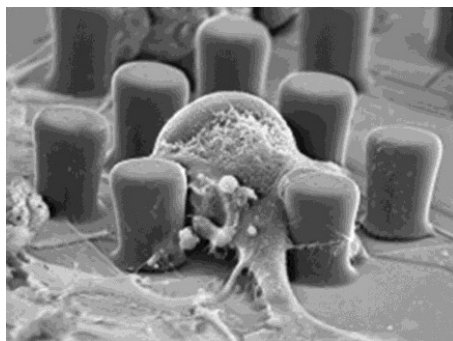


Рис. 6.15. Дендример першого покоління (першої генерації) має одну точку розгалуження в кожній гілці, другого покоління – дві точки розгалуження і т.д.

Дендримери відносяться до класу полімерних сполук, молекули яких мають велике число розгалужень. При їх отриманні з кожним елементарним актом приєднання мономера кількість розгалужень збільшується. У результаті зі збільшенням молекулярної маси таких з'єднань змінюються форма і жорсткість молекул, що, як правило, супроводжується зміною фізико-хімічних властивостей дендримерів, таких як характеристична в'язкість, розчинність, щільність і ін.

Синтез дендримерів проводять таким чином, щоб у процесі росту полімерної молекули не було з'єднання зростаючих гілок чи об'єднання молекул один з одним (подібно до того, як гілки одного дерева, або крони поруч стоять дерев не зростаються).

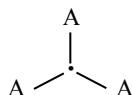
«Будівництво» таких молекул проводять заздалегідь наміченим планом, використовуючи реагуючі групи трьох типів (А, Б і В), які повинні задовольняти вимогам певної логічної схеми:

1. Кожна група не може реагувати з собою подібної (А не взаємодіє з А і т. д.).

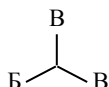
2. Групи А і Б можуть реагувати між собою, але кожна з них не може реагувати з В.

3. Група В повинна мати можливість перетворюватися в певний момент до групи А.

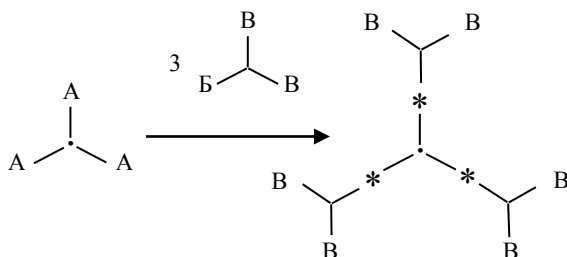
Спочатку в реакційну середу помішають центри майбутніх дендримерів, які являють собою молекули, що містять три групи А:



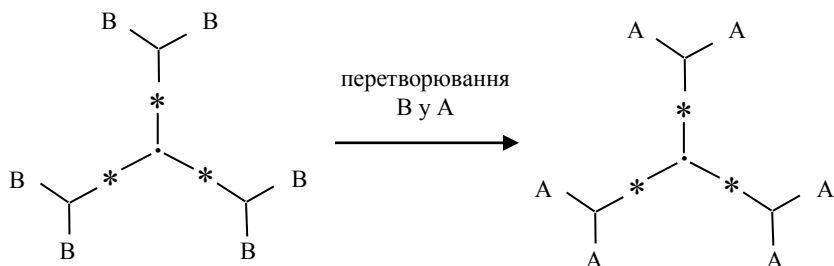
До них додають реагент, що містить у своєму складі одну групу В і дві А.



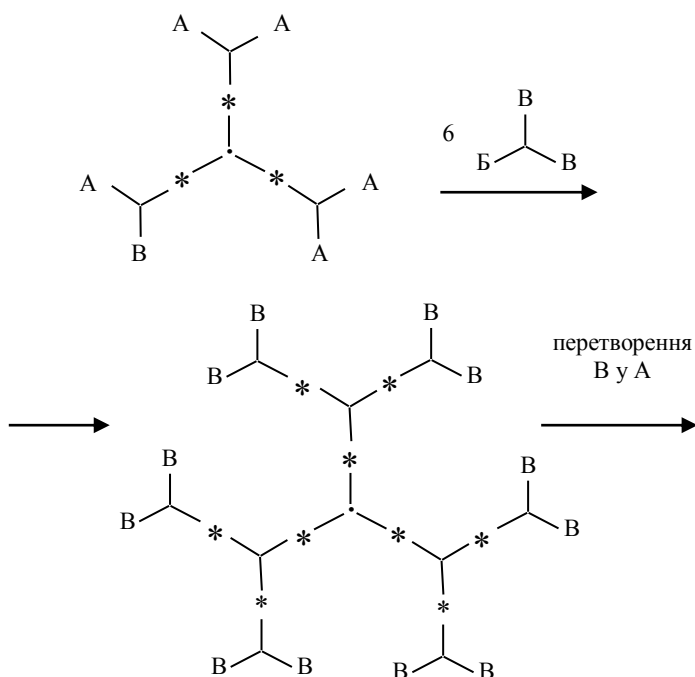
Реагенти беруть в такій кількості, щоб співвідношення груп А і В було еквімолекулярним (точка, де відбувається з'єднання реагуючих груп, позначена зірочкою)



В отриманому з'єднанні за допомогою хімічної реакції проводять перетворення груп В в А:



Далі дві показані стадії багаторазово повторюють, в результаті чого нарощуються нові шари навколо центральної молекули.



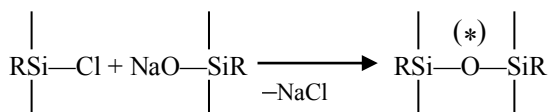
Показана схема була реалізована, наприклад, при синтезі деревовидного полісілоксана за участю наступних реагуючих груп:

Група А: RSi-Cl

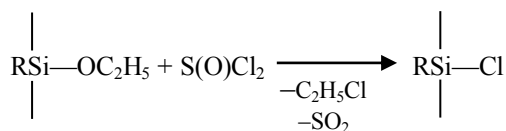
Група Б: RSi-ONa

Група В: $\text{RSi-OC}_2\text{H}_5$

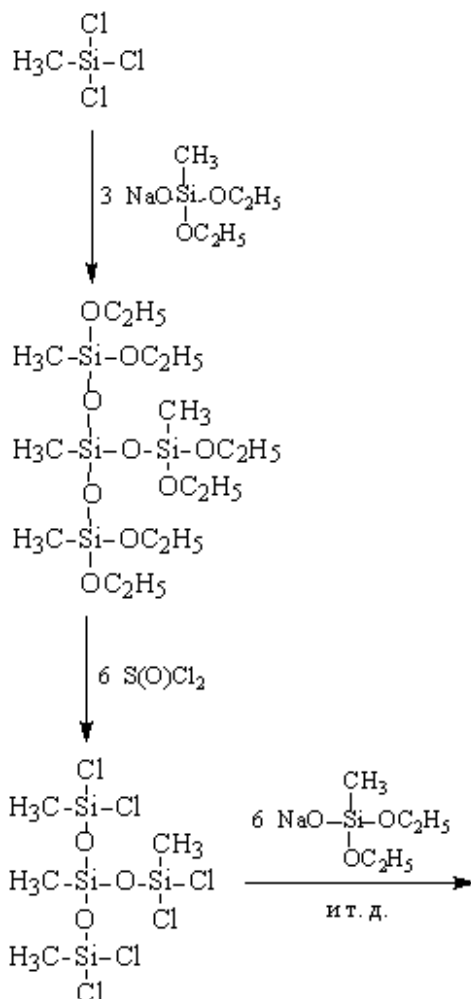
Взаємодія груп А і Б проходить за схемою:



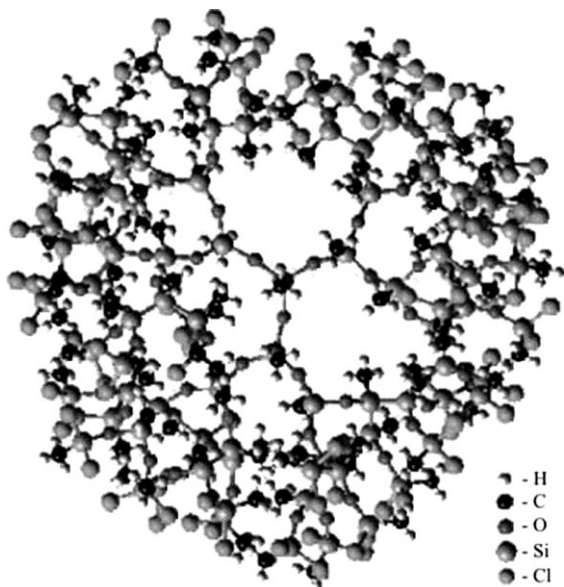
Перетворення групи В до групи А здійснювали за допомогою реакції:




Загальна методика синтезу точно відтворює розглянуту схему:



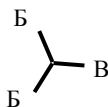
Експериментально вдається наростити крону такого дендримеру до 6–8 шарів:



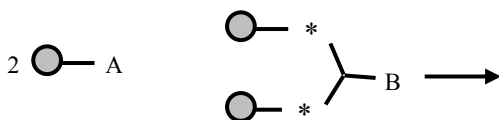
Існує принципово інший спосіб побудови дендримеру, при цьому необхідно також участь трьох реагуючих груп, об'єднаних тими ж логічними зв'язками, однак будова вихідних сполук інше.

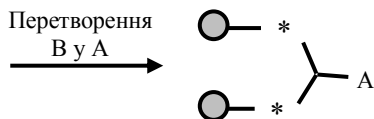
Перший реагент містить, не три, а одну групу А: 

Другий реагент має розгалуження, як і в попередньому випадку, але містить дві групи Б і одну групу В:



Взаємодія проводять таким чином, щоб кількість груп А і Б було еквімолекулярним, потім у получившегося з'єднання проводять перетворення В в А:





Подальше збільшення розміру молекули відбувається за рахунок послідовного чергування двох зазначених процедур. Схема збірки молекули в даному випадку принципово інша: малі фрагменти об'єднуються у все більш крупні, процес нагадує з'єднання окремих кольорів в букет. Така схема отримала назву конвергентної (лат. *convergentis* – сходиться), оскільки зростання молекули відбувається не від центру до периферії (як у попередньому випадку), а, навпаки, від периферії до центру

Конвергентний спосіб показаний нижче на прикладі збірки поліфеніленового полімеру.

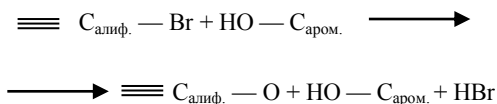
Група А: $C_{\text{алиф.}}-\text{Br}$;

група Б: $C_{\text{аром.}}-\text{OH}$;

група В: $C_{\text{алиф.}}-\text{OH}$.

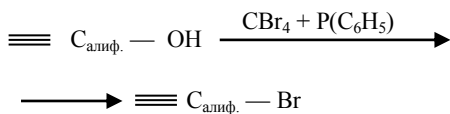
Групи OH , пов'язані з алифатическим і з ароматичним вуглецем, відрізняються за хімічними властивостями, у розглянутій схемі це різні групи.

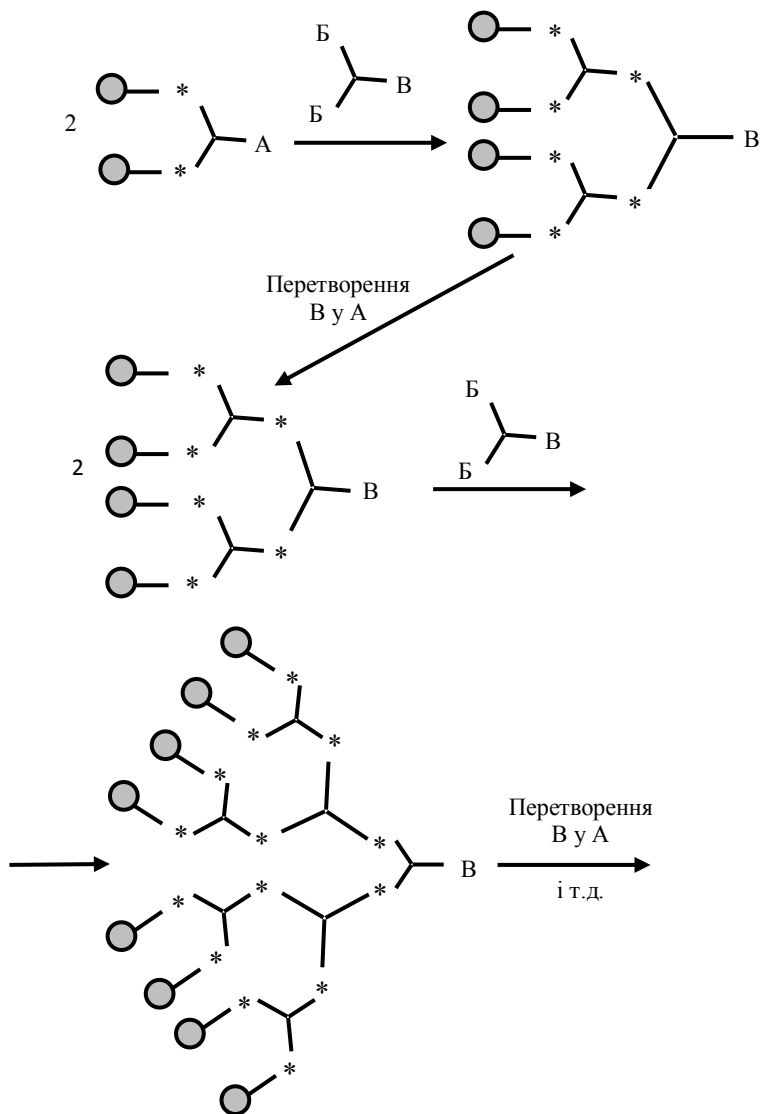
Взаємодія груп А і Б проходить за схемою:

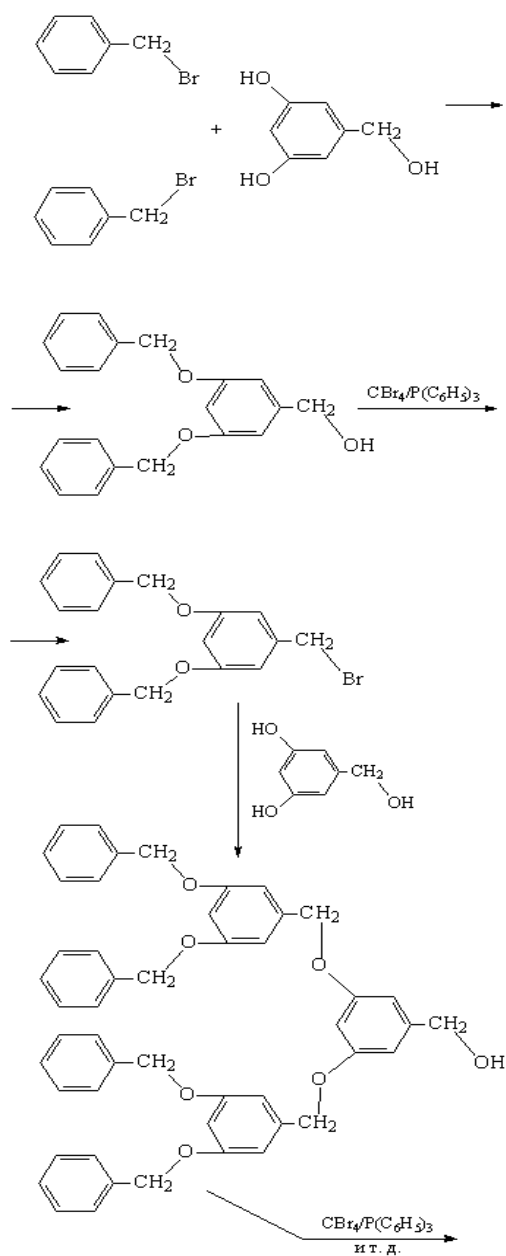


Перетворення групи В до групи А проводять за допомогою реакції:

Послідовне чергування двох зазначених реакцій дозволяє поступово збільшувати розмір молекули:







Теоретично таким способом можна об'єднати всі фрагменти, наявні в реакційній середовищі в одну велику молекулу, але на практиці зростання молекул в певний момент припиняється, оскільки реакційна група А (група -ОН, на малюнку нижче вказана стрілкою) через просторових ускладнень стає мало доступною.

