

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені А. С. МАКАРЕНКА

О. М. Завражна, О. О. Пасько, А. І. Салтикова

ОСНОВИ НАНОТЕХНОЛОГІЙ

Навчально-методичний посібник
для вчителів та студентів педагогічних університетів

Суми

Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка

2016

УДК 620.3(075.8)

ББК 30я73

З 13

Рекомендовано до друку рішенням вченої ради Сумського державного педагогічного університету імені А. С. Макаренка
(протокол № 8 від 26 грудня 2016 р.)

Рецензенти:

Величко С. П. – професор, доктор педагогічних наук, завідувач кафедри фізики та методики її викладання Кіровоградського державного педагогічного університету імені Володимира Винниченка.

Онопрієнко В. П. – доктор педагогічних наук, професор Сумського національного аграрного університету

Завражна О. М.

З 13 Основи нанотехнологій : навчально-методичний посібник для вчителів та студентів педагогічних університетів / О. М. Завражна, О. О. Пасько, А. І. Салтикова. – Суми : Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016. – 184 с.

ISBN 978-966-698-233-2

Навчальний посібник укладено відповідно до технічного завдання держбюджетної науково-дослідної роботи «Методика навчання нанотехнологій у циклі природничо-математичних дисциплін загальноосвітніх та вищих педагогічних навчальних закладів», що виконується на замовлення МОН України. Навчальний посібник орієнтований на вчителів загальноосвітніх навчальних закладів, які викладають дисципліни природничо-математичного циклу та студентів педагогічних університетів.

У посібнику розглянуті основні поняття та визначення нанотехнології, методи аналізу та принципи конструювання об'єктів на нанорівні. Наведено відомості про методи дослідження наноструктурних матеріалів. Розглянуто основні напрямки практичного використання нанотехнологій та наноматеріалів у різних сферах.

Посібник містить методичні рекомендації для вчителів щодо вивчення нанотехнологій в загальноосвітній школі.

Навчально-методичний посібник може бути корисним майбутнім вчителям – студентам педагогічних університетів.

ISBN 978-966-698-233-2

УДК 620.3(075.8)

ББК 30я73

© Завражна О. М., Пасько О. О., Салтикова А. І., 2016

© Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	6
ПРОГРАМА КУРСУ	10
МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	13
ЗМІСТ ПОНЯТТЯ «НАНОТЕХНОЛОГІЇ»	17
Що означає префікс «нано-». Поняття про наномасштаб	17
Нанотехнології у природі.....	19
Історія розвитку нанотехнологій.....	23
Поняття про нанооб'єкт та наноматеріал. Класифікація нанооб'єктів	29
КЛАСИФІКАЦІЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....	31
НАНОМАТЕРІАЛИ ТА НАНОПРИСТРОЇ	38
ФУЛЕРЕНИ	38
Отримання фулеренів	43
Властивості фулеренів.....	45
Застосування фулеренів.....	46
ФУЛЕРИТИ	47
НАНОТРУБКИ.....	48
Різноманітність вуглецевих нанотрубок	49
Отримання вуглецевих нанотрубок	54
Властивості вуглецевих нанотрубок.....	55
Застосування вуглецевих нанотрубок.....	58
Невуглецеві нанотрубки.....	64
Структура наночастинок	66
Вуглецеві нановолокна.....	67
Нанороботи	68
КВАНТОВІ ЯМИ, НИТКИ, ТОЧКИ.....	76
Квантові ями	76
Квантові нитки, точки	79
ФОТОННІ КРИСТАЛИ.....	84

Штучні фотонні кристали.....	87
ГРАФЕН	93
Перспективи використання графену.....	96
МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК.....	98
Газовий синтез (конденсація пари)	98
Плазмохімічний синтез.....	100
Осадження із колоїдних розчинів	103
Термічне розкладання і відновлення	105
Механосинтез	105
Детонаційний синтез.....	107
Електровибух	107
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНООБ'ЄКТІВ	109
Від оптичної до електронної мікроскопії	109
З історії відкриття скануючої зондової мікроскопії.....	116
СКАНУЮЧА ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ	119
СКАНУЮЧИЙ ТУНЕЛЬНИЙ МІКРОСКОП.....	122
Будова і принципи роботи скануючого тунельного мікроскопа	123
Режими роботи скануючого тунельного мікроскопа	125
АТОМНО–СИЛОВИЙ МІКРОСКОП	127
Переваги і недоліки атомно-силової мікроскопії	127
Принципи і режими роботи атомно-силового мікроскопа	128
Будова атомно – силового мікроскопа.....	132
Магнітний силовий мікроскоп.....	137
Використання скануючої зондової мікроскопії на практиці.....	138
Методи скануючої зондової мікроскопії для дослідження поверхонь накопичувачів інформації і відновлення даних	147
ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ	152
Електроніка	152
Millipede.	152
Нанoeлектронний чип пам'яті	155
Елемент логічного заперечення «NOT»	157

ІЧ-світлодіод із нанотрубки	157
Елемент живлення.....	159
Медицина	159
Промисловість	160
Можливі перспективи.....	164
ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ	
У МАЙБУТНЬОМУ.....	167
Список використаних джерел	180

ПЕРЕДМОВА

Навчальний процес повинен розкривати та реалізовувати ті пріоритети в освіті, які визнані суспільством на даному етапі його розвитку. Термін «нанотехнології» справедливо вважають одним з ключових понять початку XXI століття, символом переходу до шостого технологічного укладу, що впроваджується в економіки розвинутих країн світу. Технологічний уклад означає сукупність зв'язаних виробництв, що мають єдиний технічний рівень і розвиваються синхронно. Зміна домінуючих в економіці технологічних укладів зумовлює нерівномірний хід науково-технічного прогресу.

Блискавичний розвиток нанотехнологій та перспектива їх впровадження у виробництво стимулює ознайомлення з їх основами ще з дошкільного та шкільного віку. У наш час нанотехнології стали невід'ємною частиною життя людства. Вони визначають пріоритетні напрями розвитку науково-технічного прогресу, які охоплюють цілі розділи сучасної науки: нові матеріали, напівпровідники, пристрої зберігання інформації, біотехнології, полімери, хімія, оптика та інші.

Однією з найважливіших умов швидкого і успішного розвитку нанотехнології є розробка навчальних курсів і програм, які передбачають роботу в цій мультидисциплінарній галузі науки і техніки.

Досвід вивчення нанотехнологій у школах різних країн світу дає можливість виділити два основні шляхи у цьому напрямку:

- 1) предмет розбивається на частини, що вводяться в курси хімії, фізики та біології без виділення окремої дисципліни;
- 2) вивчається окремий курс з нанотехнологій, що орієнтується на розвиток у учнів інтересу до пізнання фізичних природних явищ та закономірностей, одержання навичок самостійно вивчати фундаментальні основи наук.