Існують приклади послідовного поєднання конвергентного і дивергентного способів. Показана схема була вперше реалізована при синтезі дендримерів у вигляді поліамідоамінів групою тоїаліана в середині 80-х років минулого століття.

Отриманий продукт являв собою розгалужені полімери зразок променів вибухає над новою зірки. Полімеризація ведеться з використанням стратегії «захист – зняття захисту», застосовуваної при синтезі білків і нуклеїнових кислот із заданою послідовністю амінокислот і нуклеотидів. В результаті першої стадії полімеризації на кінцях гілок виявляються вільні групи, кожна з яких здатна реагувати з двома додатковими мономерами, таким чином формується дендримеру першого покоління.

Таких послідовних стадій може налічуватися кінцеве число, оскільки в певний момент утворюється щільна упаковка з мономерів, що перешкоджає подальшому протіканню полімеризації. Уявіть собі, в шарі дев'ятого покоління дендримеру міститься вже 3069 мономерів, а діаметр такої молекули складає ~ 10 нм.

На сьогоднішній день вчені навчилися утримувати на поверхні дендримерів за допомогою хелатних груп іони металів. Такі дендримерні «мітки» на основі гадолінію і магнію активно використовуються як контрасти при проведенні досліджень методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Вони дозволяють, наприклад, легко простежити «долю» введених в організм піддослідної тварини стовбурових клітин та їх міграції. Це особливо важливо у випадку клітин, підсаджених в мозок.

Завдяки дотичним «гілкам» розгалуженої молекули утворюються внутрішні порожнини, в яких можуть знаходитися різні невеликі молекули, хімічно не зв'язані з дендримерами. У порожнині можуть вводитися різні лікарські препарати, що дозволяє забезпечувати їх тривалу лікувальну дію. Дендримери можуть також утримувати речовини з радіоактивною міткою, що можна застосувати для діагностики різних захворювань.

Можливість прикріплення до дендримерів відразу декількох різних молекул знайшла своє застосування при лікуванні злоякісних пухлин. Відомо, що своєрідним «вітаміном» для будь-якої клітини є фолієва кислота – вона в рівній мірі необхідна як здоровим клітинам, так і раковим, однак на мембранах останніх розташовується в тисячу разів більше рецепторів, здатних приєднувати фолієву кислоту. Тому якщо одночасно з нею до «гілках» дендримерів прикріпити сильний протипухлинний препарат – метотрексат або флюоресцентний барвник, то ракові клітини будуть набагато активніше здорових ловити і втягувати в себе таке наноліків. Це дозволить, по-перше, здійснювати діагностику ракових захворювань на ранніх стадіях, а по-друге, точно доставивши препарат в ракову область, мінімізувати побічні ефекти під час лікування онкологічних захворювань токсичним метотрексатом.

Властивості і застосування.

Дендримери подібно до більшості лінійних полімерів являють собою (залежно від складу і молекулярної маси) в'язкі рідини, аморфні порошки, або склоутворюючі смоли. В'язкість їх розчинів на кілька порядків нижче, ніж у лінійних полімерів з близькою молекулярною масою.

Механічні властивості дендримерів нижче, ніж у звичайних полімерів, однак вони ефективні у якості модифікуючих добавок і підвищують опір розриву гумових композицій, виконуючи при цьому роль посилюючого активного наповнювача.

Термічна стійкість дендритів вище, ніж у їхніх лінійних аналогів, тому їх додавання до звичайних полімерам помітно підвищує термостійкість матеріалу.

У внутрішніх порожнинах, утворених дотичними «гілками» розгалуженої молекули, можуть розташовуватися і досить міцно утримуватися невеликі молекули, хімічно не зв'язані з дендримерами, (такі системи називають «господар – гість»). У багатьох випадках введена речовина утримується набагато міцніше, коли синтез дендримеру проводять безпосередньо в присутності «сполуки – гостя».

В якості таких «гостей» використовують лікарські препарати, що дозволяє забезпечувати їх тривале лікувальну дію. Дендримери, що утримують речовини з радіоактивною міткою, застосовують для діагностики різних захворювань. Матриця дендримеру, що відіграє

роль своєрідної капсули, і містить люмінесцентні добавки, дозволяє виготовляти люмінофорні плівкові матеріали.

Контрольні запитання

1. Що означає слово дендримеру і звідки воно походить?
2. До якого класу належать дендримери?
3. Чому дендримери відносять до класу полімерних сполук, молекули яких мають велике число розгалужень?
4. Що відбувається з дендримерами з кожним елементарним актом приєднання мономера?
5. Чому при кількості розгалужень збільшується молекулярна маса дендримерів?
6. Чому з'єднання дендримерів змінюють форму і жорсткість молекул, як при цьому супроводжується зміна фізико-хімічних властивостей дендримерів, характеристична в'язкість, розчинність, щільність і ін.?
7. Як проводять синтез дендримерів?
8. Як ростуть групи А, Б і В у дендромерах?
9. Що відбувається при синтезі дендримерів у вигляді поліамідоамінов групи Тоіаліана?
10. Як ведеться полімеризація дендримерів з використанням стратегії «захист – зняття захисту», застосовуваної при синтезі білків і нуклеїнових кислот із заданою послідовністю амінокислот і нуклеотидів?
11. Що перешкоджає подальшому протіканню полімеризації дендримерів?
12. У якому шарі дендримеру міститься 3069 мономерів, а діаметр такої молекули складає ~ 10 нм?
13. За допомогою яких груп іонів вдалося вченим утримувати на поверхні дендримерів іони металів?
14. Які дендримірі «мітки» активно використовуються як контрастив при проведенні досліджень ЯМР?
15. Куди в дендримери можна вводити лікарські препарати для тривалого лікування?
16. Як здійснюють діагностику ракових захворювань на ранніх стадіях, а також точно доставляють препарати в ракову область для

мінімізації побічних ефектів під час лікування онкологічних захворювань?

17. Яка різниця між дендримерів і арборолом?
18. Як побудовані базовий реагент і вихідний розгалужується центр функціональних груп дендримеру?
19. Як відбувається схема синтезу дендримеру?
20. Яку форму має 3-є покоління дендримерів?
21. Яку в'язкість мають розчини дендримерів по відношенню до інших розчинів?
22. Які властивості володіють дендримери залежно від типу функціональних груп на їх поверхні?
23. У чому розчиняються дендримери з гідрофільними кінцевими групами (наприклад, карбоксильними)?
24. У чому розчиняються дендримери з Фторорганічні кінцевими групами?
25. У якій сфері можуть використовуватися дендримери?
26. Чи можуть дендримери з фотохромними групами перетворювати світлову енергію в оптичних пристроях?
27. Чи можна використовувати дендримери в медицині як носії для спрямованої доставки генів або лікарських речовин?
28. Чи можуть дендримери використовуватися для калібрування в мас-спектрометрії, електронної та атомної спектроскопії, ультрафільтрації?
29. В якості якої речовини в медичній діагностиці використовуються дендримери, що містять важкі метали?
30. Чому дендримери відносяться до класу полімерних сполук, молекули яких мають велике число розгалужень?
31. Що змінюється в результаті збільшення молекулярної маси дендримерів?
32. Який діаметр молекули дендримеру в шарі дев'ятого покоління?
33. Як утримувати на поверхні дендримерів групи іонів металів?
34. Які дендримерні «мітки» на основі гадолінію і магнію використовують як контрасти при проведенні досліджень методом ядерного магнітного резонансу?
35. Як забезпечити тривале лікування за допомогою дендримерів?
36. Як утримувати речовини з радіоактивною міткою для діагностики різних захворювань?

37. Чому в'язкість склоподібних смол на кілька порядків нижче, ніж у лінійних полімерів з близькою молекулярною масою?
38. Чому дендримери подібно до більшості лінійних полімерів являють собою (залежно від складу і молекулярної маси) в'язкі рідини, аморфні порошки, або склоподібні смоли?
39. Чому механічні властивості дендримерів нижче, ніж у звичайних полімерів?
40. Чому дендримери ефективні у якості модифікуючих добавок і підвищують опір розриву гумових композицій, виконуючи при цьому роль посилюючого активного наповнювача?
41. Чому термічна стійкість дендритів вище, ніж у їхніх лінійних аналогів?
42. Чому додавання дендримерів до звичайних полімерів помітно підвищує термостійкість матеріалу?

6.5. Біокераміка

Біокераміка або біосумісна нанокераміка (англ. biocompatible nanoceramics або англ. Nanostructured bioceramics) – наноструктурований керамічний матеріал, який використовується в медицині для відновлення (заміщення) пошкоджених твердих тканин.

Нанокераміка є неорганічним неметалічним матеріалом, отриманим в ході високотемпературного спікання індивідуальних частинок. Структура такого суцільного матеріалу утворена контактуючими одне з одним зернами розміром від одного до декількох сотень нанометрів.

У медичній практиці (в ортопедії і травматології, щелепно-лицьовій хірургії, стоматології) найбільш часто використовують кераміку на основі: β -трикальцієвого фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гідроксиапатиту кальцію $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, оксиду алюмінію Al_2O_3 , оксиду цирконію ZrO_2 .

Кераміка, здебільшого, біологічно інертна і не викликає побічних клінічних проявів (наприклад, запалення або відторгнення імплантату), тому її часто використовують в якості покриттів імплантуючих матеріалів.

Завдяки своїй твердості вона істотно покращує зносостійкість імплантатів, мінімізує їх деградацію та освіта імуногенних мікрочастинок і продуктів корозії.

Гідроксиапатит і різні фосфати кальцію представляють деякий виняток серед керамік з точки зору біосумісності. Ці матеріали біологічно активні, за рахунок чого сприяють взаємодії кісткової тканини з імплантатом і покращують регенерацію кістки.

Контрольні запитання

1. Що позначають слова біокераміка і біосумісна нанокераміка?
2. Як отримують біонанокераміку?
3. На основі яких матеріалів застосовують в медичній практиці (в ортопедії і травматології, щелепно-лицьовій хірургії, стоматології) кераміку?
4. Які побічні біологічні прояви від імплантів з кераміки?
5. Чому біокерамікою часто використовують в якості покриттів імплантуючих матеріалів?

6. Завдяки чому біокераміка істотно покращує зносостійкість імплантатів?
7. Що мінімізує деградацію біокераміки та утворення імуногенних мікрочастинок?
8. Які продукти корозії спостерігаються від імплантів із біокераміки?
9. Яке застосування знайшли для гідроксилапатиту?
10. Яку роль у біоматеріалів відіграють різні фосфати кальцію?
11. Яку біосумісність мають складові (навести приклади) біокераміки?
12. Яку біологічну активність мають складові біокераміки (пп. 9, 10)?
13. Які керамічні біоматеріали сприяють взаємодії кісткової тканини з імплантатом і покращують регенерацію кістки?
14. Які біоматеріали біологічно інертні і не викликають побічних клінічних проявів, у т.ч. запалення або відторгнення імплантату?

6.6. Вуглець-вуглецевий композиційний матеріал

Вуглець-вуглецевий композиційний матеріал може бути використаний як несуча конструкція опорно-рухової системи. До сучасних імплантатів, використовуваних для заміщення кісткової тканини, пред'являють великі вимоги. Матеріали повинні бути не канцерогенними, інертними по відношенню до живих тканин, мати достатній запас механічної міцності, бути стійкими до впливу внутрішнього середовища організму, мати модуль пружності, близький до нативної кістки [1, 2–5].

Важливе значення має простота стерилізації та відсутність значних витрат при виробництві і т.д. [4].

Штучні матеріали оцінюють з механічної та біологічної позицій [6–8]. Міцність сучасних імплантатів досить висока. Проте взаємодія штучного матеріалу і живої тканини ставить цілий ряд питань.

Один з основних моментів – це можливість, отримання єдиної біомеханічної системи кістка-імплантат. З цієї точки зору ще в 60-і роки як імплантуємий матеріал фахівці почали застосовувати вуглець. Головна його перевага – інертність по відношенню до живих тканин [4, 9–12]. Проте, механічні властивості звичайного вуглецю не дозволили застосовувати його в умовах значних і поміркованих механічних навантажень [11]. Повернення зацікавленості до вуглецю обумовлено створенням нового покоління вуглецевих матеріалів, механічні властивості яких можуть бути заданими і регулюватися в значних межах.

Можливість моделювання властивостей вуглецевих матеріалів відповідно параметрам нативної кісткової тканини дозволило розглядати біомеханічну систему кістка-імплантат як єдине ціле [4, 9, 13, 14]. Велика кількість штучних матеріалів, пропонує значні труднощі при виборі оптимального варіанту в конкретній ситуації. До теперішнього моменту не створена біомеханічна модель взаємодії вуглецевих матеріалів і кістки. Не уточнені терміни формування кістково-вуглецевого блоку при заміщенні кісткових дефектів, не визначені варіанти застосування вуглецевих матеріалів у клініці.

В.Л. Скрябіним була реалізована ідея протезування проксимального відділу стегна вуглець-вуглецевим композиційним матеріалом зі структурою і модулем пружності, близькими до нативної кістки (патент РФ № 2063729 на винахід «Ендопротез стегнової кістки» від 20 липня

1996 р.). У 1997 році цей винахід було відзначено золотою медаллю і дипломом на Міжнародній виставці в Брюсселі (Еігеса 97) [15].

Був також запропонований ендопротез стегна з вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу (патент РФ № 2116058 на винахід «Ендопротез стегнової кістки» від 27 липня 1998 р.). На Міжнародній виставці 1998 року в Женеві виріб удостоєно диплома і срібної медалі, а також протез міжфалангового суглоба також був розроблений і впроваджений вперше (патент РФ № 2076668 на винахід «Ендопротез міжфалангового суглоба» 10 квітня 1997 року). Імплантат в 1998 році відзначений дипломом та срібною медаллю Міжнародної виставки в Брюсселі [15].

Всебічні дослідження вуглецевих матеріалів в експерименті (біохімічне, токсикологічне) дозволили застосувати їх в клінічних умовах. Доведено, що високопористий ніздрюватий вуглець проростає кістковою тканиною, утворюючи пряме міцне з'єднання без сполучнотканинного прошарку.

Дане положення підтверджено мікроскопічними дослідженнями кістково-вуглецевих шліфів у відбитому світлі світлового та електронного мікроскопа. Встановлено, що при високій пористості кістковій балки, що проростають імплантат, повторюють або відтворюють структуру губчастої кістки, і диференціювати імплантат і нативну кістку у віддаленому періоді не представляється можливим. Виявлено, що після видалення кісткових пухлин не виникає небезпеки гіперплазійного ефекту внаслідок абсолютної інертності вуглецевих матеріалів.

Контрольні запитання

1. Для чого застосовують вуглець-вуглецевий композиційний матеріал (ВВКМ)?
2. Які вимоги пред'являють сучасним імплантатам?
3. Які вимоги до імплантатів при заміщенні кісткових тканин?
4. Якими мають бути модулі пружності нативної кістки і біоматеріалу?
5. Як створити єдину біомеханічну систему кістка–імплантат?
6. Яке головне його достоїнство ВВКМ по відношенню до живих тканин?

7. Чому механічні властивості звичайного вуглецю не дозволили застосовувати його в умовах навіть помірних механічних навантажень?
8. Чи створена біомеханічна модель взаємодії вуглецевих матеріалів і кістки?
9. Які терміни формування кістково-вуглецевого блоку при заміщенні кісткових дефектів?
10. Які ідеї були розроблені В.Л. Скрябіним для протезування?
11. Яку структуру і модуль пружності повинні мати ВВКМ?
12. Чому структура і модуль пружності ВВКМ повинні бути близькі до нативної кістки?
13. Що необхідно при імплантації ВВКМ кістки високої пористості?
14. Чому кістки, що проростають імплантат, повинні повторювати або відтворювати структуру губчастої кістки?
15. Чому диференціювати імплантат і нативну кістку у віддаленому періоді не представляється можливим?
16. Чому при імплантації після видалення кісткових пухлин не виникає небезпеки гіперплазіогенного ефекту?
17. Що дає абсолютна інертність вуглецевих матеріалів при імплантації кістки?

6.7. Контактні лінзи для корекції зору

6.7.1. Вступ

Ринок контактної корекції зору продовжує динамічно розвиватися. Чимало сприяє цьому той факт, що лінзи є досить простим і зручним у користуванні способом корекції аметропії у великій віковій групі. У світлі цього стає очевидною необхідність в доступній інформації про них, як для офтальмологів, так і для пацієнтів.

6.7.2. Коротко про історію створення контактних лінз

Ідея використовувати для корекції зору засіб, безпосередньо стикається з рогівкою, має глибокі історичні корені. Перші згадки про нього датуються 1508 роком, коли про це написав Леонардо да Вінчі. Проте практична реалізація ідеї була відкладена десь на чотириста років, до появи першої скляній контактної лінзи.

Якісний прорив у цій області відбувся в 1936 році, коли В. Файнблум (W.Fein-Blum) виготовив жорстку полімерну зносостійку лінзу, виконану з поліметилметакрилату. Через 23 роки О. Віхтерле (O. Wichterle) і Д. Лім (D. Lim) синтезували перший «м'який» полімерний матеріал для контактних лінз – гідроксиетилметакрилат. Ця розробка стала важливим кроком у розвитку індустрії: з'явився принципово новий гідрогелевий матеріал, що володів великим потенціалом в плані забезпечення безпеки і комфорту при носінні лінз.

Головною властивістю гідрогелів, завдяки якому стає можливим їх використання для виробництва контактних лінз, є здатність абсорбувати і утримувати вологу. Після того як з конкретного матеріалу виготовлена лінза заданої оптичної сили, він повинен забезпечувати лінзі можливість міняти форму під тиском століття під час моргання і повертатися до первинних контурах після завершення скорочення повік.

6.7.3. Хімічний склад полімерних контактних лінз

Перед тим як розповісти про нові розробки в області матеріалів для виробництва контактних лінз, слід ще раз згадати основні положення хімії полімерних матеріалів. Полімери гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) складаються з ланцюжків гідрофільних мономерів, здатних

зв'язувати великий об'єм води. Їх довгі основні ланцюги дозволяють синтезувати різні хімічні групи, які здатні абсорбувати і зв'язувати воду. Для стабільності полімеру мономери з'єднують зшивками (поперечними містками.). Професор Б. Тіге (B. Tighe) порівнює їх з мотузками, на яких сушиться випрана білизна. В результаті втрати води гідрогелю стають твердими і за зовнішнім виглядом нагадують скло.

У міру розвитку індустрії компанії-виробники стали додавати в полігідроксиетилметакрилат додаткові компоненти, покликані виконувати певні функції. Зокрема, під час даного процесу можуть бути включені гідрофобні або гідрофільні компоненти, вони використовуються у виробництві лінз з низьким або високим вмістом вологи відповідно.

6.7.4. Кисень і рогівка

Рогівка – це прозора тканина, що складається головним чином з трьох шарів – епітелію, строми і ендотелію (в російськомовних джерелах прийнято вважати, що їх більше – п'ять; тут не названі зовнішня і внутрішня прикордонні мембрани – боуменова і десцеметова). Серед цих структурних елементів тільки епітелію вимагається транспорт кисню з повітря для підтримки нормального метаболізму клітин. Оскільки сама рогівка не має кровоносних судин, більша частина кисню надходить до клітин епітелію з повітря.

Під час сну кисень доставляється до епітелію по капілярних мереж кон'юнктиви століття і частково з вологи передньої камери.

Коли контактна лінза поміщена на око, вона блокує основний шлях транспорту кисню до рогівці. Протягом дня певний обсяг кисню з повітря проникає до рогівки через полімер лінзи, деяка його кількість забезпечує сльоза. Однак під час нічного сну обсяг що надходить до рогівки кисню різко знижується, це призводить до порушення нормальної метаболічної активності клітин. У таких умовах недолік кисню (гіпоксія) починає впливати на всі три шари рогівки і призводить до серйозних змін у метаболізмі (це особливо сильно позначається на процесах вільно-радикального окислення і перекісного окиснення ліпідів, які прийнято вважати індикаторами оксидативного стресу). До результатів таких змін відносяться набряк рогівки, неоваскуляризація рогівки і зони лімба, що розглядаються як компенсаторно-

приспосувальні реакції організму на хронічний гіпоксичний стрес цих тканин.

Кілька дослідних науково-експериментальних груп намагалися з'ясувати мінімально допустимі рівні постачання рогівки киснем, необхідні для її здорової життєдіяльності. Холден (Holden) і Мертц (Mertz) у своїй добре відомій роботі показали, що на основі вимірювання набряку рогівки можна вважати показник пропускання кисню $Dk/t = 87$ [$1(19 \text{ см} \cdot \text{мл} \text{ O}_2/(\text{с} \cdot \text{мл} \cdot \text{мм рт. ст.})$)] допустимим для нічного сну.

Харві (Harvitt) і Бонанно (Bonanno) застосували більш складний метод вимірювання гіпоксії рогівки і отримали більш високе значення $Dk/t = 125$ [1]. Слід зазначити, що величина Dk/t є функція товщини лінзи, тому дані значення слід вважати вірними для товщини контактної лінзи в її центральній, найбільш товстої частині. Топографія контактних лінз досить складна, центральна частина у лінз негативною рефракції тонше, ніж у лінз позитивної рефракції, найменший показник пропускання кисню лінзи спостерігається в параоптичній зоні.

6.7.5. Розвиток силікон-гідрогелевих матеріалів для контактних лінз

Перші спроби підвищити значення показника пропускання кисню (Dk/t) контактних лінз проводилися шляхом підвищення вмісту води в полімері лінзи або зменшення її товщини. Сама по собі вода має кисневу проникність (Dk), рівну 80, завдяки чому в ній можуть мешкати адаптувавшись до таких умов живі істоти, наприклад риби. Однак при розробці контактних лінз неможливо домогтися високого Dk/t , обмежуючись збільшенням вмісту води або зменшенням товщини лінзи. Погіршуються споживчі якості готового виробу, стає важко поводитися з ним при надяганні або знятті.

Після декількох невдалих спроб індустрія створила і стала застосовувати принципово нові матеріали для виробництва контактних лінз – силікон-гідрогель. Завдяки їх властивостям з'явилася можливість виробництва контактних лінз, що відрізняються високим значенням показника пропускання кисню, хорошою рухливістю і комфортністю носіння, порівнянної з аналогічною характеристикою гідрогелевих лінз.

6.7.6. Властивості силікон-гідрогелів

Кожен представлений на ринку силікон-гідрогелевий матеріал має свій особливий хімічний склад. Отже, виконані з того чи іншого матеріалу контактні лінзи можуть володіти різним процентним вмістом води в матеріалі і відрізняється значенням показника пропускання кисню (Dk/t).

Модуль пружності є властивістю матеріалу контактної лінзи, пружність або еластичність використовується для опису властивостей готового виробу і визначається не тільки модулем пружності матеріалу, але й особливостями дизайну і товщиною контактної лінзи. Оскільки лінзи, що збирають і розсіюють з великою оптичною силою зазвичай товщі (по краях або в центрі), то, як правило, вони відрізняються і більшою пружністю, ніж лінзи з незначною оптичною силою. Матеріали, що містять силікон, мають яскраво виражені гідрофобні властивості. Саме тому поверхня виготовлених з них лінз необхідно піддати спеціальній обробці для поліпшення сумісності з тканинами ока та забезпечення комфортності носіння. Подібна обробка – ноу-хау компаній-виробників, які розробили власні підходи до цього питання. Одні фірми проводять плазмову обробку поверхні, інші додають в матеріал гідрофільні полімери.

6.7.7. Інтраокулярні лінзи

Імплантні інтраокулярні лінзи (ІОЛ) виготовляються з високоякісних біосумісних матеріалів, що дозволяє їх використовувати протягом усього життя. У клініці імплантують кращі з існуючих на сьогоднішній день моделей ІОЛ від найбільших світових виробників офтальмологічної продукції. Існуючі технології мікроінвазивної факоемульсифікації передбачають видалення катаракти через розріз від 2,0 до 2,75 мм з імплантацією м'яких або гнучких штучних кришталіків. Прогресивна конструкція опорних елементів ІОЛ забезпечує їх надійну фіксацію, це дозволяє вести звичайний спосіб життя в ранньому післяопераційному періоді.

6.7.7.1. Біоматеріал і група FDA

Матеріали, з яких роблять контактні лінзи, можуть нести електричний заряд або бути електрично нейтральними. Іонний заряд робить біоматеріал більш сприйнятливим до утворення поверхневих відкладень. Багато слізні освіти позитивно заряджені і притягуються негативно зарядженою поверхнею лінзи. Неіонні матеріали електрично нейтральні. Вони більш інертні, меншою мірою вступають в реакцію з продуктами слюзи і тому більш стійкі до поверхневих відкладів.

У 1986 Федеральна комісія США з лікарських препаратів і харчових добавок (FDA) і виробники м'яких контактних лінз запропонували класифікацію м'яких контактних лінз відповідно з вмістом води і електричним зарядом матеріалу, наведені в табл.1.

Таблиця 6.1

Класифікація м'яких контактних лінз

Вид матеріалу ІОЛ	Вологовміст <50%	Вологовміст >50%
Неіонний матеріал	Група 1	Група 2
Іонний матеріал	Група 3	Група 4

З усього розмаїття, представлених на медичному ринку інтраокулярних лінз, зазвичай вибирають моделі ІОЛ офтальмологічної фірми Алкон (США): АкріСоф 3-х приватної (AcrySof 3-piece MA60AC), АкріСоф монолітний (AcrySof Single-piece SA60AT), АкріСоф Нейчарал (AcrySof Natural SN60AT), АкріСоф Ай-Кью (AcrySof IQ SN60WF), АкріСоф Рестор (AcrySof ReSTOR SN60D3), АкріСоф Рестор асферичності (AcrySof ReSTOR ASPHERIC), АкріСоф Рестор асферичності +3 (AcrySof ReSTOR ASPHERIC +3 SN6AD1), АкріСоф Торик (AcrySof Toric SN60T3) або АкріСоф експанд (AcrySof EXpand MA60MA).

За останні 12 років у світі імплантовано більше 25 мільйонів АкріСоф. Це найпопулярніші гнучкі лінзи в усьому світі. Прекрасне зір і високий рівень задоволеності пацієнтів отриманими результатами – ось причини такої популярності лінз АкріСоф.

Характеристики ІОЛ АкріСоф: ідеально гладка поверхня не пошкоджує тканини. Біологічно інертний матеріал не викликає запалення. Особливий дизайн форми полегшує роботу хірурга, забезпечує правильне положення кришталика в оці пацієнта. Мала товщина дозволяє легко згинати кришталик і вводити його в око через розріз ме-

нше 3 мм. Великий вибір різних видів дозволяє використовувати ці лінзи у дорослих і дітей, а також у випадках травм ока. Всі моделі АкріСоф мають фільтри від ультрафіолетових променів. Модель АкріСоф Natural має спеціальний жовтий фільтр, що захищає очей від токсичного синього світла. Модель АкріСоф ReSTOR забезпечує прекрасний зір на будь-якій відстані і повністю позбавляє від необхідності носити окуляри.

У формуванні зору головну роль грає не тільки кришталік, а й очне дно – сітківка, на якій фокусується зображення. Центр сітківки займає жовта пляма або макула. Саме ця структура відповідає за гостроту зору і кольоровідчуття. Природний кришталік людини має власний жовтий фільтр, який захищає очне дно від шкідливого впливу ультрафіолетових і синіх променів світла, які присутні в штучному і природному освітленні. За даними останніх досліджень тривалий вплив синього світла викликає ураження сітківки та макули і призводить до появи вікової дегенерації макули.

Вікова дегенерація макули не лікується і може стати причиною істотного зниження зору і навіть сліпоти. Єдиний спосіб лікування катаракти – видалення помутнілого кришталіка і заміщення його штучним. Але, замінюючи мутний кришталік на інтраокулярну лінзу, ми видаляємо жовтий фільтр і знижуємо захисну дію природних механізмів, що збільшує ризик розвитку вікової дегенерації макули. Ідеальний штучний кришталік повинен захищати сітківку не тільки від ультрафіолетових променів, а й мати жовтий фільтр від синіх променів. Такий кришталік був створений фахівцями компанії «Алкон». Це AcrySof® Natural – єдина гнучка лінза, максимально наближена за своїми властивостями до природного кришталіка людини. Крім фільтрів від ультрафіолетового та синього світла AcrySof® Natural володіє іншими унікальними властивостями, що відрізняють лінзи AcrySof®, які випускають для різних можливостей.

Використання спеціальної системи забарвлення м'яких контактних лінз, яка забезпечує виготовлення відтінкових і маскувальних м'яких контактних лінз (МКЛ) широкої колірної гами (блакитний, синій, аква, зеленої, коричневої, жовтого, фіолетового, сірої, чорної) з різною щільністю фарбування (високою – А, середньої – В, слабкою – С) дозволяє задовольнити найвишуканіші вимоги. В даний час Підприємство «Інверсія» виробляє:

1. Жорсткі газопроникні контактні лінзи з матеріалу addValue F100.

2. М'які контактні лінзи денного (традиційного) носіння з матеріалів Benz 38 (38%), Benz 38T (38%).

3. М'які контактні лінзи гнучкого носіння з матеріалів Contacflex 42 (42%), Benz G-3X (49%), які володіють максимальною стійкістю до дегідратації на оці і забезпечують абсолютний комфорт при носінні.

4. М'які контактні лінзи пофарбовані (відтінкові).

5. М'які контактні лінзи пофарбовані (маскують).

Сучасний ринок контактної корекції зору (ККЗ) здатний задовольнити потреби практично будь-якого пацієнта. Причина в тому, що в останнє 10-річчя різко зріс інтерес до ККЗ та дослідженням у цій галузі. Не відставали від дослідників і виробники. По суті, другий і були безпосередніми замовниками або роботодавцями перших. Практично всі найбільші компанії консультувалися з фахівцями з хімії полімерів або самі тримали при своїх лабораторіях цілий штат наукових співробітників, щоб постійно створювати інноваційні матеріали, що дозволяють поліпшити якість лінз.

У матеріалів сучасних КЛ надзвичайно складний хімічний склад. Хитромудрі комбінації полімерів забезпечують унікальні характеристики кожної лінзи. Однак скільки б не була складною, наскільки б не відрізнялася полімерна структура різних лінз, перед виробником стоять одні й ті ж прості завдання: зробити стійку, комфортну в носінні лінзу з відмінними оптичними характеристиками, яка б знижувала або взагалі усувала ризик для здоров'я очей. Дослідники і зараз продовжують вивчати ключові хімічні компоненти матеріалів КЛ в надії отримати в одному флаконі оптимальний дизайн, киснепроникність, змочуваність, гладкість поверхні і стійкість до різних типів відкладень.

6.7.7.2. Матеріали для м'яких контактних лінз

За визначенням, м'які, або, як їх іноді називають по-англійськи, гідрофільні (hydrophilic) лінзи (МКЛ) здатні поглинати і утримувати воду в межах матриці, що складається з ланцюжків полімерів. Саме це і називається зазвичай гідрогелевим матеріалом. У багатьох КЛ головним водовбирним хімічним мономером є гідроксиетилметакрилату (НЕМА). З наявністю води в самій матриці КЛ пов'язаний цілий ряд

як переваг, так і недоліків. З одного боку, вода між полімерними ланцюжками матеріалу забезпечує м'якість і гнучкість лінзи, що дає користувачам гідрогелевих КЛ більший комфорт в порівнянні з жорсткими газопроникними лінзами. Вода також забезпечує механізм доставки кисню до поверхні рогівки завдяки своїй здатності розчиняти і переносити кисень.

З іншого боку, вода також послаблює міцність лінзи, через що часто доводиться вводити до складу матриці етиленгліколь або інші зшиваючі агенти, щоб зміцнити лінзу і забезпечити стабільність її структури. До того ж вода – прекрасне середовище для розмноження бактерій, а значить, щоб уникнути бактеріального зараження, необхідно дуже строго дотримуватися режиму носіння та правила догляду за лінзами.

Намагаючись знайти баланс між перевагами та недоліками гідрогелів і отримати оптимальний варіант, виробники чимало експериментували, змінюючи рівень вмісту води. Американське Управління з контролю за продуктами і ліками (Food and Drug Administration, FDA) запропонувало свою класифікацію МКЛ згідно з такими властивостями матеріалу лінзи, як вологовміст і електростатичний заряд.