У США відбулась реформа шкільної освіти, відповідно до якої, вся система освіти повинна будуватися навколо нанотехнологій. Так як вони об'єднують в собі фізику, хімію, біологію та інші предмети,

то ці дисципліни необхідно викладати не окремо, а в комплексі. Створюються дистанційні програми підвищення кваліфікації, які орієнтовані на шкільну і дошкільну освіту, а також на пропаганду ідей нанотехнології для широкого загалу. У Німеччині в рамках проекту Федерального міністерства освіти і науки Німеччини здійснено проект «Нанотрейлер» («Школа на колесах») для дошкільнят та дітей шкільного віку. У Австралії та Новій Зеландії розглядається питання про включення в навчальні програми середніх шкіл основ нанотехнологій, створені інтернет-ресурси по цьому напрямку для початкової та середньої школи. У Росії в школах вводяться елективні курси з нанотехнологій, як для молодших школярів так і для старшої школи. Також на базі вищих навчальних закладів створюються центри з вивчення нанотехнологій загального користування.

Входження України до шостого технологічного укладу, який нині є домінантним у розвинутих країнах, передбачає розвиток конкурентоздатних галузей економіки і може бути прискорено за рахунок впровадження досягнень світового досвіду з підготовки кадрів для наноіндустрії, а також завдяки розробкам та впровадженню в загальноосвітніх навчальних закладах та профільних ВНЗ новітніх методик вивчення питань та проблем розвитку нанотехнологій.

Шкільна освіта в Україні традиційно спрямована на засвоєння учнями основ наукових знань, які є основою для вивчення фундаментальних дисциплін у ВНЗ. Основним критерієм якості сучасної освіти має бути здатність випускника успішно будувати власне життя й ефективно діяти в глобальному середовищі. Учні у процесі вибору майбутніх професій змушені спиратися переважно на знання, які засвоєні в школі. Особливо складною для випускника нині є проблема застосування знань з нанотехнологій у професійній сфері.

В Україні також відбувається реформування шкільної освіти, створюються нові освітні стандарти, оновлюються та переглядаються навчальні програми, підручники, форми та методи навчання. Але питання вивчення нанотехнологій у шкільному курсі є ще

невизначеним. Як і чому навчати – з цим питанням потрібно визначитись на рівні Міністерства освіти і науки.

На жаль, в Україні не існує загальнодержавних планів діяльності та адаптованих навчальних курсів з основ нанотехнологій, що базуються на знаннях учнів в рамках шкільних програм, а мова про спеціальні нанотехнологічні класи взагалі не йде. Хоча всі добре розуміють, що в цьому є нагальна потреба.

Аналіз навчальних програм з фізики, біології та хімії показує, що для формування цілісної картини світу і підготовки учнів до усвідомленого сприйняття принципово нового підходу до дослідження структури речовини, а також створення нових матеріалів, обсяг годин, що відводяться на знайомство школярів з об'єктами наносвіту під час викладання зазначених дисциплін, вкрай мізерний.

Так, питання, пов'язані з нанотехнологіями у шкільному курсі фізики розглядаються лише у межах узагальнюючих занять в 11 класі. На їх проведення на профільному рівні відведено – 4 години, на академічному – 2, на рівні стандарту – не передбачено взагалі. Під час цих занять, поряд з узагальненнями, пов'язаними з формуванням фізичної картини світу, заплановано ознайомлення учнів із сучасними уявленнями про будову речовини, сучасними методами її дослідження, а також з поняттями «нанокомпозити» і «нанотехнології». Поряд із цим, програмою визначено державні вимоги до рівня загальноосвітньої підготовки школярів з цих питань. За результатами проведення узагальнюючих занять в учнів формуються сучасні уявлення про будову речовини, сучасну фізичну картину світу. Вони усвідомлюють роль фізичного знання в суспільному розвитку, поглиблюють свої знання про досягнення української науки у створенні нової техніки і наукомістких технологій.

Оптимальним, на наш погляд, варіантом вирішення зазначеної проблеми є розробка та впровадження у навчальний процес основ нанотехнологій у формі елективного курсу.

Відповідно, у сучасну методику навчання фізики доцільно включити питання, пов'язані з вивченням нанооб'єктів, наноматеріалів та нанотехнологій загалом.

Через відсутність у загальноосвітніх навчальних закладах необхідної матеріальної бази, яка забезпечила б сучасний рівень викладання нанотехнологій, ми схиляємось до створення центрів загального користування з нанотехнологій при ВНЗ.

З метою вдосконалення методичної підготовки педагогів, набуває актуальності створення програми курсів підвищення кваліфікації вчителів з навчальних модулів «Введення у нанотехнології».

Аби сприяти розширенню та поглибленню знань вчителів та учнів загальноосвітніх навчальних закладів у сфері розвитку нанотехнологій і наноматеріалів, необхідно видавати підручники та посібники з даної тематики, при чому виклад матеріалу в них повинен відповідати традиційним форматам шкільних підручників.

У посібнику запропоновано елективний курс для учнів старшої школи. Матеріал посібника може бути використаний учителями фізики як при підготовці до окремих уроків, а також при розробці факультативних занять.

ПРОГРАМА КУРСУ

Пояснювальна записка

Міждисциплінарний курс «Основи нанотехнологій» спрямований на розв'язання протиріччя, яке виникло нині між новими потребами суспільства у кваліфікованих фахівцях у галузі нанотехнологій та змістом традиційної системи освіти.

Метою вивчення курсу є ознайомлення учнів із сучасними досягненнями науки у галузі нанотехнологій: отримання нових наноматеріалів, створення на їх основі нових приладів та пристроїв для потреб підприємств в різних галузях економіки (медицині, сільському господарстві, військовій промисловості, приладобудуванні, енергетиці та ін.).

Завдання курсу:

- 1) розширити уявлення школярів про фізичну картину світу на прикладі знайомства з властивостями нанооб'єктів;
- 2) познайомити учнів з історією виникнення нанотехнологій;
- 3) сформулювати поняття «нанооб'єкт», «наноматеріал», «наноструктура», показати міждисциплінарний характер цього напрямку науки, його перспективи для реалізації потреб людства;
- 4) сформулювати уявлення про унікальні властивості наноматеріалів та їх застосування;
- 5) ознайомити учнів з методами створення нанооб'єктів;
- 6) ознайомити з основними інструментами дослідження нанооб'єктів та наноматеріалів: електронною, атомно-силовою мікроскопією;
- 7) формування уявлення про практичне значення розвитку нанотехнологій для електроніки, оптоелектроніки, космічної техніки, комп'ютерної техніки, військової справи і т.д.;
- 8) знайомство учнів з перспективами розвитку нанотехнологій і пробудження в них зацікавленості до реалізації власних зусиль в галузі нанотехнологій.

Головним результатом ознайомлення учнів з основами нанотехнологій, поряд із формуванням освітніх компетентностей, має стати посилення інтересу школярів до даної проблематики, розвиток їх прогресивного наукового мислення, сприяння формуванню уявлень про фундаментальну єдність природничих наук, незавершеність пізнання в області природознавства, перспективи його подальшого розвитку, ролі нанотехнологій в реалізації потреб людства.

Курс складається з 5 розділів і розрахований на 10 годин.

Зміст курсу «Основи нанотехнологій» сприяє формуванню в учнів сучасної наукової картини світу.

Орієнтовна к-сть годин	Зміст теми	Навчальні досягнення Учень / учениця:
2	<p>Розділ 1. Початкові відомості про нанотехнології</p> <p>Префікс «нано-» як характеристика розмірів об'єкту. Поняття про наномасштаб.</p> <p>Нанотехнології у природі. Історія розвитку нанотехнологій. Нобелівські лауреати в області нанотехнологій.</p> <p>Нанооб'єкт. Класифікація нанооб'єктів. Наноматеріал.</p> <p><i>Демонстрації:</i> Шкала розмірів матеріальних об'єктів</p>	<ul style="list-style-type: none"> - <i>знає</i> означення нанооб'єктів та наноматеріалів; - <i>має</i> уявлення про шкалу розмірів та положення нанооб'єктів на ній; - <i>усвідомлює</i> відмінність між мікросвітом та наносвітом; - <i>розуміє</i> вплив структури наноматеріалів на формування їх унікальних властивостей – фізичних, хімічних, механічних; - <i>вміє класифікувати</i> нанооб'єкти за ступенем зниження розмірності; - <i>наводить приклади</i> сучасного застосування нанотехнологій в різних галузях науки та техніки, називає лауреатів Нобелівської премії у вказаній сфері.
1	<p>Розділ 2. Класифікація наноматеріалів</p> <p>Фулерени. Фулерити. Нанотрубки. Фотонні кристали. Графен.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - <i>знає</i> методи класифікації наноматеріалів; - <i>вміє класифікувати</i> наноструктурні матеріали.
2	<p>Розділ 3. Методи одержання нанооб'єктів та наноматеріалів</p> <p>Самоорганізація нанооб'єктів та їх використання під час створення наноматеріалів. Моделювання наноструктур.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - <i>розуміє</i> зміст методів одержання нанооб'єктів та наноматеріалів: «згори вниз» та «знизу вгору»; - <i>усвідомлює</i> сутність явища самоорганізації нанооб'єктів.

2	<p>Розділ 4. Методи аналізу структури та властивостей наноматеріалів</p> <p>Скануюча зондова мікроскопія. Тунельний мікроскоп. Атомно-силовий мікроскоп. Магнітний силовий мікроскоп.</p>	<p>- <i>знає</i> будову та принцип роботи скануючого зондового мікроскопу для одержання зображення поверхні та її локальних характеристик;</p> <p>- <i>розуміє</i> відмінності будови основних типів скануючого зондового мікроскопу.</p>
2	<p>Розділ 5. Майбутнє нанотехнологій: проблеми та перспективи.</p> <p>Використання наноматеріалів у різних галузях економіки: електроніка, енергетика, медицина, промисловість. Наноіндустрія в Україні та світі. Перспективи розвитку нанотехнологій. небезпека неконтрольованого впровадження нанотехнологій.</p> <p><i>Демонстрації:</i> Фрагменти відеозаписів науково-популярних телепрограм щодо сучасних наукових і технологічних досягнень у галузі наноіндустрії в Україні та світі.</p>	<p>- <i>знає</i> напрямки застосування нанотехнологій;</p> <p>- <i>має уявлення</i> про сучасний стан застосування нанотехнологій у різних галузях</p> <p>- <i>має уявлення</i> про стан розвитку наноіндустрії в Україні та інших державах;</p> <p>- <i>розуміє</i> перспективи розвитку нанотехнологій;</p> <p>- <i>знає</i> основні напрями діяльності українських науковців у сфері нанотехнологій;</p> <p>- <i>усвідомлює</i> можливі ризики, до яких може призвести несвідоме чи неконтрольоване впровадження нанотехнологій.</p>
1	<p>Навчальний проект: Нанотехнології: яке майбутнє нас чекає?</p>	<p>- <i>уміє</i>: здобувати інформацію за тематикою проекту;</p> <p>- <i>здатна</i> планувати, виконувати та аналізувати результати виконання проекту.</p>

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

Однією з найперших вимог до впровадження у навчальний процес основ нанотехнологій є структурування змісту відповідної навчальної дисципліни. Складовими інформаційно-аналітичної підготовки старшокласників в області нанотехнологій мають стати: 1) знання ключових понять нанотехнологій (нанооб'єкт, наноматеріал); 2) розвиток умінь і навичок використання сучасних методів аналізу структури речовини; 3) розуміння перспектив використання нанопродуктів в різних галузях науки і виробництва.

Науково-методичне забезпечення навчального процесу передбачає передусім державні стандарти освіти, навчальні плани, навчальні програми з навчальних дисциплін. Тому розробка нормативних документів, які визначали б зміст освіти у галузі нанотехнологій, передусім Державних стандартів освіти, є вимогою часу. Впровадження таких стандартів дозволить задовольнити попит на відповідних фахівців та домогтися підвищення рівня їх підготовки.

Доки державні вимоги не сформульовані, справедливо керуватися стандартизацією в області нанотехнологій. Міжнародною організацією зі стандартизації (International Standards Organization) та Міжнародною електротехнічною комісією (International Electrotechnic Commission) створено два технічних комітети стандартизації – ISO/TC229 Нанотехнології (Nanotechnology) і IEC/TC113 Стандартизація нанотехнологій для електричних та електронних виробів і систем (Nanotechnology standardization for electrical and electronic products and systems). Названі міжнародні технічні комітети прийняли до використання 34 стандарти (3 з них стандарти затверджені остаточно, інші призначені для використання тимчасово). Ознайомитися з ними можна у Головному фонді Державного підприємства «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості» або в ІПМ НАН України.

Для формування у старшокласників цілісних уявлень про наномасштаб, нанооб'єкти і наноматеріали, вивчення основ

нанотехнологій доцільно розпочати із запитання: «Що мають на увазі під популярним нині поняттям нанотехнології?» Аби отримати відповідь на це питання, необхідно, по-перше, визначити положення нанооб'єктів на шкалі розмірів, по-друге, виділити суттєві ознаки нанооб'єктів та наноматеріалів і, наостанок, дати визначення нанотехнологіям.

Після цього учням пояснюють, що префікс «нано» означає «одна мільярдна частина». Зручно при цьому продемонструвати школярам шкалу розмірів матеріальних об'єктів, показати місце нанооб'єктів на ній та дати означення наномасштабу як діапазону розмірів тіл від атомів до вірусів (0,1-100 нм).

Враховуючи той факт, на момент вивчення основ нанотехнологій в учнів часто вже сформовані побутові тлумачення даного поняття, тому у школярів, природно, виникає стійке переконання, що об'єкти наномасштабу – продукт науково-технічного прогресу людства. Переконати вихованців у неточності цих уявлень можна, наводячи приклади об'єктів природного походження, які відповідають наномасштабу. Приміром, явище самоочищення листя деяких рослин, детально досліджене вченими на прикладі лотосу та назване на його честь «ефектом лотосу», пояснюється існуванням наноструктур на їх поверхні. При цьому технології, запозичені у природи, знаходять практичне застосування у виробництві самоочищувальних або стійких до забруднення виробів та покриттів на основі «ефекту лотосу».