6.7.7.3. Киснепроникність матеріалів контактних лінз (КЛ)

Киснепроникність КЛ залежить від рівня Dk її матеріалу. Dk визначається як коефіцієнт дифузії (D), помножений на коефіцієнт розчинності (k). Таким чином, величина Dk відображає хімічні властивості самого матеріалу. Для клінічної практики більше значення має киснепроникність, або Dk/t , що виражає властивості і матеріалу, і дизайну лінзи. А саме: киснепроникність враховує товщину лінзи, крізь яку кисень повинен пройти, щоб досягти поверхні рогівки. За замовчуванням t означає товщину лінзи в центрі. Оскільки ця товщина може істотно варіюватися залежно від оптичної сили лінзи, найчастіше прийнято вимірювати Dk/t для лінз з силою – 3,00 D.

Як і у випадку з товщиною лінзи, існують великі розбіжності в залежності від профілю товщини – від центру до краю конкретної лінзи. Наприклад, на периферії КЛ з мінусовою силою і товщим краєм, безсумнівно, киснепроникність буде менше, ніж виміряна в центрі, де лінза тонше. Саме тому все ще тривають дослідження з метою výro-

бити більш досконалі методи визначення киснепроникної здатності лінз певного дизайну.

У традиційних гідрогелевих лінзах киснепроникність безпосередньо залежить від їх коефіцієнта розчинення кисню. Останній, в свою чергу, визначається виключно вологовмістом. Здавалося б, у такому випадку одним з переваг гідрогелів повинна стати пряма залежність між вологовмістом і киснепроникністю. Залишається лише збільшувати відсоток води в складі лінзи, що й на комфорті повинно позначитися тільки позитивно. Однак швидко з'ясувалося, що при найвищому вмісті води, можливе на практиці, тобто близько 80 %, гранична досяжна киснепроникність не перевищує 40 *Dk*. Впершись у глухий кут, вчені повинні були шукати інший вихід у вигляді більш складних хімічних сполук. В результаті цих досліджень і з'явився силіконгідргель.

Цей прогрес в хімії матеріалів обернувся для індустрії ККЗ самим серйозним проривом за всю її історію. Силіконгідргелі здатні і розчиняти кисень завдяки гідрогелевому компоненту матриці, і пропускати його завдяки силіконовому компоненту. У сучасних сферичних силіконгідрогелевих контактних лінзах (СГКЛ) значення *Dk* варіюється від 60 до 140 і, на відміну від традиційних гідрогелів, не залежить від вмісту води. Навпаки, у більшості СГКЛ підвищення киснепроникності пов'язано з зменшенням вмісту води, оскільки заснована на збільшенні частки силікону в матриці.

Як зазначалося вище, важливо пам'ятати, що для КЛ важлива не киснепроникність (*Dk*) сама по собі, а фактична киснепроникна здатність з урахуванням товщини лінзи (Dk / t). Але, так чи інакше, при носінні СГКЛ до рогівки доходить значно більше кисню, ніж при використанні будь-яких інших типів МКЛ. Вже на самому початку «силіконгідрогелевої революції» у багатьох СГКЛ значення *Dk* навіть перевищувало мінімальну планку 87 для нічного носіння, встановлену у відомій роботі Холдена і Мерца 1984 року. Зрозуміло, завдяки появі таких лінз на ринку значно виріс інтерес до цілодобового режиму носіння. Багато користувачів оцінили зручності гнучкого, розширеного або безперервного місячного режиму носіння. Але, на жаль, дослідження показали, що ризик мікробного кератиту з появою СГКЛ не зменшився, а значить, гра не варта свічок і поки краще перестрахуватися.

6.7.7.4. Модуль пружності КЛ

З появою СГКЛ знову набула актуальності така характеристика лінзи, як модуль пружності її матеріалу. Чим вище киснепроникність, тим більше має бути силікону в матеріалі. Але при цьому збільшується модуль пружності і зменшується вологовміст, що серйозно позначається на початковому комфорті. Така лінза постійно відчувається на оці за жорсткості і підвищеної рухливості. Жорсткість СГКЛ при постійному її взаємодії з пальпебральною кон'юнктивою привела до того ж подразнення і дискомфорту, що і при носінні жорстких газопроникних контактних лінз (ЖГКЛ). Через ці негативних ефектів при носінні СГКЛ з надвисокою Киснепроникність і високим же модулем пружності дві компанії вирішили створити лінзи з більш низьким вмістом силікону.

Компанія CIBA Vision випустила МКЛ O2Optix, а пізніше і Air Optix Aqua (Iotrafilcon B, $Dk = 110$, вологовміст 33 %) як альтернативу більш жорстким лінзам Focus Night & Day (Iotrafilcon A, $Dk = 140$, вологовміст 24 %).

Пропонована компанією CooperVision СГКЛ Avaira (enfilcon A, $Dk = 100$, вологовміст 46 %) із зниженим модулем пружності насправді відрізняється нижчим вологовмістом в порівнянні з лінзою Biofinity (comfilcon A, $Dk = 128$, вологовміст 48 %). CooperVision пояснює це тим, що зменшення модуля пружності було досягнуто за рахунок використання більш довгих силоксанових полімерних ланцюжків, що дозволило зменшити частку силікону в матеріалі лінзи.

6.7.7.5. Зволожувальність контактних лінз

Включення молекул силікону в матеріал КЛ виявилось для виробників і розробників черговим викликом, оскільки воно вплинуло на загальний комфорт при носінні. Молекули силікону за природою своєю гідрофобні, що ускладнює нормальну взаємодію лінзи як зі слізної плівкою над нею, так і з рогівкового епітелієм під нею. Водовідштовхувальна поверхню МКЛ приводила до порушення слізної плівки, швидкої дегідратації лінзи на оці, збільшенню тертя і децентрації. Всі ці фактори вели до таких ускладнень, як синдром сухого ока, прокрашування рогівки, контактна епітеліопатія століття, гігантський папілярний кон'юнктивіт, постійне відчуття лінзи на оці і загальна пога-

на переносимість ККЗ. Отже, з'явилася нова задача: збільшити біосумісність СГКЛ.

Взагалі кажучи, гідрофільність КЛ на практиці пов'язана з її здатністю взаємодіяти зі слізної плівкою, утримувати її по всій (в ідеалі) поверхні зіткнення. У води досить високий поверхневий натяг. Чим вище сила адгезійної взаємодії даного матеріалу з водою, тим краще він буде протидіяти поверхневому натягу, тим краще буде притягувати і утримувати молекули води, щоб вони покривали поверхню лінзи.

У клінічних дослідженнях змочуваність визначається по тому, як поверхня КЛ взаємодіє з водою. Для цього вимірюється кут, сформований між краплею і поверхнею. КЛ з високою гідрофільністю буде притягувати воду, і вона розтечеться по поверхні, формуючи низький кут змочування (в ідеалі рівний нулю); КЛ з низькою гідрофільністю буде відштовхувати воду, яка в підсумку сформує на поверхні безліч крапель при великому куті змочування, більшому або рівному 90 градусів.

Отже, перед виробниками СГКЛ виникла нова задача: зробити спочатку гідрофобну силіконову поверхню лінзи гідрофільною, притягальною і утримує слізну плівку з найменшим кутом змочування, без порушення її цілісності. У перших СГКЛ на ринку, PureVision виробництва Bausch & Lomb (balafilcon A, $Dk = 101$, вологовміст 36 %) і Night & Day виробництва CIBA Vision (lotrafilcon A, $Dk = 140$, вологовміст 24 %) ця проблема вирішувалася за допомогою спеціальної обробки поверхні. Компанія CIBA Vision застосувала плазмову обробку, в результаті якої формувалася нова, гідрофільна і електрично нейтральна поверхня, що дозволило віднести лінзу до 1 групи за класифікацією FDA. Запатентована технологія Bausch & Lomb під назвою Performa полягала у використанні додаткових зволожуючих агентів, які стали частиною матриці, так щоб покриття не стиралася в процесі носіння або механічного очищення. На поверхні залишався електричний заряд, тому за класифікацією FDA лінза ставилася до 3 групи.

У деяких СГКЛ, що з'явилися на ринку пізніше, зволожуючий агент безпосередньо впроваджувався до складу полімерної матриці на самому початку полімерного процесу, до формування лінз. Для виробництва СГКЛ Acuvue Advance (galyfilcon A, $Dk = 60$, вологовміст 47 %) і Acuvue Oasys (senofilcon A, $Dk = 103$, вологовміст 38 %) засто-

совується подібна технологія Hydraclear, як зволожуючого агента використовується полівінілпіролідон (PVP).

Як альтернативу можна згадати СГКЛ Biofinity і Avaira виробництва CooperVision. У даному випадку використовується фірмова технологія Aquaform, заснована на утворенні водневих зв'язків на поверхні полімеру. В результаті матеріали comfilcon A і enfilcon A стають гідрофільними, і можна обійтися без жодних зволожуючих агентів або обробки поверхні.

Незалежно від використовуваного методу зволоження, вийшли досить ефективні механізми, що врівноважують принципові недоліки СГКЛ, пов'язані з властивостями нового матеріалу. Завдяки всім цим фірмовим хитрощів пацієнтам забезпечений підвищений комфорт. Доступність СГКЛ з самими різними параметрами, у тому числі з торичним і мультифокальним дизайном, дозволяє все більшій кількості людей спробувати «дихаючі» лінзи.

Проблема зволоження лінз безпосередньо пов'язана з синдромом сухого ока. Оскільки сухість і дискомфорт, викликані носінням КЛ, залишаються головною причиною непереносимості і відмови від ККЗ, виробники докладають всі зусилля, щоб поліпшити характеристики матеріалів для КЛ і розчинів. При цьому оновлюються не тільки силіконгідрогелеві матеріали, але і традиційні гідрогелеві.

МКЛ з матеріалів з високим вологовмістом у свідомості лікарів стійко асоціюються з такими явищами, як швидка дегідратація лінзи на оці і симптоми сухості. Не дивно, що деякі компанії спробували уникнути цієї пастки і випустили унікальні МКЛ з матеріалів 2 і 4 групи FDA. Наприклад, компанія CooperVision ввела фосфорилхоліном в полімер лінзи Proclear, а також інших МКЛ з матеріалу omafilcon A (вологовміст 62 %). Фосфорилхоліном – структурний компонент фосфоліпідного бішару клітинних мембран у людини. Додавання агента, який володіє тими ж властивостями, що і тканини рогівкового і пальпебрального епітелію, безумовно, істотно підвищило біосумісність лінз. У результаті FDA офіційно рекомендувала МКЛ Proclear тим користувачам, які страждають від симптомів сухості і потребують підвищеної комфорті. Нещодавно компанія CooperVision використовувала фосфорилхоліном у варіанті матеріалу omafilcon A з вологовмістом 60 % і представила результат цього експерименту – одноденну лінзу Proclear 1 Day.

Виробники інших одноденних КЛ з високим вологовмістом також прагнуть послабити симптоми сухості або взагалі позбутися від них. Компанія CIBA Vision використовує в МКЛ Focus Dailies with AquaRelease (nelfilcon A, вологовміст 69 %) полівініловий спирт (PVA), доданий в полімерну матрицю. Під механічним впливом століття при морганні PVA поступово вивільняється з лінзи, зволожуючи її поверхню і підтримуючи цілісність слізної плівки. Новітнє досягнення CIBA Vision в цій категорії лінз – Dailies AquaComfort Plus (nelfilcon A, вологовміст 69 %). Тут крім PVP використовується гідроксипропілметилцелюлоза (HPMC) як лубріканта і поліетиленгліколь (PEG) як додаткове зволожуючого агента. Таким чином, відразу три зволожуючих агента забезпечують найкращий комфорт в продовження цілого дня.

У СГКЛ 1-Day Acuvue Moist (etafilcon A, вологовміст 58 %) виробництва Vistakon використовується запатентована фірмова технологія Laseon – впровадження гідрофільного полімеру в матрицю, щоб зменшити тертя і постійно підтримувати вологість поверхні лінзи.

Поверхнєве тертя грає в ККЗ важливу роль. Тертя виникає при будь-якому механічному взаємодії суміжних поверхонь, в даному випадку століття, лінзи і рогівки. Звичайно, волога поверхня лінзи зменшує тертя. Ще більше зменшується воно при наявності мастила. Звідси впливає важливість слізної плівки: якщо вона безперервним і рівним шаром покриває всю поверхню КЛ, то істотно зменшує тертя між лінзою і пальпебральною кон'юнктивою при морганні.

Незалежно від наявності або відсутності мастила, у кожної поверхні є і свій коефіцієнт тертя. Прикладом твердої поверхні з дуже низьким коефіцієнтом тертя може служити тефлонова сковорода. Однак тефлон погано змочується, і це говорить про роль інших факторів, що впливають на гідрофільність. Тефлонова поверхня володіє власним електростатичним зарядом, який послаблює її взаємодію з іншими, суміжними поверхнями. Не потрібно далеко ходити за подібним прикладом у ККЗ: поверхня епітелію рогівки з його відносно нерівним глікокаліксом точно таким же чином – за рахунок іонних елементів – зменшує тертя при морганні.

6.7.7.6. Матеріали для жорстких газопроникних контактних лінз (ЖГКЛ)

Майже всі сучасні ЖГКЛ зроблені на основі метилметакрилату (ММА), який забезпечує міцність і збереження форми, заданої при виготовленні лінзи. На відміну від гідрогелевих МКЛ, полімери ММА гідрофобні і не здатні вбирати воду. Тому перші полі метилметакрилатові (РММА) лінзи і були названі «жорсткими» – через твердий, щільний матеріал. Матеріал лінз з РММА сам по собі не був газопроникний, але їх менший діаметр і дизайн дозволяли кисню проникати до рогівки завдяки механізму слізного насосу, який при носінні ЖГКЛ працює набагато ефективніше, ніж при носінні МКЛ.

У сучасних ЖГКЛ, як і в МКЛ, для збільшення киснепроникності в полімер ММА додається силікон. Саме з винаходом силіконового акрилату (SA) і з'явилися перші «газопроникні» КЛ в повному розумінні цього слова, що забезпечують доступ кисню безпосередньо крізь матеріал лінзи.

Хоча силікон підвищує Dk , він також збільшує гідрофобність лінзи, що зменшує змочування її поверхні і підсилює відкладення ліпідів. ЖГКЛ з SA залишаються найпоширенішими на сьогоднішній день, але в матрицю багатьох сучасних лінз включені також молекули фтору – як для підвищення газопроникності, так і для поліпшення змочування, цілісності поверхні, стійкості до відкладів. Низький коефіцієнт тертя і слабе поверхнєве натягнення фторомістких полімерів дозволяє запобігти налипанню відкладень на поверхні лінзи. Завдяки високому Dk лінзи з фторсиліконакрилату (FSA) складають більшість на ринку ЖГКЛ, рекомендованих для розширеного режиму носіння.

РММА забезпечує міцність, сталість форми і високу прозорість ЖГКЛ. Різні крослінкери пов'язують полімерні ланцюги і збільшують міцність матеріалу. Для поліпшення зволоження в матеріал ЖГКЛ включають метакрилову кислоту (МА), *n*-вінілпіролідону (NVP), полівініловий спирт (PVA) або навіть НЕМА. При цьому необхідно дотримуватися балансу: надто мала кількість зволожуючого агента не дасть необхідного ефекту, занадто велике зробить лінзу м'якою. Для вимірювання змочування або кута змочування ЖГКЛ застосовуються різні тести *in vitro*, але з їх допомогою все ж не можна передбачити напевно, наскільки стабільним буде шар слізної плівки на поверхні лінзи *in vivo*.

У США велика частина компаній, що виробляють матеріали для ЖГКЛ, випускає їх у вигляді заготовок і розсилає по незалежним лабораторіям для виготовлення та продажу лінз під замовлення. Ці лабораторії зазвичай використовують свою назву в якості торгового бренду. Для лікаря важливо знати характеристики кожного матеріалу, в тому числі доступний вибір колірних відтінків. У МКЛ пофарбована поверхня, у ЖГКЛ – весь матеріал лінзи.

Прийнято вважати, що жорсткість ЖГКЛ є причиною початкового дискомфорту, відчуття лінзи на оці і збільшення часу адаптації. Але ця жорсткість дає лінзам і величезна перевага: висока якість оптики. Міцна оптична поверхню ЖГКЛ забезпечує високу гостроту зору навіть пацієнтам з неправильною формою рогівки, зокрема, при кератоконусі, дистрофії і дегенерації рогівки.

Завдяки міцності матеріалу ЖГКЛ можна виробляти лінзи самого різного дизайну. Сучасні верстати з комп'ютерним управлінням дозволяють виточувати ЖГКЛ складного дизайну – із зворотною ториконовою, біологічно симульовані і альтернативні мультифокалі, із зворотною геометрією, ортокератологічні та багато інших. Тому ЖГКЛ найчастіше є кращим і навіть єдиним вибором для конкретного пацієнта, що потребує найточнішою зорової корекції.