Далі важливо вказати, що нанотехнології є не лише предметом сьогодення – те, що сьогодні називають нанотехнологіями людина давно використовувала у своєму житті. Один з найбільш яскравих прикладів – це різнокольорове скло, яке застосовували для виготовлення вітражів ще у середні віки, додаючи у скло металевий нанопил. Яскравим прикладом виробу того часу є давньоримський Кубок Лікурга, що змінює колір у залежності від освітлення.

Відтак, закономірно виникає наступне запитання: хто ж першим використав термін «нано-» у його сучасному розумінні? При цьому учнів знайомлять з історією розвитку нанотехнологій, акцентуючи

увагу на ключових фактах та постатях. Зокрема, школярам розповідають про лекцію Ричарда Фейнмана «Там внизу – незліченно багато місця»; про створення скануючого тунельного мікроскопа; про відкриття нового класу з'єднань – фулеренів; відкриття ефекту гігантського магнітоопору, відкриття вуглецевих нанотрубок та факт викладення назви компанії IBM атомами ксенону. Увагу учнів звертають на нобелівських лауреатах у галузі нанотехнологій.

Далі необхідно з'ясувати фізичний зміст одного з ключових понять нанотехнології – нанооб'єкта та досягти усвідомлення школярами того, чому його варто виділяти окремою дефініцією. Виходячи з цього, перед тими, хто навчається, доцільно поставити запитання: що відбувається із властивостями об'єктів у наномасштабі? При цьому важливо, щоб учні засвоїли, що особливістю наноматеріалів є притаманні їм властивості, що відрізняються від тих, які пов'язані з окремими атомами, молекулами або сипучими матеріалами. Тому перехід від «мікро-» до «нано-» – вже не кількісний, а якісний – стрибок від маніпуляції речовиною до маніпуляції окремими атомами.

Наступними важливими поняттями нанонауки є наноматеріал – матеріал принаймні з одним зовнішнім розміром, у наномасштабі та наноструктурний матеріал – матеріал, який має внутрішню або поверхневу наноструктуру. Школярам варто пояснити, що найпростішим наноматеріалом можуть бути фрагменти речовини, подрібнені до нанорозмірного стану або отримані іншим фізичним чи хімічним способом. Хоча б в одному вимірі вони повинні мати протяжність не більше 100 нм і виявляти якісно нові властивості (фізико-хімічні, функціональні тощо). На врахуванні притаманних наноматеріалам властивостей ґрунтуються методи їх класифікації.

Далі логіка побудови курсу розгортається наступним чином. Виявляється, що роздільна здатність звичайного оптичного мікроскопа (а це близько декількох сотень нанометрів) недостатня для предметів наномасштабу. Об'єкти розміром кілька десятків, а тим більше, декілька одиниць нанометрів у такий мікроскоп побачити неможливо. Для того, щоб пізнати наносвіт, були

розроблені інші методи. Першим пристроєм, за допомогою якого з'явилася можливість спостерігати за нанооб'єктами став електронний мікроскоп. Учнів знайомлять з інструментами дослідження нанооб'єктів.

Наостанок, слід ще раз підкреслити, що нанотехнології є галузь міждисциплінарна. А отже, сфери їх застосування пов'язані із такими науками як фізика, хімія, біологія, інформатика, медицина та охоплюють різноманітні прикладні галузі: автомобільні запчастини, медикаменти, упаковку їжі, спортивне екіпірування, електроніку та ін. Останнім часом, активно досліджується можливість використання нанотехнологій у військовій промисловості, сільському господарстві, ведеться робота по можливому їх застосуванню для зменшення рівня різного роду забруднення довкілля.



Схема 1. Приклади завдань до проекту

Враховуючи широкий спектр застосування продуктів нанотехнологій, на завершення знайомства школярів з даною інноватикою, авторами запропоновано навчальний проект «Нанотехнології: яке майбутнє нас чекає?» Дана тема передбачає

надання учням можливості виявити наукову інтуїцію, розкрити здатність до критичного мислення та вміння самостійно шукати інформацію, реалізувати творчі навички та навички роботи у колективі.

Під час роботи над проектом, після постановки проблеми та її розкриття, на етапі планування діяльності передбачено розподіл завдань для кожного учасника (чи групи учасників у випадку групової роботи). Авторами запропонований такий орієнтовний перелік цих завдань: «Яким ви уявляєте майбутнє нанотехнологій: 1) в медицині; 2) у виробництві; 3) у військово-промисловому комплексі; 4) в комп'ютерній техніці; 5) в побуті; 6) у спорті; 7) в косметології; 8) в будівництві; 9) в агропромисловому комплексі?».

Таким чином, на підсумковому етапі виконання проекту з окремих складових школярами буде утворена цілісна картина перспективного майбутнього людства з розвитком нанотехнологій.

ЗМІСТ ПОНЯТТЯ «НАНОТЕХНОЛОГІЇ»

Значення нескінченно малого безмежно велике.

Луї Пастер

Що означає префікс «нано-». Поняття про наномасштаб

Префікс «нано» (з грец. – «карлик») означає «одна мільярдна частина». Тобто один нанометр (1 нм) – одна мільярдна частина метра (10^{-9} м). Міліметрами (тисячними долями метра) розмічена шкільна лінійка. Найменші структури, які можна спостерігати в оптичний мікроскоп, – це клітини, мітохондрії і невеликі бактерії, лінійний розмір яких становлять мікрометри (мільйонні долі метра). Сотнями нанометрів обчислюються розміри вірусів, десятками – великі білкові молекули. Прості молекули вимірюються одиницями нанометрів, атоми – десятими частинами.

У наномасштабі прийнято вимірювати розміри тіл, що містяться у діапазоні від атомів до вірусів (0,1-100 нм).

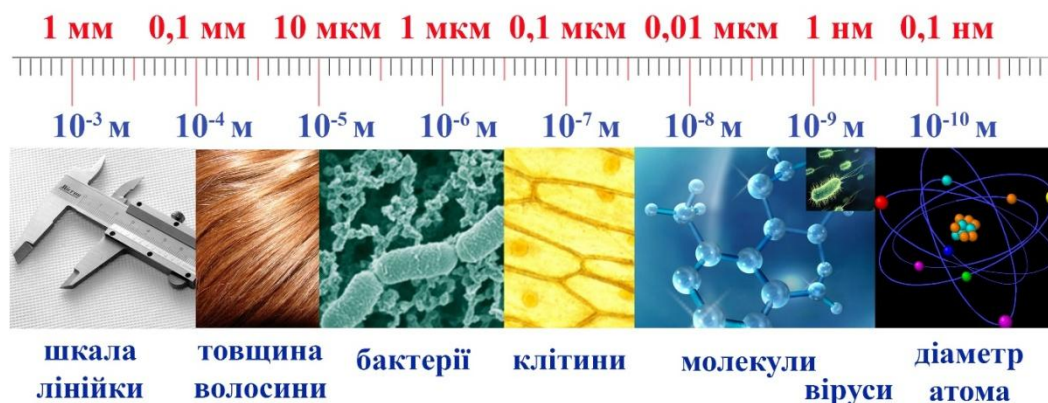


Рис. 1. Шкала розмірів матеріальних об'єктів

Спробуємо уявити наномасштаб. Товщина людської волосини в залежності від кольору становить від 80 до 110 мікрометрів. Якщо ми цю товщину зменшимо в 10 000 разів, отримаємо наномасштаб.