Одним з найважливіших проривів у розвитку матеріалів стала поява гібридних лінз з гідрогелевим краєм. При цьому зберігаються всі оптичні переваги ЖГКЛ, але до них додаються початковий комфорт і короткий період адаптації, властиві МКЛ. Жорстка ж частина, виконана з більш нових матеріалів з високим Dk , зберігає всі переваги ЖГКЛ, що робить ринок гібридних лінз досить перспективним.

Наприклад, в США офіційно схвалено використання лінз лінійки SynergEyes для денного носіння при міопії і гіперопії (SynergEyes A), пресбіопії (SynergEyes Multifocal), кератоконусе (SynergEyes KC), після травм і операцій (SynergEyes PS). Центральна зона зроблена з матеріалу raflucocon D з вологовмістом менше 1 % і $Dk = 100$; м'який край складається з полі-HEMA (liberfilcon) з вологовмістом 32 % і $Dk = 8$.

ЖГКЛ успішно справляються з багатьма проблемами, характерними для МКЛ. Протягом усього дня вони зберігають гладку, зволожену поверхню, що забезпечує комфорт та високу якість зору при мінімальному впливі на рогівку. Як і МКЛ, багато ЖГКЛ проходять плазмову обробку для поліпшення властивостей поверхні. Для цього

виготовлені лінзи поміщають в реактивну камеру. У процесі обробки поверхня лінзи згладжується, з неї видаляються останні відходи виробництва. Поки не зовсім ясно, як довго зберігаються результати плазмової обробки ЖГКЛ, наскільки її ефект важливий для пацієнтів з синдромом сухого ока. Проте досвід показує, що така обробка дійсно надовго робить поверхню лінзи чистою і гладкою, стійкою до відкладів.

Деякі хімічні властивості нових матеріалів для КЛ можуть здатися занадто складними і заплутаними. Але саме безперервний розвиток науки та індустрії дозволяє нам забезпечувати пацієнтів все більш зручними, надійними та комфортними засобами ККЗ. І тому кожен лікар-контактолог повинен мати хоча б базове уявлення про властивості матеріалів, щоб пояснити пацієнтові переваги тих чи інших типів і конкретних брендів КЛ.

Контрольні запитання

1. Скільки років пройшло від ідеї до появи першої скляній контактної лінзи (КЛ)?
2. В якому році В. Файнблум виготовив жорстку полімерну зносостійку лінзу?
3. Коли синтезували перший «м'який» полімерний матеріал для контактних лінз?
4. Для чого застосовують біоматеріал полі гідроксиетилметакрилат?
5. Яким головним властивістю володіє гідрогель при використанні для виробництва контактних лінз?
6. Які біоматеріали для КЛ мають здатність абсорбувати і утримувати вологу?
7. З чого складаються полімери гідроксиетилметакрилату (ГЕМА)?
8. Що здатні зв'язувати ланцюжка гідрофільних мономерів?
9. Що нагадують за зовнішнім виглядом гідрогелю в результаті втрати води?
10. Чому гідрогелі стають твердими і за зовнішнім виглядом нагадують скло?
11. Для чого використовують гідрофобні компоненти при виробництві лінз?

12. Для чого використовують гідрофільні компоненти при виробництві лінз?
13. Які компоненти необхідно додати в полігідроксietилметакрилат при виробництві контактних лінз з низьким вмістом вологи?
14. Які компоненти необхідно додати до полігідроксietилметакрилату при виробництві контактних лінз з високим вмістом вологи?
15. З яких шарів складається ро́гівка і як до клітин епітелію надходить кисень?
16. Як протягом дня певний обсяг кисню з повітря проникає до ро́гівки через полімер лінзи?
17. Чому під час нічного сну обсяг що надходить до ро́гівки кисню через КЛ?
18. Що призводить до порушення нормальної метаболічної активності клітин через КЛ?
19. Чому гіпоксія починає впливати на всі три шари ро́гівки при КЛ?
20. Який показник пропускання кисню Dk / t встановлений для КЛ?
21. Яка топографія контактних лінз з біоматеріалів?
22. Чому центральна частина у КЛ негативної рефракції тонше, ніж у лінз позитивної рефракції?
23. Чому найменший показник пропускання кисню лінзи спостерігається в параоптичній зоні?
24. Які матеріали необхідні для виробництва контактних лінз – силікон-гідрогель?
25. Який склад має силікон-гідрогелевий біоматеріал для КЛ?
26. Якій обробці піддають поверхні силікон-гідрогелевих КЛ?
27. Чим відрізняються імплантовані інтраокулярні лінзи (ІОЛ) від скляних?
28. Чим відрізняються біоматеріали для КЛ від матеріалів групи FDA?
29. У чому відмінність неіонних та іонних матеріалів ІОЛ для КЛ?
30. Яке розмаїття представлених на медичному ринку інтраокулярних лінз?
31. Як було створено штучний кришталік?
32. Які виготовляються кольорові та маскуючі м'які контактні лінзи (МКЛ)?
33. Які матеріали застосовують для виготовлення м'яких контактних лінз?
34. Які значення киснепроникності КЛ?

35. Які значення Dk мають сучасні сферичні силіконгідрогелеві КЛ (СГКЛ)?
36. Які значення мають модулі пружності і зволоженості КЛ?
37. Чому для жорстких газопроникних контактних лінз використовують метилметакрилат?

ЛІТЕРАТУРА

Література до розділу 1

1. *Kohlschütter V.*, Ehlers C. // *Ztschr. Electrochem.* 1912. Bd. 18, N 16. P. 373.
2. *Kohlschütter V.*, Noll N. // *Ztschr. Electrochem.* 1912. Bd. 18, N 18. P. 419.
3. *Harris L.*, Jefries D., Siegel B.M. // *J. Appl. Phys.* 1948. V. 19, N 8. P. 791.
4. *Ген М.Я.*, Зискин М.С., Петров Ю.И. // *ДАН СССР*, 1959. Т. 127, № 3. С. 366.
5. *Ген М.Я.*, Величенкова Е.А., Зискин М.С. // *ФТТ*. 1964. Т. 6, № 6. С. 1622.
6. *Ген М.Я.*, Еремина И.В., Федорова Е.А. // *ФММ*. 1966. Т. 22, № 5. С. 721.
7. *Тихомиров В.*, Лидов А. // *ЖРФХО*. 1933. Т. 15. С. 421.
8. *Bredig G.* // *Ztschr. Electrochem.* 1898. Bd. 4, N 22. P. 514.
9. *Сведберг С.* Образование коллоидов. Л.: НХТН, 1927.
10. *Gen M.J.*, Zeimanoff J.L., Schalnikoff A.J. // *Kolloid-Ztschr.* 1933. Bd. 63, – N 3. – P. 263.
11. *Ген М.Я.*, Петров Ю.И. // *Успехи химии*. 1969. – Т. 38. – № 12. – С. 2249.
12. *Смирнов Б.М.* // *УФН*. 1992. Т. 162, № 1. С. 119.
13. *Владимиров В.И.*, Романов А.Е. Дисклинации в кристаллах. – Л.: Наука. – 1986.
14. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. М.: Наука, – 1986. – 368 с.
15. *Muhlbusch J.*, Recknagel E, Sattler K.I. // *Surface Sci.* – 1981. – V. 106. – № 1. – P. 188.
16. *Петров Ю.И.* // *Оптика и спектроскопия*. – 1969. – Т. 27. – N 4. – С. 665.
17. *Kimoto K.*, Nishida I. // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1977. – V. 42. – № 6. – P. 2071.
18. *Gunther B.*, Kampmann A. // *Nanostruct. Mater.* – 1992. – V. 1. – N 1. – P. 27.
19. *Hahn H.*, Averbach R.S. // *J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 67. – N 2. – P. 1113.

20. *Skandan G.*, Hahn H., Parker J.C. // Scripta Metal. Mater. – 1991. – V. 25. – N 10. – P. 2389.
21. *Iwama S.*, Hayakawa K. // J. Cryst. Growth. – 1982. – V. 56. – N 2. – P. 265; 1984. – V. 66. – N 1. – P. 189.
22. *El-Shall M.S.*, Slack W., Vann W. et al. // 3. Phys. Chem. – 1994. – V. 98, N 12. P. 3067.
23. *El-Shall M.S.*, Gravier D., Pemisz U. // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6, N 1–4. P. 297.
24. *Kear B.H.*, Strutt P.R. // Nanostruct. Mater. – 1995. – V. 6. – N 1–4. – P. 227.
25. *Троицкий В.И.*, Гуров В.С., Берестенко В.Н. // ХВЭ. – 1979. – Т. 13. – N 3. – С. 267.
26. *Миллер Т.Н.* // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1979. – Т. 15, – N 4. – С. 557, 595.
27. *Косолапова Т.Я.*, Макаренко Г.Н. // Журн. ВХО. 1979. – Т. 24. – № 3. – С. 228.
28. *Миллер Т.Н.*, Грабис Я.П. // В кн.: Методы получения, свойства и области применения нитридов. Рига: Зинатне, 1980. С. 5.
29. *Миллер Т.Н.* // В кн.: Нитриды, методы получения, свойства: Рига, – 1984. – Т. 1. – С. 8.
30. *Charley R.W.*, Lednor P.W. // Advanced Mater. 1991. – V. 3. – N 10. – P. 474.
31. *Uyeda R.* // Progr. Mater. Sci. – 1991. – V. 35. – N 1. – P. 1.
32. *Петрунин В.Ф.* и др. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1981. – Т. 17 – № 1. – С. 59.
33. *Петрунин В.Ф.* и др. // Порошковая металлург. – № 9. – С. 90.
34. *Петрунин В.Ф.* и др. // Поверхность. – 1982. – № 11. – С. 143.
35. *Блинков И.В.* и др. // Физика и химия обр. материалов. – 1992. – № 2. – С. 73.
36. *Kijima K.*, Nogushi H., Konishi M. // J. Mater. Sci. 1989. – V. 24. – N 8. – P. 2929.
37. *Thevenot F.* // In: The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides / Ed. R. Freer. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Press, 1990. – P. 87.
38. *Гусев А.И.* Физическая химия нестехиметр. тугопл. соедин. М.: Наука, – 1991. – 286 с.
39. *Алексеев Н.В.* и др. // Физика и химия обраб. материал. – 1997. – № 3. – С. 33.

40. *Хэггерти Дж., Кеннон У.* // В кн.: Индуцир. лазером хим. проц. М.: Мир, – 1984. – С. 183.
41. *Casey L.D., Haggerty J.S.* // 3. Mater. Sci. – 1987. – V. 22, – N 2. – P. 737.
42. *Bauer R.A., Becht J.G.M., Kruis F.E. et al.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74. – N 11. – P. 2759.
43. *Suzuki M., Maniette Y., Nakata Y., Okutani T.* // J. Amer. Ceram., Soc. – 1993. – V. 76. – N 5. – P. 1195.
44. *Карлов Н.В. и др.* // Успехи химии. 1993. – Т. 62. – № 3. – С. 223.
45. *Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A.* // 3. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – N 7. – P. 3320.
46. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* // Nature. – 1985. – V. 318. – N 6042. – P. 162.
47. *Curl R.F., Smalley R.E.* // Science. 1988. V. 242, N 4881. P. 1017.
48. *Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P.* // Chem. Rev. – 1991. – V. 91. – N 6. – P. 1213.
49. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // УФН. – 1995. – Т. 165. – № 9. – С. 977.
50. *Fullerenes. Synthesis. Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters* / Eds. G.S. Hammond, V.J. Kuck. /ACS Symposium Series. V. 481. Washington: Amer. Chem. Soc. Publ. – 1992.
51. *Guo B.C., Kerns K.P., Castleman A.W.* // Science. – 1992. – V. 255. – N 5050. – P. 1411.
52. *Lin Z., Hall M.B.* // 3. Amer. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – N 24. – P. 11165.
53. *Guo B.C., Wei S., Purnell J. et al.* // Science. – 1992. – V. 256. – N 5056. – P. 515.
54. *Wei S., Guo B.C., Purnell J. et al.* // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96. – N 11. – P. 4166.
55. *Pilgrim J.S., Duncan M.A.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – N 8. – P. 4395.
56. *Guo B.C., Castleman A.W.* // Adv. Met. Semicond. Clusters. – 1994. – V. 2. – P. 137.
57. *Castleman A.W.* // Proc. – Electrochem. Soc. – 1994. – V. 92–94. – P. 346.
58. *Methfessel M., van Schilfgaarde M., Scheffler S.* // Phys. Rev. Lett. – 1993. – V. 70. – N 1. – P. 29; 1993. – V. 71. – N 1. – P. 209.

59. *Ready B.V., Khanna S.N., Jena P. // Science. – 1992. – V. 258. – N 5088. – P. 1640.*
60. *Сафронов А.А. и др. // ЖСК – 1999. – Т. 25. – № 8. – С. 597.*
61. *Khanna S.N., Ready B.V. // Comput. Mater. Sci. – 1994. – V. 2. – N 3–4. – P. 638.*
62. *Weaver J.H., Martins J.L, Komeda T. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 66. – N 13. – P. 1741.*
63. *Saito S., Oshiyama A. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66, N 20. P. 2637.*
64. *Guo B.C., Kerns K.P., Castleman A.W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – N 16. – P. 7415.*
65. *Pilgrim J.S., Duncan M.A. // J. Amer. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – N 15. – P. 6958.*
66. *Wei S., Guo B.C., Deng H.T. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1994. – V. 116. – N 10. – P. 4475.*
67. *Wei S., Guo B.C., Pumell J. et al. // Science. – 1992. – V. 256. – N 5058. – P. 818.*
68. *Rosetti R., Ellison J.L., Gibson J.M., Brus L.E. // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 80. – N 9. – P. 44–64.*
69. *Herron N., Calabrese J.C, Fometh W.E., Wang Y. // Science. – 1993. – V. 259. – N 5100. – P. 1426.*
70. *Kuczynski J., Thomas J.K. // J. Phys. Chem. – 1983. – V. 87. – N 26. – P. 5498.*
71. *Wang Y., Suna A.J, Mchugh J. et al. // J. Chem. Phys. – 1990. – V. 92, 11. – P. 6927.*
72. *Herron N., Wang Y., Eddy M. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1989. – V. III, – N 2. – P. 530.*
73. *Wang Y., Herron N. // J. Phys. Chem. – 1987. – V. 91, – N 1. – P. 257; 1988: V. 92, – N 18. – P. 4988.*
74. *Богомолов В.Н. // УФН. – 1978. – Т. 124, – № 2. – С. 171.*
75. *Schmid G. Nanostruct. Mater. – 1995. – V. 6, – N 1–4. – P. 15.*
76. *Bleier A., Cannon R. // In: Better Ceramics Through Chemistry / Eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich. Pittsburg, 1986. – P. 71.*
77. *Franz G., Schwier G. / f In: Raw Materials for New Technologies / Ed. M. Kursten. Stuttgart: Nagele and Obermuller, 1990. – P. I.*
78. *Чернов В.М. и др. // Неорган. матер. 1993. – Т. 29, – № 7. – С. 1019.*
79. *Hatakeyama F., Kanzaki Sh. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. – V. 73, – N 7. – P. 2107.*

80. *McCandlish L.E., Kear B.H., Kirn B.K.* // Nanostruct. Mater. – 1992. – V. 1. – N 1. – P. 119.
81. *Wu L., Lin J., Kim B.K. et al.* // In: Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar / Eds. H. Bildstem and R. Eck. Reutte: Metallwerk Plansee, 1993. – V. 3. – P. 667.
82. *Fang Z., Eason J.W.* // In: Proc. of the 13th Intern. Plansee Seminar / Eds. H. Bildstem and R. Eck. Reutte: Metallwerk Plansee, 1993. – V. 3. – P. 625.
83. *Seegopaul P., McCandlish L.E., Shinneman F.M.* // Intern. J. Refr. Met. and Hard Mater. 1997. – V. 15, – N 1–3. – P. 133.
84. *Морохов И.Д., Трусков Л.И. Чирик С.П.* Ультрадисперсн. метал. среды. М.: Атомиздат. – 1977.
85. *Андреевский Р.А.* // Успехи химии. 1994. – Т. 63, – № 5. – С. 431.
86. *Gonsalves K.E., Kembaiyan K.T.* // Solid-State Ionics. – 1997 – V. 32/33, – N 2. – P. 661.
87. *Wade T., Park J., Garza E.G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. – V. 114, – N 24. – P. 9457.
88. *Mirabelli M.G., Lynch A.T., Sheddon L.G.* // Solid State Ionics. – 1989. – V. 32/33. – N 2. – P. 655.
89. *Rice G.W., Woodin R.L.* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71. – N 1. – P. 181.
90. *Аввакумов Е.Г.* Механич. методы актив. хим. проц. Новосибирск: Наука, 1988.
91. *Механохим. синтез в неорг. химии* / Под ред. Аввакумова Е.Г. Новосибирск: Наука, 1991.
92. *Mechanical Alloying* / Ed. P.H.Shingu. Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1992.
93. *Yavari A.R., Desre P.J., Benamer T.* // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – N 14. – P. 2235.
94. *Fecht H.* // Nanostruct. Mater. – 1995. – V. 6. – N 1–4. – P. 33.
95. *Bologh J., Bujaso L., Faigel G. et al.* // Nanostruct. Mater. – 1993. – V. 2. – N 1. – P. 11.
96. *Попович А.А., Василенко В.Н.* // В кн.: Механохим. Синтез в неорг. хим. / Под. ред. Аввакумова Е.Г. Новосибирск: Наука, 1991. – С. 168.
97. *Попович А.А., Василенко В.Н., Рева В.П.* // Неорг. матер. – 1992. – Т. 28. – N 12. – С. 1871.