Виявляється, що роздільної здатності звичайного оптичного мікроскопа (порядку декількох сотень нанометрів) недостатньо для предметів наномасштабу. Об'єкти розміром порядку десятків, а тим більше одиниць нанометрів у такий мікроскоп розгледіти неможливо. Аби «побачити» наносвіт, були розроблені інші методи. Першим приладом, за допомогою якого стало можливим спостерігати за нанооб'єктами став електронний мікроскоп.

Що відбувається з властивостями об'єктів у наномасштабі?

У кінці ХХ століття серед науковців з'явилося розуміння розуміння того, що нанорозмірний інтервал будови матерії має свої особливості, оскільки на цьому рівні речовина має інші властивості, не властиві їй у макросвіті. Відбувається це тому, що при зменшенні розміру частинок частка атомів, розташованих на поверхні збільшується. Поверхневі явища добре відомі школярам – це поверхневий натяг, капілярні явища, змочування та деякі інші. Вся сукупність цих явищ обумовлена тим, що сили взаємодії між частинками, з яких утворене тіло, не скомпенсовані на його поверхні. А отже, властивості «поверхневих» атомів відрізняються від властивостей атомів в об'ємі.

Оскільки у нанооб'єктів кількість поверхневих атомів різко збільшується, то їх внесок у властивості цих об'єктів стає визначальним, зростаючи з подальшим зменшенням розмірів об'єкта. Саме це і є однією з причин прояви нових властивостей на нанорівні.

Іншою причиною зміни властивостей є те, що на цьому розмірному рівні починає вже виявлятися дія законів квантової механіки.

Тобто найістотнішою і найважливішою властивістю наночастинок, основною відмінністю їх від мікро- і макрочастинок є поява у них принципово нових властивостей, які не виявляються при інших розмірах.

Нанотехнології у природі

У навколишньому світі можна зустріти досить велику кількість об'єктів природного походження, які відповідають визначенням нанооб'єктів, наноматеріалів і нанотехнологій.

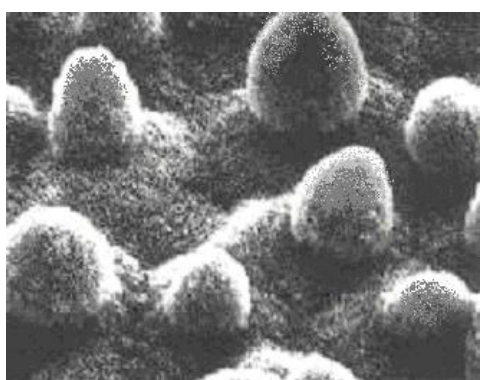
У буддизмі квітки лотосу є традиційним символом незаплямованої чистоти. Відомо, що листя і ніжно-рожеві або синюваті квітки лотоса (рис. 2 а) залишаються навіть у брудній тіні водойм бездоганно чистими.

У середині 70-х років XX століття німецькими вченими-ботаніками В. Бартхлоттом та К. Найнуйсом було відкрито явище самоочищення листів і квіток деяких рослин. Згодом це явище вченими було запатентоване та назване на честь найбільш яскравого представника таких рослин – «ефектом лотосу».

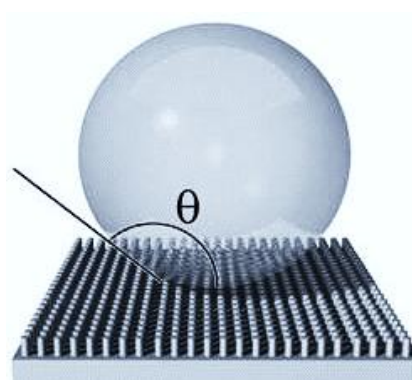
Відомо, що змочування рідиною твердого тіла пояснюється тим, що зчеплення між молекулами рідини і твердого тіла сильніше, ніж притягання між частинками рідини. У тому випадку, коли рідина не змочує твердого тіла, взаємне притягання її молекул між собою більше, ніж притягання їх до молекул твердого тіла. Змочування чи не змочування рідиною стінок посудини впливає на форму вільної поверхні рідини у посудині. Рідина, що змочує стінки, біля країв посудини піднімається, а та, що не змочує, – опускається.



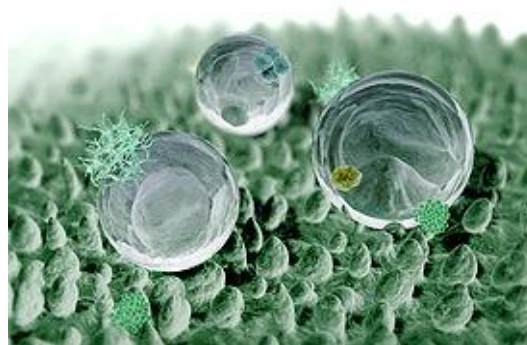
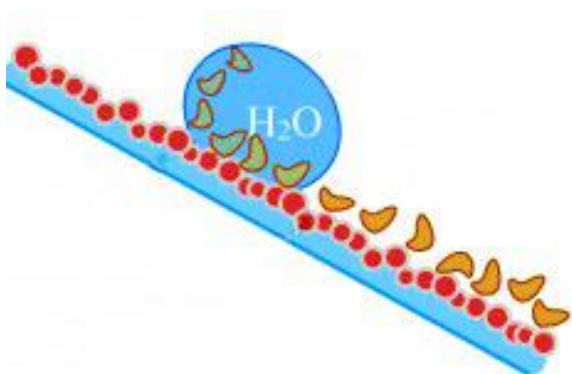
а) Крапля води на поверхні листка лотоса



*б) Поверхня листка лотоса
під електронним мікроскопом*



*в) Крапля рідини на
супергідрофобній поверхні*



г) Краплі скочуються з поверхні листка, захоплюючи сторонні частинки

Рис. 2 Ефект лотосу

Ступінь змочування твердого тіла описується за допомогою контактного кута θ . Контактний кут $\theta = 0$ забезпечує повне змочування: крапля води прагне «розтягнутися» по поверхні твердого тіла (супергідрофільна поверхня). Контактний кут $\theta = 180^\circ$ вказує на

повну незмочуваність: крапля торкається поверхні тільки в одній точці (супергідрофобна поверхня).

За допомогою електронного мікроскопа дослідниками було виявлено, що листя і квітки деяких рослин виділяють воскоподібну речовину кутин, що є сумішшю вищих жирних кислот та їх ефірів, які утворюють на поверхні особливу структуру (нанорельєф) у вигляді «шипаків» (рис. 2 б). Разом з тим, було встановлено, що контактний кут між поверхнею листка лотосу і краплею може досягати 170° (рис. 2 в). Крапля води на такій поверхні має малу площу дотику, тому набуває форми, близької до кулястої. При цьому площа контакту краплі води і листка становить $<1\%$ від усієї площі краплі.

У результаті сили зчеплення між краплею води і частинками бруду виявляються значно сильнішими, ніж між тими самими частинками та поверхнею листка. Тому, скочуючись, крапля вбирає забруднення з поверхні листка, що й забезпечує ефект самоочищення (рис. 2. г.).

Явище самоочищення, детально досліджене вченими, спостерігається не лише у лотоса, а й у інших рослин (листя кактуса, капусти, очерету, водозбору, тюльпана), а також у комах (наприклад, крила бабок і метеликів). Вони наділені природою властивістю захисту від різних забруднень, більшою мірою неорганічного (пил, сажа), а також біологічного походження (спори грибків, мікробів, водорості і т.д.).

Саме тому останнім часом проводяться інтенсивні дослідження з розробки та виробництва самоочищувальних або стійких до забруднення виробів і покриттів. Найширше застосування технології на основі «ефекту лотосу» отримали в автомобільній промисловості при нанесенні лакофарбових покриттів; спеціальної обробки скла автомобіля; захисному водовідштовхувальному та антибактеріальному просоченню внутрішнього покриття салону й тентів, а також модифікуванні гумотехнічних виробів.

Іншим яскравим прикладом запозичення ідей для створення наноматеріалів у природи є гекон – справжній чемпіон серед альпіністів тваринного світу. Гекон піднімається навіть по

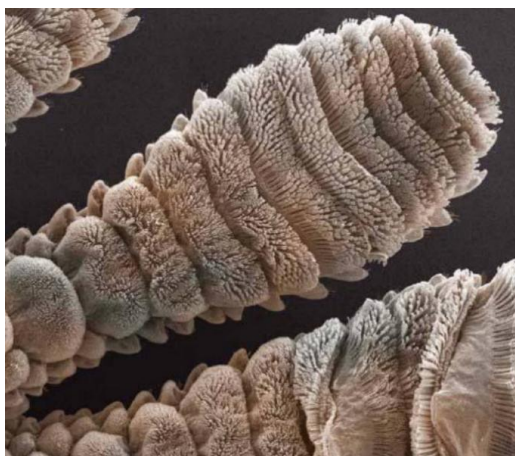
вертикальному склу. Провідна роль у цьому процесі належить силам Ван-дер-Ваальса, які діють між лапами ящірки і контактною поверхнею. Лапи гекона покриті безліччю мікроскопічних ворсинок, які зчеплюються з поверхнею. Ворсинки організовані в кріхитну ієрархічну структуру, що складається зі стеблевидних щітинок, кожна з яких має довжину 100 мікрометрів і радіус 2 мкм. Від кожної щітинки у шкірі гекона відходять сотні відростків. Товщина їх не перевищує 200 нм. У підсумку кінцівки гекона можуть витримувати тиск 10-20 тисяч Паскаль. Як з'ясували дослідники, ящірка масою в 50 грамів здатна утримувати на своїх кінцівках масу до 2 кілограмів. Тобто, тварина здатна триматися навіть на одному пальці, який дотикається до поверхні.



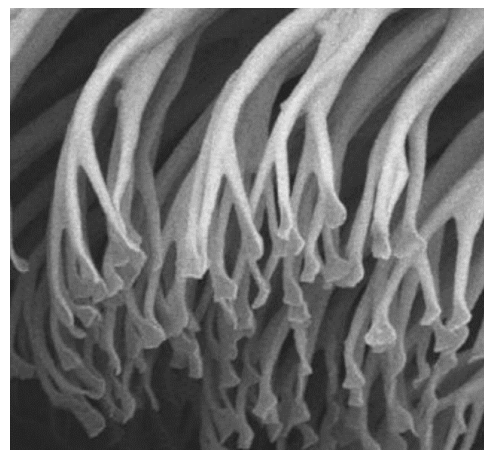
а) макро-



б) мезо-



в) мікро-



г) нано-

Рис. 3. Поверхня лап гекона у різних масштабах

Саме структура шкіри на лапах гекона надихнула інженерів на створення штучного матеріалу, що повторює її властивості. Дослідниками лабораторії Дрейпера в Кембриджі (США) для Агентства передових оборонних дослідницьких проєктів був створений матеріал GeckSkin (рис. 4). Це спеціальна тканина, якою покриваються рукавички. Матеріал, просочений клейким еластомером, повторює мікроструктуру шкіри тварини та дає змогу людині чіплятися за поверхню, так само, як це робить гекон. У лабораторії Z-Man вже продемонстрували, як науковий співробітник зі спорядженням масою 218 кілограмів піднімався по скляній стіні (рис. 5).

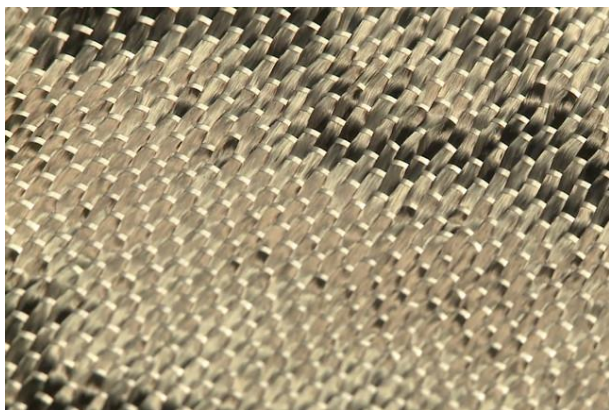


Рис. 4. Матеріал GeckSkin



*Рис. 5. Науковий експеримент
«Людина-гекон»*

Історія розвитку нанотехнологій

Те, що сьогодні називають нанооб'єктами, нанотехнологіями людина давно використовувала у своєму житті. Один з найбільш яскравих прикладів – це різнокольорове скло. Наприклад, у Британському музеї експонується кубок Лікурга (рис. 6.). Це давньоримська посуда зі скла з фігурним візерунком, що датується IV століттям. Кубок здатний змінювати колір у залежності від освітлення: при зовнішньому освітленні посуда має зелений колір, але якщо освітлювати його зсередини – то він пурпурно-червоний. Як показали недавні дослідження із застосуванням методу електронної мікроскопії, цей незвичайний ефект обумовлений наявністю у склі нанорозмірних частинок золота і срібла. Тому нині

можна сміливо стверджувати, що кубок Лікурга зроблений з нанокompозитного матеріалу.