98. Давыдкин В.Ю. и др. // В кн.: Механохим. синтез в неорганической химии. К: Наука, 1991. – С. 183.
99. Atsumi N., Yoshioka K., Yamasaki T., Ogino Y. // Funct. Mater. Funct. Mater. Yakin (J. Japan. Soc. Powd. and Powd. Metall.). – 1993. – V. 40. – N 3. – P. 261.
100. Teresiak A., Kubsch ff. // Nanostruct. Mater. – 1995. – V. 6. – N 5–8. – P. 671.
101. Oleszak D., Matyja H. // Nanostruct. Mater. – 1995. – V. 6. – N 1–4. – P. 423.
102. Xueming M.A., Gang J.I. // J. Alloys and Comp. – 1996. – V. 245. – P. L 30.
103. El-Eskandarany M.S., Omori M., Kamiyama T., Konno T.J., Sumiyama K., Hirai T., Suzuki K. // Sci. Reports of Res. Inst. Tohoku Univ. (Sendai, Japan). – 1997. – V. 43. – N 2. – P. 181.
104. De Carri P.S., Jamieson J.C. // Science. – 1961. – V. 133. – N 3467. – P. 1821.
105. Trueb L.F. // 3. Appl. Phys. – 1971. – V. 42. – N 2. – P. 503.
106. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. // Хим. физика, – 1986. – Т. 5. – № 1. – С. 111.
107. Губин С.А., Одинцов В.В., Пепекин В.И. // Физ. горен. и взрыва. – 1987. – Т. 23. – № 4. – С. 74.
108. Ставер А.М., Губарева Н.В. и др. // Физ. горен. и взрыва. – 1984. – Т. 20. – № 5. – С. 100.
109. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П. и др. // ДАН СССР. – 1988. – Т. 302. – № 3. – С. 611.
110. Мальков И.Ю., Титов В.М. // Физ. горен. и взрыва. – 1993. – Т. 29. – № 4. – С. 131.
111. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Буль А.Я. и др. // ФТТ. – 1997. – Т. 39. – № 6. – С. 1125.
112. Kuznetsov V.L., Aleksandrov M.X., Zagoruiko I.V. et al // Carbon. – 1991. – V. 29. – N 4–5. – P. 665.
113. Yoshikawa M., Mori Y., Obata H. et al // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 67. – N 5. – P. 694.
114. Gamatik M. // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – N 3. – P. 2150.
115. Белошанко А.Г., Букаемский А.А., Ставер А.М. // Физ. горен. и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 4. – С. 93.
116. Белошанко А.Г., Букаемский А.А., Кузьмин А.М. // Физ. горен. и взрыва. – 1993. – Т. 29. – № 6. – С. 111.

117. *Мартынюк М.М.* // ЖТФ. – Т. 13. – № 7. – С. 1262.
118. *Котов Ю.А., Яворский Н.А.* // Физ. и хим. обработка матер. 1978. – № 4. – С. 24.
119. *Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В.* Эл. взрыв продн. и его прим. в эл. физ. устан. М.: Энергоатомиздат, – 1990. – 289 с.
120. *Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В.* // В кн.: Ультрадисп. порошки, нанострукт., матер. / Тр. Красноярского ГТУ, – и5–7 окт. 1999. – С. 31–33.
121. *Ильин А.П.* // Физика и химия обр. материалов. 1994. – № 3. – С. 94.
122. *Ильин А.П.* // Физика и химия обр. материалов. 1997. – № 4. – С. 93.
123. *Свойства, получение и применение тугоплавких соедин.* М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
124. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Структур. фаз. переходы в нефтехим. соедин. М.: Наука, – 1988. – 308 с.
125. *Ремпель А.А.* Эффекты упорядочения в нефтехим. соедин. внедрения. Екатер.: Наука, – 1992. – 232 с.
126. *Ремпель А.А.* // УФН. – 1996. – Т. 166, – № 1. – С. 33.
127. *Gusev A.I., Rempel A.A.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. – V. 135, – N 1. – P. 15.
128. *Athanassiadis T., Lorenzelli N.* // Ann. Chim. France. – 1987. – V. 12, – N 2. – P. 129.
129. *Ремпель А.А., Гусев А.И.* // Письма и ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69, – № 6. – С. 436.
130. *Lipatnikov V.N., Lengauer W., Ettmayer P., Keil E.* // Alloys and Comp. – 1997. V. 261, № 1. P. 192.
131. *Lipatnikov V.N., Gusev A.I., Ettmayer P.* // J.of Phys.: Condens. Matter. – 1999. – V. 11. – N 1. – P. 163.
132. *Гусев А.И.* Нанокристал. матер.: методы получения и св. Екатеринбург.: Уральское отделение РАН, – 1998. – 200 с.
133. *Гусев А.И.* // УФН. – 1998. – Т. 168, – № 1. – С. 55.
134. *Ремпель А.А., Макарова О.В., Назарова С.З.* // В кн.: Ультрадисп. порошки, нанострукт., матер. (Красноярск, 5 окт. 1999 г.). КГТУ, – 1999. – С. 168–174.
135. *Ремпель А.А., Гусев А.И. и др.* // Перспективн. материалы. – 1999. – № 6. – С. 9.

136. *Wurschum R., Schaefer H.E.* // In: *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* / Eds. A.S. Edelstein and R.C. Cammarata. Bristol: Institute of Physics Publishing, – 1996. – P. 277–321.
137. *Ремпель А.А., Фостер М., Шеффер Г.Э.* // *ДАН РАН.* – 1992. – Т. 326, – № 1. – С. 92.
138. *Rempel A.A., Zueva L.V., Lipatnikov V.N.* // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1998. – V. 169, – N 2. – P. R9–R10.
139. *Rempel A.A., Gusev A.I., Mulyukov R.R., Amirkhanov N.M.* // *Nanostruct. Mater.* – 1996, – V. 7, – N 6. – P. 667.
140. *Ремпель А.А., Гусев А.И. и др.* // *ДАН.* 1996. – Т. 347. – № 6. – С. 750.
141. *Caudron R., Castaing J., Costa P.* // *Solid State Commun.* – 1970. – V. 8, – N 8. – P. 621.
142. *Борухович А.С., Волова Н.М.* // *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* – 1971. – Т. 7, – № 9. – С. 1529.
143. *Ramqvist L.* // *Jemkontors Annaler.* – 1968. – V. 152, – N 9. – P. 467.

Література до розділу 2

1. *Hu J., Odom T.W. and Lieber C.M.* «Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes». *Accounts of Chemical Research*, 32 (1999), – P. 435–445.
2. *Lieber C.M.* «One Dimensional Nanostructures: Chemistry, Physics & Application». *Solid State Communication*, – 107 (1998), – P. 607–616.
3. *Sidorenko S.I., Beke D.L., Kikineshi A.A.* «Material Science of Nanostructures». – Kiev: Naukova Dumka, – 2002. – 329 p.
4. *Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники.* В 10 кн.: кн. 6. Нанесение тонких пленок в вакууме. В.Е. Минайчев. – М.: Высш. шк., – 1989. – 110 с.
5. *Bera D., Kuiry S.C. and Seal S.* «Synthesis of Nanostructured Materials Using Template-Assisted Electrodeposition», *JOM*, 75 (7) (2004), – P. 24–27.
6. *Zhitomirsky I.* «Ceramic Films Using Cathodic Electrodeposition», *JOM*, 52 (1) (2000)

7. *Vázquez L.* et al. «Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Electron Microscopy Observations of the Early Stage of Silver Deposition on Graphite Single Crystal Electrodes» *Journal Physical Chemistry*, 96 (1992), – P. 10454–10460.
8. *Derjaguin B.V.*, Landau L. «Theory of Stability of Highly Charged Lyophobic Sols and Adhesion of Highly Charged Particles in Solutions of Electrolytes» *Acta Physicochim. USSR*, 14 (1941). – P. 633–652.
9. *Verwey E.J.W.* and Overbeek J.Th.G. «Theory of Stability of Lyophobic Colloid» (Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1948).
10. *Zhitomirsky I.*, Gal-Or L. «Electrochemical Coatings» *Intermetallic and Ceramic Coatings*, ed. Narendra B. Dahotre and T.S. Sudarshan (New York: Marcel Dekker, 1999), – P. 83–145.
11. *Zhitomirsky I.*, Gal-Or L. «Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite» *J. Mater. Sci., Mater. in Medicine*, 8 (1997), – P. 213–219.
12. *Trau M.*, Saville D.A. and Aksay I.A. «Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces» *Langmuir*, 13 (1997), – P. 6375–6381.
13. *Zhitomirsky I.* et al. «Electrodeposition of Ceramic Films from Non-Aqueous and Mixed Solutions» *J. Mater. Sci.*, 30 (1995), P. 5307–5312.
14. *Chaim R.* et al. «Electrochemical Al_2O_3 - ZrO_2 Composite Coatings on Non-Oxide Ceramic Substrates» *J. Mater. Sci.*, 32 (1997), – P. 389–400.
15. *Favier F.* et al. «Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays» *Science*, 293 (2001), – P. 2227–2231
16. *Zoval J.V.* et al. «Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces» *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998), – P. 1166–1175.
17. *Milchev A.*, Stoyanov S. and Kaischew R. «Atomistic Theory of Electrolytic Nucleation: I» *Thin Solid Films*, 22 (1974), – P. 255–265.
18. *Whitney T.M.* et al. «Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires» *Science*, 261 (1993), – P. 1316–1319.
19. *Tohru Yamasaki* «High-Strength Nanocrystalline Ni-W Alloys Produced By electrodeposition» *JOM*, 53 (2) (2000), – P. 389–400.
20. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80, – P. 2398
21. *Wang C.*, Fang J., He J., O'Connor C.J. «Convenient arc-electrodeposition technique to synthesize CdS nanotubes at room

- temperature», Journal Of Materials Science Letters 22, – 2003, – P. 413–415
22. *Shuchen Hsieh*, Sheffer Meltzer, The Journal of Physical Chemistry, V 106, – N 2, – Jan 17, 2002, – P. 231–234
 23. *IEICE Trans. Electron.*, – 2002, – E85-C, – N 3, – 746 p.
 24. *Федосюк В.М., Шелег М.У., Касютин О.И.* Многослойные магнитные структуры // Зарубежная радиоэлектроника. – 1990. – № 5. – С. 88–97.
 25. *Bennet L.H., Lashmore D.S., Dariel M.P. et al.* Magnetic properties of electrodeposited copper-nikel composition-modulated alloys // Journ. Magn. And Magn. Materials. – 1987. – Vol. 67, – N. 1. – P. 239–245.
 26. *Schindler W., Schneider O. and Kirschner J.* Electrodeposition of ultrathin magnetic films of Fe and Co // J. Appl. Phys., Vol. 81, – N. 8, 15 April 1997.
 27. *Шадров В.Г., Тагиров Р.И., Болтушкин А.В.* Структурные характеристики и особенности перемагничивания высококоэрцитивных пленок сплавов на основе кобальта // ЖТФ, – 2002, – Т. 72, – № 4.
 28. *Шадров В.Г., Болтушкин А.В., Сосновская Л.Б. и др* // Металлы. – 1999. – № 2. – С. 120–123.
 29. *Shadrov V.G., Tagirov R.I. et. al.* // J. Magn. Magn. Matter. – 1993. – V. 118. – P. 165–168.
 30. *Niloy Mukherjee, Maggie Paulose, oomman K. Varghese* // J. Matter. Res. – V. – 18. – N. 10, – 2003.
 31. *JMMM*, – 2002, – 242–245, – pp. 578–580.
 32. *Fahidy T.Z.* Magnetoelectrolysis // Journal of applied electrochemistry. – 1983. – 13. – P. 553–563.
 33. *O'Brien R.N., Santhanam K.S.V.* // Eleelrochim. Ada. – 1987. – 32. – 1679.
 34. *Fahidy T.Z., Rutherford T.S.* // J. Appl. Electrochem. – 1980. – 10. – P. 481.
 35. *Quraishi M.S., Fahidy T.Z.* // Eleelrochim. Acta. – 1980. – 25. – P. 591.
 36. *Ismail M.I., Fahidy T.Z.* // Can. J. Chem. Ens. – 1980. – 58. – P. 505.
 37. *Fahidy T.Z.* // J. Appl. Electrochem. – 1983. – 13. – P. 553.
 38. *Fahidy T.Z.* // Chem. Enf. J. – 1979. – 17. – P. 245.
 39. *Idem, ibid.* – 1974. – 7. – P. 21.
 40. *Mohanta S., Fahidy T.Z.* // Can. J. Chem. Eng. SO. – 1972. – P. 248.
 41. *Fahidy T.Z.* // Electrochim. Ada. – 1973. – 18. – 607.
 42. *Mohanta S., Fahidy T.Z.* // J. Appi. Eleclrochem. – 1978. – 8. – P. 5.

43. *Idem*, *ibid.* – 1978. – 8. – P. 265.
44. *Ohno I.* // *Electrodep. Surf. Treat.* – 1975. – 3. – P. 213.
45. *Fricoteaux P., Olivier A., Delmas R.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – 139. – 1096.
46. *Dash J., King W.W.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1972. – 119. – 51.
47. *Mogi I., Kodo G., Nakagawa Y.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – 63. – 1871.
48. *Chiba A., Ogawa T.* // *Chem. Abstr.* – 1988. – 108. – 175888.
49. *Zhang H., Zhaog G.* // *Chem. Abstr.* – 1991. – 115. – 217159.
50. *Nemes K.* // *Tagungsband-Kammer der Technik Suhl.* – 1987. – 83. – 144.
51. *Yang L.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1954. – 101. – 456.
52. *Chiba A., Kiiamura K., Ogawa T.* // *Surf. Coal. Tech.* – 1986. – 27. – 83.
53. *Danilyuk A., Kunnashev V., Matyushkov A.* // *Thin Solid Films.* – 1990. – 189. – 247.
54. *Devos O. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – 145. – 401.
55. *Richter R., Reimann B., Rothert A. et al.* Magnetically induced flow and surface structures // *Magnetohydrodynamics.* – 2001. – 37. – № 3. – P. 268–273.
56. *Uetake H., Nihorota N., Ikoze Y. et al.* Magnetic fields to control convection // *Magnetohydrodynamics.* – 2001. – 37. – № 1/2. – P. 103–111.
57. *Пат. 4 666 568 США / Dash J.* – 1987.
58. *Higashitani K., Okuhara K., Hatade S.* // *J. Coil. Interf. Sci.* – 1992. – 152. – 125.
59. *Пат. 59 31 894 Япония / Matsushita Electric Works Ltd.* – 1984.
60. *Idem.* *Chem. Abstr.* – 1984. – 101. – 45482.
61. *Chiba A., Kitamura K., Ogawa T.* // *Surface and Coatings Techn.* – 1986. – 27. – 83.
62. *Shannon J.C., Gu Z.H., Fahidy T.Z.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – 144. – L 314.
63. *Shannon J.C., Gu Z.H., Fahidy T.Z.* // *J. Appl. Electrochem.* – 1999. – 29. – 577.
64. *Feder J.* *Fractals.* – New York: Plenum Press, – 1988.
65. *Dahms H., Croll I.M.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1965. – 112. – 771.
66. *Pauling L.* *General Chemistry.* – New York: Dover, – 1947.
67. *Lee C.C., Chou C.* // *Electrochim. Acta.* – 1994. – 40. – 956.
68. *Steiner U.E., Ulrich T.* // *Chem. Rev.* – 1989. – 89. – 51.