Як з'ясувалося, в середні віки металевий нанопил часто додавали у скло для виготовлення вітражів. Варіації забарвлення скла залежать від природи використовуваного металу та розміру його частинок.



Рис. 6. Давньоримський Кубок Лікурга, що змінює колір залежно від освітлення

Вважається, що початок нанотехнологічної ери поклав у 1959 році Ричард Фейнман лекцією «Там внизу – незліченно багато місця». Основний постулат цієї лекції полягав у тому, що з точки зору фундаментальних законів фізики автор не бачить жодних перешкод для роботи на молекулярному та атомному рівні, маніпулюванні окремими атомами або молекулами. Фейнман говорив, що за допомогою певних пристроїв можна зробити ще менші за розміром пристрої, які в свою чергу здатні зробити ще менші пристрої, і так далі аж до атомного рівня, тобто за наявності відповідних технологій можна маніпулювати окремими атомами.

Хто ж першим використав термін «нано-» у його сучасному розумінні?

У 1974 році японський фізик Норіо Танігучи ввів термін «нанотехніка», запропонувавши описувати механізми розміром менші одного мікрона.

У 1981 році американський вчений Герберт Глейтер вперше використав визначення «нанокристалічний». Він сформулював концепцію створення наноматеріалів і розвинув її в серії робіт 1981-1986 роках, ввів терміни «нанокристалічні», «наноstrukturні», «нанофазні» та «нанокомпозитні» матеріали. Головний акцент у цих роботах був зроблений на особливостях поверхонь наноматеріалів як основного фактору зміни властивостей твердих тіл.

У тому ж 1981 році німецькими фізиками Гердом Біннігом і Генріхом Рорером, був створений скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) – інструмент, дозволяє вченим не тільки отримувати зображення окремих атомів, а й маніпулювати ними. Тобто була створена технологія, про яку говорив у своїй лекції Р. Фейнман. Саме цю подію можна вважати початком ери нанотехнологій. Самим вченим у 1986 р була присуджена Нобелівська премія.

У 1985 році група американських дослідників – Роберт Керл, Гарольд Крото та Річард Смоллі відкрили новий клас з'єднань – фулерени – третю елементарну форму вуглецю (поряд з графітом і алмазом). Пізніше, у 1996 році, вони стали лауреатами Нобелівської премії з хімії «за відкриття фулеренів». Після смерті Р. Смоллі Сенат США прийняв резолюцію, в якій науковець був названий «батьком нанотехнологій».

1988 рік. Незалежно один від одного француз Альбер Фер з паризького університету «Парі-Сюд» і німець Петер Грюнберг з Інституту фізики твердого тіла в Юліхе відкрили ефект гігантського магнітоопору (ГМО). Це відкриття в повідомленні Нобелівського комітету віднесено до сфери нанотехнології. А. Фер та П. Грюнберг стали лауреатами Нобелівської премії з фізики за 2007 рік.

Відкриття ГМО послужило основою для розвитку спінтроники. Так, з 1997 року компанія IBM в промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади – голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО, розмірами 10-100 нм. Крім того, ефект

ГМО знайшов практичне застосування при розробці комп'ютерних жорстких дисків, що дозволило в останні роки значно зменшити їх розміри і збільшити ємність. Перші системи зчитування інформації на основі ефекту гігантського магнітоопору були створені в 1997 році і швидко стали промисловим стандартом.

У 1989 році Дональд Ейглер, співробітник компанії IBM, виклав назву своєї фірми атомами ксенону.

1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Іджимою.

У 1998 році було вперше створено транзистор на основі нанотрубок Сізом Деккером (голландський фізик). А в 2004 році він з'єднав вуглецеву нанотрубку із ДНК, уперше отримавши єдиний наномеханізм, відкривши дорогу розвитку біонанотехнологіям.

Міжнародне визнання нанотехнологій як перспективного напрямку досліджень фактично відбулося у 2000 році, коли президент США Б. Клінтон підписав «Національну нанотехнологічну ініціативу». У ній було наведено таке визначення: до нанотехнологій належать заснування технологій та дослідження на атомному, молекулярному і макромолекулярному рівнях в межах приблизно від 1 до 100 нм для розуміння фундаментальних основ явищ і властивостей матеріалів на рівні нанорозмірів, а також створення і використання структур, обладнання та систем, що мають нові властивості й функції, обумовлені їхніми розмірами.

У даний час багато наукових установ в усьому світі займаються аналізом проблеми підготовки кадрів в області нанотехнологій. У цій області на ринку освіти домінують США, Японія, Велика Британія, Німеччина, Франція і Данія. Наприклад, в США, де роботи у сфері нанотехнологій оголошені найвищим пріоритетом, створені 11 навчальних наноцентрів, охоплених єдиною мережею обміну інформацією з підключенням до неї університетів. До системи наноосвіти залучено близько 500 університетів, приватних інститутів і лабораторій. У країнах ЄС створені понад 16 центрів, які крім науково-дослідних робіт, займаються освітою в області нанотехнологій. Крім того, існує безліч курсів підготовки магістрів,

курсів аспірантського профілю та «молодших» курсів в галузі наноматеріалів і нанотехнологій.

Необхідно відзначити, що традиції дослідження нанооб'єктів у Сумському державному педагогічному університеті імені А. С. Макаренка беруть свій початок з 1980 року. Саме з того часу на колишній кафедрі фізики, а нині фізики та методики навчання фізики, діє лабораторія фізики тонких плівок. З початку заснування у лабораторії досліджувалася структура та електрофізичні властивості тонких металевих плівок, одержаних в умовах високого та надвисокого вакууму. Розроблялося й створювалося унікальне вакуумне обладнання (рис. 7) для виготовлення плівок: низьковакуумні та надвисоковакуумні насоси з безмасляним відкачуванням, спеціалізовані вакуумні камери та вакуумні установки для одержання плівок, електронні гармати для розпилення тугоплавких металів тощо.



а) надвисоковакуумна установка для одержання наноплівки



б) безмасляні вакуумні насоси попереднього відкачування



в) орбітронний надвисоковакуумний насос

Рис. 7. Вакуумне обладнання для виготовлення наноплівки

Наприклад, у всіх сучасних вітчизняних ізотопних мас-спектрометрах використовується безмасляна вакуумна система попереднього відкачування, розроблена у лабораторії фізики тонких плівок.



Рис. 8. Мас-спектрометр MI 1201 АГМ 01М (ВАТ «Selmi» 2010 р.) з безмасляною вакуумною системою попереднього відкачування

Зараз у лабораторії фізики тонких плівок продовжуються дослідження структури та електрофізичних властивостей тонких нанокристалічних плівкових зразків.

Інший напрям досліджень у сфері нанотехнологій, а саме, створення та дослідження фізичних властивостей полімерних композиційних матеріалів з наперед заданими властивостями, реалізується у лабораторії композиційних матеріалів на кафедрі фізики та методики навчання фізики. За роки існування лабораторії у ній здійснено близько 30 винаходів та корисних моделей, що підкріплено авторськими свідоцтвами та патентами.