Література до розділів 3–4

1. <http://www.lenta.ru/science/>
2. *Science* Observing the Quantization of Zero Mass Carriers in Graphene. NanoWeek, 12–18 травня 2009. – N 67
3. http://www.nanometer.ru/2008/07/20/nanotechnology_53577.html
4. Meyer J.C. et al. Nature 454, 319 (2008).
5. Опенов Л. Візуалізація динаміки атомів і молекул на графене. ПерсТМ, – Т. 15, – випуск 15/16, серпень 2008.
6. http://issp.ras.ru/Control/Inform/perst/2008/8_15_16/
7. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены, УФН, 1993, – Т. 163. – № 2. – С. 33–60.
8. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода, УФН. – Т. 165. – № 9. – 1995. – С. 977.
9. Дикий В.В., Кабо Г.Я. Успехи химии. – 69 (2). – 2000. – С. 107–117.
10. Kolodney E., Tsipinyuk B., Budrevich A.J. Chem. Phys. 100. – 8542. – 1994 г.
11. Р.Е. Смолли. УФН. – Т. 168. – № 3. – 1998. – С. 321–329.
12. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур-фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов. – УФН – Т. 167. – № 7. – 1997. – С. 751–774.
13. Нерушев О.А., Сухинин Г.И. Кинетика образования фуллеренов при электродуговом испарении графита. ЖТФ. – 1997. – Т. 67. – № 2. – С. 41–42.
14. Alexandrov A.L., Schweigert V.A. A kinetic model of carbon growth including pelycyclic rings and fullerence formation. Physics letters. – 1996. – V. 263. – P. 551–558.
15. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. Образование фуллеренов в плазме газового разряда. ЖТФ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 9. – С. 104–109.
16. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. Образование фуллеренов в плазме газового разряда. – ЖТФ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 12. – С. 42–47.
17. Горелик О.П., Дюжев Г.А., Новиков Д.В. и др. Кластерная структура частиц фуллереносодержащей сажи и порошка фуллеренов C60. – ЖТФ. – 2000. – Т. 70. – Вып. 11. – С. 118–125.
18. Алексеев Н.И., Дюжев Г.А. Статистическая модель образования фуллеренов на основе квантово-механических расчетов. – ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – Вып. 5. – С. 67–70.

19. *Алексеев Н.И.*, Дюжев Г.А. Статистическая модель образования фуллеренов на основе квантово-механических расчетов. – ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – Вып. 5. – С. 71–77.
20. *Алексеев Н.И.*, Дюжев Г.А., Chibante Т. О трансформации углеродного пара в газоплазменной струе дугового разряда. – ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – Вып. 6. – С. 122–126.
21. *Алексеев Н.И.*, Дюжев Г.А. Кинетика углеродных кластеров в дуговом разряде от атомов к фуллеренам. – ЖТФ. – 2002. – Т. 72. – Вып. 5. – С. 121–128.
22. *Алексеев Н.И.*, Дюжев Г.А. Влияние малых кластеров на процесс преобразования двухкольцевого кластера в фуллерен. ЖТФ. – 2002. – Т. 72. – Вып. 5. – С. 130–134.
23. *Ramakrishnan S.*, Stokes A.D., Lowke I.I. An approximate model for high-current free-burning arcs. J. Appl Phys. Vol. 11. – 1978. – P. 2267–2280.
24. *Дюжев Г.А.*, Акимов Н.И. Дуговой разряд с испаряющим электродом (почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов). – ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – В. 10. – С. 41–47.
25. *Керл Р.А.* Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза (нобелевские лекции по химии –1996) УФН., 1998 – Т. 168. – № 3. – С. 331–342.
26. *Kroto H.W.* et al. C₆₀ – buckminster fullerene. Nature. – Vol. 318. – 1985. – P. 162–163.
27. *Yang Y.A.*, Xia P., Jun Kin Al., Bloowfield L.A. Direct Ejection of clusters from Nonmetallic solids during laser vaporization. Physical Review Letters. – 1991. – V. 66. – N 9. – P. 1205–1208.
28. *Meijer G.J.* Chem. Phys., 1990. – V. 93. – P. 7800.
29. *Kratschmer W.* et al. Chem. Phys. Let. – 1990. – V. 170. – P. 167.
30. *Hausler R.E.*, J. Phys. Chem. 1990. – V. 94. – P. 8694.
31. *Афанасьев Д.*, Блинов И., Богданов А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде. ЖТФ. – 1994. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 76–90.
32. *Афанасьев Д.*, Блинов И., Богданов А. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде. ЖТФ – 1997. – Т. 67. – № 2. – С. 125–128.
33. *Дюжев Г.А.*, Каратаев В.И. Где в дуговом разряде образуются фуллерены? ФТТ. – 1994. – Т. 36. – № 9. – С. 2795–2798.

34. *Афанасьев Ф.В.*, Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов. Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25. – Вып. 5. – С. 35–40.
35. *Афанасьев Ф.В.*, Богданов А.А., Дайлингер Д. и др. Образование фуллеренов в присутствии водорода и кислорода. ЖТФ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 12. – С. 48–51.
36. *Афанасьев Ф.В.*, Дюжев Г.А., Кругликов А.А. Потоки углерода из дугового разряда в режимах, оптимальных для получения фуллеренов. ЖТФ. – 2001. – Т. 71. – Вып. 5. – С. 134–135.
37. *Бубнов В.П.*, Краинский И.С., Лаухина Е.Э., Ягубский Э.Б. Получение сажи с высоким содержанием фуллеренов C₆₀, C₇₀ методом электрической дуги. // Известия Академия наук. Серия химическая. – 1994. – № 5. – С. 805–808.
38. *Dance I.G.* J. Phys. Chem. 1991. – V. 95. – P. 8425.
39. *Taylor R.* Nature. 1993. – Т. 366. – С. 726. *Машуков Ю.* Когда жив «дух физики», идеи витают в воздухе. «Наука в Сибири».
40. *Муродян В.Е.*, Кадыров Д.И., Дербенев В.А. Использование специальных углеграфитовых электродов с различной степенью очистки для получения фуллеренов. Москва. – 2002. – С. 151.
41. *Сборник тезисов докладов первой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки материаловедение, технологии».* Москва. – 2002. – С. 151.
42. *Каверин Б.С.*, Каркацевич В.Я., Кириллов А.И. Новая автоматизированная установка для получения фуллереносодержащей сажи. Там же на С. 105.
43. *Каркацевич Б.Я.* и др. Оптимизации технологического процесса получения чистых C₆₀, C₇₀. Там же на С. 108.
44. www.cnews.ru
45. *Pan Z. et al.* Very long carbon nanotubes. Nature 394 (1998) 631.
46. <http://electra.physics.gatech.edu/group/labs/tubelab.html>
47. *Hirahara K. et al.* Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 5384.
48. <http://focus.aps.org/v6/st25.html> – експерименти з фулеренами у середині нанотрубок.
49. <http://www.ee.buffalo.edu/~dshaw/ee550/fall1999/yang/report/>.
50. <http://www.rci.rutgers.edu/~rdebari/intro.html>;
<http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/> – сайти, присвячені дослідженню нанотрубок. Тут можна знайти безліч подальших заглядів на оригінальні роботи, на сайти лабораторій і так далі

51. <http://nature.web.ru/db/msg.html?mid=1159181>.
52. *Journal of Physical Chemistry B*, V. 106, P. 12104, (2002).
53. <http://www.Technology Review>
54. <http://www.Green Ocean Coating Heavy Duty>
55. <http://www.THERMOCYLTM>
56. <http://www.NanoWeek>, 1 – 18 января 2010 г, N 94
57. <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2010/uglerodnye-nanotrubki-zashchishchayut-ot-vody-ot-ognya>
58. [http://www. Beatriz H. Juagrez, Christian Klinke, Andreas Kornowski i Horst Weller](http://www.Beatriz H. Juagrez, Christian Klinke, Andreas Kornowski i Horst Weller).
59. <http://www.Nano Letters>
60. *Wiley InterScience «Direct Growth of Flexible Carbon Nanotube Electrodes» // Advanced Materials.*
61. *Science* (Frank et al. *Science*. – T. 280. – C. 1744.
62. *Nano Letters Smallest Carbon Nanotube Assigned with Atomic Resolution Accuracy* (DOI: 10.1021/nl072396j).
63. <http://www.NEC>
64. *Nano Letters «Functionalization of Electrospun TiO₂ Nanofibers with Pt Nanoparticles and Nanowires for Catalytic Applications».*
65. *Li X.J., Jiang W.F. / Zhengzhou Univ. (Zhengzhou, China / Nanotechnology 18, 065203 (2007).*
66. *Biogenic formation of photoactive arsenic-sulfide nanotubes by Shewanella sp. strain HN-41.*
67. *Hexahedral nanocementites catalyzing the growth of carbon nanohelices // Applied Physics Letters.*
68. *Self-assembly of carbon nanohelices: Characteristics and field electron emission properties // Там же.*
69. *Carbon Nanotube Network Structuring Using Two-Dimensional Colloidal Crystal Templates* (DOI: 10.1002/adma.200700956) // *Advanced Materials.*
70. *Biogenic formation of photoactive arsenic-sulfide nanotubes by Shewanella sp. strain HN-41.*
71. <http://www.Nanotechnology>.
72. <http://publichenko.ru/articles/folder-nano/list-63>.
73. *Gianni Ciofani, et al. Boron nitride nanotubes: An innovative tool for nanomedicine, – Nanotoday. – Volume 4. – Issue 1. – February 2009. – P. 8–10.*

74. <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2008/nanotrubki-iz-nitrida-borano-voye-vozmozhnosti-dlya-nanomeditsiny>.
75. IOP Publishing «Highly oriented carbon nanotube papers made of aligned carbon nanotubes» / J. Nanotechnology. – 2007. – №3. – P. 21.
76. Hsu D.S.Y. Microgating carbon nanotube field emitters by in situ growth inside open aperture arrays. Appl. Phys. Lett., 2002. – Vol. 80. – P. 2988–2990.
77. Sohn J.I., Lee S. Micropatterend vertically aligned carbon-nanotube growth on a Si surface or in side tre nches. Appl. Phys. 2002. – Vol. A 74, – P. 287–290.
78. Wang Z.L., Gao R.P., de Heer W.A. and Poncharal P. In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage. Appl. Phys. Lett., 2002. – Vol 80. – P. 856–859.
79. Gavrilov S.A., Dzbanovsky N.N., Dvorkin N.N. et al. Nanoelectronic elements on the base of selective grown oriented carbon nanotube. Proceedings of 11 th International Symposium «Nanostructures: Physics and Technology», St. Petersburg, Russia, June 23–28, 2003. – P. 234–236.
80. Gavrilov S.A., Dzbanovsky N.N., Dvorkin V.V. et al. Selective growth of oriented carbon nanotubes // Abstr. Int. Conf. «Micro- and nanoelectronics – 2003», 2003. – October 6–10. – Moscow–Zvenigorod, Russia, – 01–27.
81. Гаврилов С.А., Дзбановский Н.Н., Ильичев Э.А. и др. Усилитель электронного потока. Заявка №2000-115637, приоритет от 15.06.2000, решение о выдаче патента от 20.05.03.
82. Гаврилов С.А., Ильичев Э.А., Полторацкий Э.А., Рычков Г.С. Усилитель электронного потока. Заявка № 2000-128692, приоритет от 16.11.2000, решение о выдаче патента от 08.07.03.
83. Ding F., Rosen A., Bolton K. Chemical Physics Letters, 393 (2004). – P. 309–313.
84. Lee K-B., Lim, J-H., Mirkin C.A. Protein Nanostructures Formed Via Direct-Write Dip-Pen Nanolithography. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 5588-5589.
85. Lim J., Ginger D., Lee K., Heo, J., Nam J., Mirkin C./»Direct-Write Dip-Pen Nanolithography of Proteins on Modified Silicon Oxide Surfaces» Angew. Chem. Int. Ed. 2003. – 20. – 2411-(14).

86. *Rabe U., Amelio S., Kester E. et al.* Quantitative determination of contact stiffness using atomic force acoustic microscopy. *Ultrasonics* 38 (2000). – P. 430–437.
87. *Rabe U., Amelio S., Kopycinska M. et al.* Imaging and measurements of local mechanical material properties by atomic force acoustic microscopy. *Surf. Interface Anal.* 2002. – 33. – P. 65–70.
88. *Патент RU № 2199171, H01L41/09, 20.02.2003.* Y. Kuk, P. Sulverman. Scanning tunneling microscope instrumentation. *Rev. Sci. Instrum* 60 (1989) №2. – P. 165–180.
89. *Ming L., Bao-Qin C., Tian-Chun Y. et al.* The sub-micron fabrication technology // *Proc. 6th Int. Conf. Solid-State and Integrated-Circuit Technol.* IEEE. 2001. – P. 452–455.
90. *Chou S.Y.* Nano-imprint lithography and lithographically induced self-assembly // *MRS Bulletin.* 2001. – 26. – P. 512–517.
91. *Kim S., Razegi M.* Advanced in quantum dot structures. In: *Processing and properties of compound semiconductors.* N.Y.: Academic Press, 2001.
92. *Soh H.T., Guarin K.W. i Quate C.F.* Scanning Probe Lithography. Boston: Kluwer, 2001.
93. *Kunze U.* Nanoscale devices fabricated by dynamic ploughing with an atomic force microscope // *Superlattices and Microstructures.* 2002. – 31. – P. 3–17.
94. *Dordick J., Kane R. / Small,* 2007. – 3. – N 1. – P. 50–53.
95. *Nanomaterials: Enzymes on nanotubes thwart fouling.*
96. <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2008/nanokompozitnye-opticheskie-sensory-proslezhivayut-sledy-khimicheskikh-veshchestv-v-vo>.

Література до розділу 5.

1. *Гусев А.В., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы, Физматлит, 2001. – М. – 224 с.
2. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* // *Успехи физ. наук.* 1995. – Т. 165. – № 9. – С. 977–1009.
3. *Елецкий А.В.* // *Успехи физ. наук.* 2002. – Т. 172. – № 4. – С. 401–438.
4. *Калинин Ю.Е., Пономаренко А.Т., Ситников А.В. и др.* // *Физика и химия обработки материалов.* 2001. №5. С.14–20.

5. Касаткин С.И., Васильева Н.П., Муравьев А.М. Многослойные тонкопленочные магниторезистивные элементы. Тула. – 2001. – 123 с.
6. Головин Ю.И. Нанотехнологическая революция стартовала! // Природа. – 2004. – № 1. – С. 25–36.
7. Дьячков П.Н. // Углеродные нанотрубки. Материалы для компьютеров XXI века // Природа. 2000. – № 11. – С. 23–30.
8. Odom T.W., Huang J.-W., Kim P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2000. – V. 104. – P. 2794–2800.
9. Золотухин И.В. // Соросовский образоват. журн. 1999. – №3. – С. 111–115.
10. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж. – 2000.
11. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura N. et al. // Nature. 1996. – V. 382. – P. 54–56.
12. Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. – V. 79. – № 8. – P. 1072–1074.
13. Гуляев Ю.В., Синицын Н.И., Торгашов Г.В. и др. // Микроэлектроника. – 1997. – Т. 2. – С. 84–88.
14. Цебро В.И., Омеляновский О.Е. // Успехи физ. наук. – 2000. – Т. 170. – № 8. – С. 906–912.
15. http://www.nanometer.ru/2008/03/15/nanomaterial_6778.html
16. <http://publichenko.ru/articles/folder-nano/list-74>
17. <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2009/primenenie-nanochastits-dlya-zashchity-ot-uf-solnechnogo-izlucheniya>
18. Нанорозмірний термометр:
http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=521;
19. <http://sci-lib.com/article/171.html>
20. http://www.technicamolodezhi.ru/rubriki_tm/202/1722;
<http://www.cnews.ru/news/top/index.shtml?2006/08/28/209429>
21. http://www.nanometer.ru/2008/02/15/oksid_cinka_6002.html
22. www.rusekotrans.ru
23. Vossmeier T., Katsikas L., Giersig M., Popovic I. // J. Chem. Phys. 1994. – V. 98. – P. 7665–7673.
24. Barthelemy A., Fert A., Morel R., Steren L. // Phys. World. – 1994. – V. 7. – P. 34–38.
25. Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2nd ed. N.Y. – 1991.

26. *Klabunde K.J.*, Habdas J., Cardenas-Trivino G. // *Chem. Mater.* – 1991. – В. 5. – Р. 947–952.
27. *Heilmann A.*, Hamann C. // *Progr. Colloid Polym. Sci.* – 1991. – В. 85. – Р. 102–112.
28. *Gerasimov G.*, Sochilin V., Chvalun S. et al. // *Macromol. Chem. Phys.* – 1996. – В. 197. – Р. 1387–1393.
29. *Hopf H.*, Gerasimov G.N., Chvalun S.N. et al. // *Adv. Mater.* – 1997. – В. 3. – Р. 197–201.
30. *Nikolaeva E.V.*, Ozerin S.A., Grigoriev E.I. et al. // *Mat. Sci. Eng. C-Bio.* – 1999. – В. 8–9. – Р. 215–223.
31. *Герасимов Г.Н.*, Григорьев Е.И., Григорьев А.Е. і ін. // *Хим. фізика.* – 1998. – Т. 17. – С. 168–173.
32. *Богорош О.Т.*, Воронов С.О., Ройзман В.П. // Дослідження фізико-механичних властивостей тугоплавких наноструктурних тонких плівок / Журн. Мысль, Ізраїль, Арад. – 2008. – № 8. – С. 69–78.
33. *Богорош О.Т.*, Воронов С.О., Шайко-Шайковський О.Г. Управління властивостями сполук та їх прогнозування. Фізико-хімічна інформатика, Чернівецький національний університет. – 2010. – 232 с.
34. <http://publichenko.ru/articles/folder-nano/list-65>
35. <http://www.membrana.ru/lenta/?3515>
36. <http://www.Nanotechweb: Tiniest nanophotonic switch>
37. *Phys.Rev.Lett.* 2002, 88, 094302; *Phys.Rev.Lett.* 2002, 89, 200601; *Nature* 2003, 421, 327.
38. *Science* 2006, 314, 1121; *Appl.Phys.Lett.* 2006, 88, 143501
39. *Phys.Rev.Lett.* 2007, 99, 177208
40. <http://publichenko.ru/articles/folder-nano/list-26>
41. <http://www.micromachine.narod.ru/fw.htm>
42. <http://www.chemport.ru/datenews.php?news=879>
43. <http://www.Science, 2008, 319, 1066, DOI: 10.1126/science.115028>
44. <http://www.nanonewsnet.ru/news/2008/novy-material-mozhet-byt-ispolzovan-kak-nanokholodilnik>
45. <http://pcnews.ru/top/30-joseph-2day-248318.html>
46. *Ichinose N.* et al. *Superfine Particle Technology.* London. – 1992.
47. *Brinker C.J.*, Scherer G.W. *Sol-Gel Science.* Boston. – USA. – 1990.
48. *Mark J.* *Frontiers of Macromolecular Science* / Eds T. Saegusa, T. Higashimura, A. Abe. Oxford. – 1989.

49. *Novak B.M., Davis C. // Macromolecules. – 1991. – V. 24. – P. 2481–2483.*
50. *Kelly P., Akelah A., Moet A. // J. Mater. Sci. – 1994. – V. 29. – P. 2274–2280.*
51. *Перс. – Т 12, – Вип. 1/2. – С. 5 (2005); Перс. – Т 15. – Вип. 17. – С. 6 (2008); Перс. – Т 14. – Вип. 4. – С. 4 (2007)*
52. *Kim C. et al. Nanotechnology 19, 145602 (2008)*
53. *Cooley J.F. U.S. Patent 692,631 (1902);*
54. *Morton W.J. U.S. Patent 0,705,691 (1902)*
55. *Formhals A. U.S. Patent 1,975,504 (1934)*
56. *Teo W.E. Nanotechnology 17, R89 (2006)*
57. <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2008/novyi-sposob-polucheniya-kompozitsionnykh-materialov-nanochastitsa-uglerodnoe-nanovolo>
58. *Pan'kova S.V., Poborchii V.V., Solov'ev V.G. et al. : Cond. Matter 8. – L 203 (1996).*
59. *Kutnjak Z., Vodopivec B., Blinc R. et al. Phys. 123, 084 708 (2005).*
60. *Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K. et al. Phys. Rev. B 72, 104 105 (2005).*
61. *Баришників С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В. та ін. ФТТ 48, 551 (2006).*
62. *Colla E.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A. Solid State Commun. 103, 127 (1997).*
63. *Vakhrushev S., Kumzerov Yu., Fokin A. et al. Phys. Rev. B 70, 132 102-1 (2004).*
64. *Golosovsky I.V., Fokin A.V., Kumzerov Yu.A. et al. Phys. Rev. Lett. 89, 175503-1 (2002).*
65. *Naberezhnov A., Fokin A., Kumzerov Yu. et al. Eur. Phys. J. E 12, 21 (2003).*
66. *Фізика твердого тіла, 2008, том 50, вып. 8 Структура и диэлектрический отзвук нанокомпозитных твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NO}_2$ 1495 // M. Kinka, J. Banys, A. Naberezhnov. Ferroelectrics 348, 67 (2007).*
67. *Borisov S., Hansen T., Kumzerov Yu. et al. Physica B 350/1-3S, E 1119 (2004).*
68. *Баришників С.В., Чарная Е.В., Cheng Tien, Michel D., Андріянова Н.П., Стукова Е.В. ФТТ 49, 751 (2007).*
69. *Golosovsky I., Dvornikov V., Hansen T. et al. Solid State Phenom. 115, 221 (2006).*

70. *Вахрушев С.Б., Королева Е.Ю., Кумзеров Ю.А. и др. Нанотехника.* – 2006. – Т. 1. – Р. 18.
71. *Коротков Л.Н., Дворников В.С., Дядькин В.А. и др. Изв. РАН. Серия. физ.* – 2007. – Т. 71, С. 1440.
72. *Справочник по солевым системам.* Изд. АН СССР, М.-Л. – 1961. – Т. 1. – 845 с.
73. *Беруль С.И., Биергман А.Г. Изв. АН СРСР. Серия физ.-хим.* – 1952. – 21, 175.
74. *Solbakk J.K., Stromme K.O. Acta Chem. Scand.* 23, 300 (1969).
75. *da Costa Lamas A., Chang S.-L., Caticha-Ellis S. Phys. Status Solidi A* 68, 173 (1981).
76. *Wubbenhorst M., Turnhout J. van. Non-Cryst. Solids* 305, 40 (2002).
77. <http://www.ioffe.rssi.ru/journals/ftt/2008/08/p1489-1495.pdf>

Література до розділу 6.

Стоматологія

1. *Остеотропные препараты и резорбция подсадочного материала в стоматологии / Лосев Ф.Ф., 2000; Чупахин П.В., 2001; Becker W., 1999; Karring T., 1992 // http://www.stomport.ru/article_show*
2. *Робустова Т.Г. Имплантация зубов. Хирургические аспекты. М.: «Медицина», – 2003 г.*
3. *Мушеев И.У., Олесова В.Н., Фрамович О.З. Практическая дентальная имплантология. Парадиз, 2000 г.*
4. *Методические рекомендации для врачей «Применение «Коллапана» в комплексном лечении хронического остеомиелита» М. 2001 г.*
5. *Перова М.Д., Козлов В.А. Сравнительная эффективность остеотропных материалов в дентальной имплантологии // Клиническая имплантология и стоматология. – 1994–2000 гг. – № 4–1.*
6. *Медикус.ру: <http://www.medicus.ru/stomatology/specialist/primenenie-osteoplasticheskogo-materiala-kollapan-pri-neposredstvennoj-implantacii-v-lunki-udalennyh-zubov-27182.phtml>*
7. *Грудянов А.И., Чупахин П.В. Методика направленной регенерации тканей. Подсадочные материалы.*

Імпланти

1. *Говорун М.И., Гофман В.Р., Парфенов В.Е.* Кохлеопатии. – СПб.: – 2003. – 295 с.
2. *Заболотный Д.И., Римар В.В., Шидловская Т.В.* Состояние стволомозговых структур слухового анализатора у лиц, имевших контакт с радиацией // Вестник оториноларингологии. – 2001. – № 6. – С. 17–19.
3. *Коробков А.В., Чеснокова С.В.* Атлас по нормальной физиологии / ред. проф. Н.А. Агаджанян. – М.: Высшая школа, 1987. – 351 с.
4. *Ткаченко Б.И.* Нормальная физиология человека. Изд. 2-е. – М.: Медицина, 2005. – 928 с. – ISBN 5-2250-4240-6.

Біодеградуєчі матеріали

1. *Catherine G. Ambrose, Thomas Oskar Clanton* Bioabsorbable Implants: Review of Clinical Experience in Orthopedic Surgery. Annals of Biomedical Engineering Society. – Vol. 32. – N 1. – January 2004. – P. 171–177
2. *Petteri Väänänen, Janne T. Nurmi, Juha-Pekka Nuutinen, Sanna Jakonen, Harri Happonen, Siegfried Jank.* Fixation properties of a biodegradable «free-form» osteosynthesis plate. ORAL AND MAXILLOFACIAL SURGERY. – Vol. 106. – N 4. – October 2008.
3. *Timothy A. Turvey.* Biodegradable Bone Plates and Screws for Orthognathic Surgery: Five Year Experience. Oral Abstract Session 5: Orthognathic / Wound Repair. – 2004. – P. 58.
4. *Siegfried Jank, Frank R. Kloss, Janne T. Nurmi, Juha-Pekka Nuutinen, Sanna Jakonen, Harri Happonen.* Pullout strength of a biodegradable free form osteosynthesis plate. Journal of Cranio-Maxillo-Facial Surgery (2010) 38, 517-521.

Віруси

1. *Букринская А.Г.* Вирусология. – М.: Медицина, 1986. – 336 с.
2. *Mayo M.A., Pringle C. R.* Virus taxonomy – 1997 // Journal of General Virology. – 1998. – № 79. – С. 649–657.
3. *Collier Leslie, Balows Albert, Sussman Max.* Topley and Wilson's Microbiology and Microbial Infections / Mahy, Brian and

- Collier, Leslie. Arnold. – ninth edition. – Virology, 1998. – Т. 1. – ISBN 0-340-66316-2
4. *Dimmock N.J.*, Easton Andrew J., Leppard Keith. Introduction to Modern Virology. – sixth edition. – Blackwell Publishing, 2007. – ISBN 1-4051-3645-6
 5. *Knipe David M.*, Howley Peter M., Griffin Diane E., Lamb Robert A., Martin Malcolm A., Roizman Bernard, Straus Stephen E. Fields Virology. – Lippincott Williams & Wilkins. – 2007. – ISBN 0-7817-6060-7
 6. *Shors Teri.* Understanding Viruses. – Jones and Bartlett Publishers, 2008. – ISBN 0-7637-2932-9

Дендримери

1. *Хохлов А.Р.*, Говорун Е.Н. Дендример в Словаре нанотехнологических терминов. Роснано. 2012. Архивировано из первоисточника 5 сентября 2012.
2. *Химия и физика полимеров.* Подборка статей из Соросовского Образовательного Журнала (СОЖ) – файл Семчиков Ю.Д. Дендримеры – новый класс полимеров. СОЖ, – 1998, – № 12, – С. 45–51.

Додатково використовувати

1. *Андреанова Г.П.* Искусственные кожи – типы, строение, свойства и применение. Московская гос. академия легкой промышленности. М. – СОЖ. – №9. – 1999. – С. 52–58.

Біокераміка

1. *Narayan R.* Biomedical Materials / Roger Narayan (Editor). – Springer, 2009. – 550 p.
2. *Park J.* Biomaterials Principles and Applications / edited by Joon B. Park and Joseph D. Bronzino. – CRC Pressю – 2007.
3. *Park J.B.*, Lakes R.S. Biomaterials An Introduction. 2nd ed. – N.Y.: Plenum Press, – 1992. – 375 p.
4. *Bhat S.V.* Biomaterials – Alpha Science Intl Ltd, – 2005. – 279 p.
5. *Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering* / Ed. by G. E. Wnek, G.L. Bowlin. V. 2. 2nd ed. – Marcel Dekker, 2004. – 418 p.

Вуглець-вуглецевий композиційний матеріал

1. Бурьянов А.А., Корж Н.А., Ошкадеров С.П. Металлические материалы для имплантатов ортопедического и травматологического назначения //Ортопедия; травматология и протезирование. 2008: – №3. – С. 5–10.
2. Вильяме Р. Имплантаты в хирургии.- М.: Медицина. – 1978. – 552 с.
3. Виноградова Т.П., Лаврищева Г.И. Регенерация и пересадка костей. М.: Медицина, 1974. – С. 274.
4. Виссарионов С.В. Использование керамических имплантатов для пластики тел позвонков в растущем организме (экспериментально-клиническая работа): дисс. канд. мед. наук, 2001. – 152 с.
5. Матвеев А.Г. Сочетанное применение Гап-содержащего материала и химотрипсина при хирургическом лечении доброкачественных опухолей и опухолеподобных заболеваний костей и суставов: дисс. канд. мед. наук. М. – 2004. – 103 с.
6. Huiskes R., Weinans H., Rietbergen B. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials // Clinical Orthopaedics and Related Research. – 1992. – Vol. 274. – N 11. – P. 124, 134.
7. Is galvanic corrosion between titanium alloy and stainless steel implants acinical concern? ISerhan H. et al. // Spine J. 2004. – Vol. 4. – N 4. – P. 379–387.
8. Porosity-graded hydroxyapatite ceramics to replace natural bone / Tampieri A., Celotti G., Sprio S. et al. II Biomaterials. 2001. – Vol. 22. – N 11. – P. 1365–1370.
9. Руководство по внутреннему остеосинтезу / М.Е. Мюллер и др. М. – Springer-Verlag – AdMorginem. – 1996. – 780 с.
10. Difference in metallic wear distribution released from commercially pure titanium compared with stainless steel plate / G.D. Krischak et al. I Arch. Orthop. Trauma Surg. – 2004. – Vol. 124. – P. 104–113.
11. Finite-element-analysis and experimental investigation in a femur with hip endoprosthesis / Rohlmann A., Mossner U., Bergmann G. et al. // J. Biomechanics. – 1983. – Vol. 16. – N 9. – P. 727–742.
12. Schroder J. Use of polymethylmethacrylate (PMMA) // Spine. 2001. – Vol. 1. – N 26. – P. 2638.

13. *Беляков М.В.* Применение углерод-углеродных имплантатов для переднего спондилодеза при воспалительных заболеваниях позвоночника (экспериментально-клиническое исследование): дисс. канд. мед. наук. – СПб.: – 2006. – 113 с.
14. *Bobin J.D., Pilliar R.M., Cameron H.U.* The optimum Pore Size for the Fixation of Porous – ur faced Metal Implants the Ingrowth, of Bone // Clin. Orthopaed. – 1980. – Vol. 150. – P. 263–270.
15. *Скрябин В.Л.* Новые углеродные материалы в реконструированной хирургии костей и суставов: дисс. докт. мед. наук. – Пермь. – 2010. – 147 с.
16. *Научная библиотека диссертаций и авторефератов disserCat* <http://www.dissercat.com/content/novye-uglerodnye-materialy-v-rekonstruktivnoi-khirurgii-kostei-i-sustavov#ixzz36c3L3MpC>

Контактні лінзи для корекції зору

1. *Моррис К.* Высокотехнологические материалы для контактных линз и их биометрические свойства. Профессор университета Соузерн Кросс (Лизмор, Австралия) 19-11-2010, ophthalmolog.com.ua/obrazovanie.
2. *Журнал «Глаз», №1 – 2009–2012.*

Навчальний посібник до курсу лекцій

НОВІ РЕЧОВИНИ

Частина 3

Нано- та біоматеріали і матеріали з унікальними властивостями

Укладачі навчального посібника

Богорош Олександр Терентійович, д.т.н., проф.

Воронов Сергій Олександрович, д.т.н., проф.

Котовський Віталій Йосипович, д.т.н., ст.н.с.

Під загальною редакцією проф. Богороша О.Т.

Київ – 2016