Окрім проведення наукових досліджень аспірантами та викладачами, матеріальна база лабораторій використовується у підготовці майбутній вчителів: під час проведення спеціального фізичного практикуму для магістрантів, а також при виконанні кваліфікаційних робіт.

Для супроводу викладання основ нанотехнологій у загальноосвітніх навчальних закладах регіону та ВНЗ I-II рівня акредитації на кафедрі фізики та методики навчання фізики створено Навчально-науковий центр нанотехнологій.

Поняття про нанооб'єкт та наноматеріал.

Класифікація нанооб'єктів

Ключовим поняттям нанотехнології є *нанооб'єкт*.

Говорячи про наномасштаб, спробуємо з'ясувати, який фізичний зміст поняття «нанооб'єкт» і чому його варто виділяти окремою дефініцією.

Проведемо уявний експеримент. Виберемо тривимірний, об'ємний, зразок якого-небудь матеріалу, найкраще – однорідний кристал. Нехай це буде куб з довжиною ребра в 1 см. Цей зразок має певні фізичні властивості, що не залежать від його розмірів. Поблизу зовнішньої поверхні нашого зразка властивості можуть відрізнятися від відповідних властивостей в об'ємі, однак частка поверхневих атомів мала, і тому внеском поверхневої зміни властивостей можна знехтувати. Тепер розділимо куб навпіл – два його виміри залишаться незмінними, а один, нехай це буде висота d , зменшиться в 2 рази. Чи зміняться властивості зразка? Ні не зміняться. Повторимо цей експеримент ще раз. Ми отримаємо аналогічний результат. Неодноразово повторюючи експеримент, ми нарешті отримаємо деякий критичний розмір d^* , нижче якого спостережувана властивість почне залежати від розміру d . Чому так відбувається? При $d \leq d^*$ доля вкладу поверхневих атомів у властивості об'єкту стає істотною та продовжуватиме зростати з подальшим зменшенням d .

У фізиці говорять, що при $d \leq d^*$ у зразку спостерігається квантово-розмірний ефект в одному вимірі. А сам зразок називається *квантовою площиною*, або квантової ямою.

Якщо в деякому зразку $d \leq d^*$ у двох вимірах, то його називають *одновимірним квантовим об'єктом*, *квантовою ниткою*, або квантовим проводом. У нуль-мірних об'єктів, або *квантових точок*, $d \leq d^*$ у всіх трьох вимірах.

Природно, що критичний розмір d^* не є постійною величиною для різних матеріалів і навіть для одного матеріалу може істотно відрізнятися в залежності від того, яку з властивостей досліджують в експерименті, або, кажучи іншими словами, яка з критичних

розмірних характеристик фізичних явищ визначає дану властивість (вільний пробіг електронів фононів, довжина хвилі де Бройля, довжина дифузії, глибина проникнення зовнішнього електромагнітного поля або акустичних хвиль та ін.).

Однак виявляється, що при всьому різноманітті явищ, що відбуваються в органічних і неорганічних матеріалах в живій і неживій природі, величина d^* знаходиться приблизно в інтервалі 1-100 нм. Таким чином, «нанооб'єкт» – це об'єкт, у якого $d \leq d^*$ щонайменше в одному вимірі. А значить, класифікувати їх найлогічніше за ступенем зниження розмірності: 2D – квантові площині, 1D – квантові нитки, 0D – квантові точки.

У стандарті представлено два основних наноб'єкти – наночастинка і нанопластинка, а також наноб'єкти – нанодріт, нанотрубка, нанострижень, які об'єднуються загальним терміном «нановолокно».

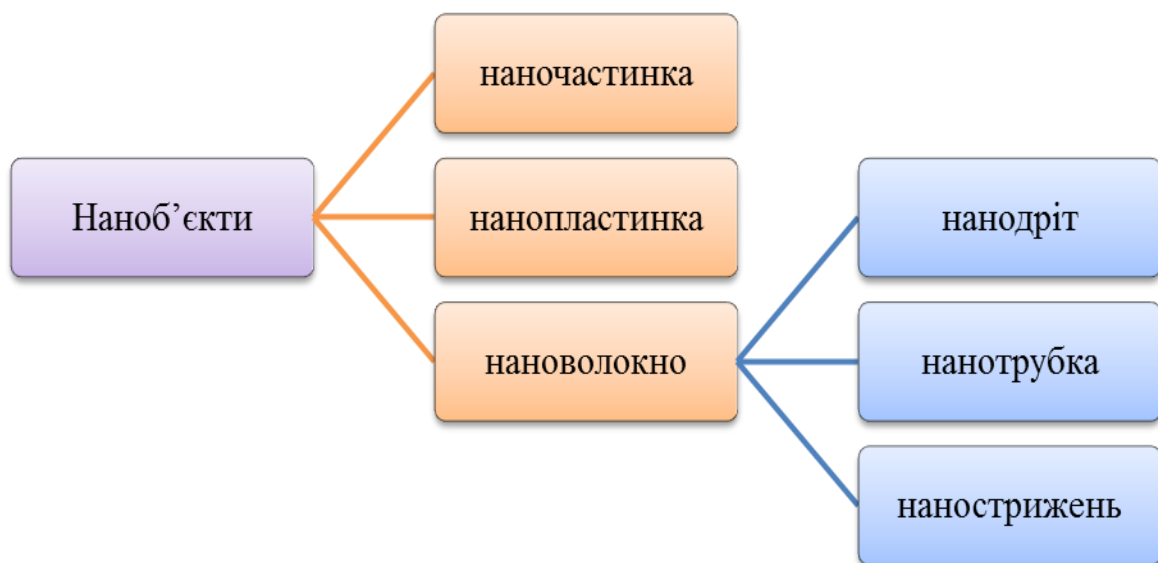


Рис. 9. Типи наноб'єктів

Наночастинка – наноб'єкт з усіма трьома зовнішніми розмірами у наношкалі.

Нанопластинка – наноб'єкт з одним зовнішнім розміром у наношкалі і двома іншими значно більшими зовнішніми розмірами.

Нановолокно – нанооб’єкт з двома найменшими зовнішніми розмірами у наншкалі і третім значно більшим розміром.

Нанодріт – електропровідне або напівпровідне нановолокно.

Нанотрубка – порожнисте нановолокно.

Нанострижень – суцільне нановолокно.

Важлива роль у науці належить *вуглецевим нанооб’єктам* – фулеренам та вуглецевим нанотрубкам. Завдяки унікальним електронним, електромагнітним, тепловим, оптичним та механічним властивостям вони вважаються перспективними матеріалами для багатьох галузей промисловості.

Наступними важливими поняттями нанонауки є *наноматеріал* – матеріал принаймні з одним зовнішнім розміром, у наношкалі, або з внутрішньою або поверхневою нанорозмірною структурою та *наноструктурний матеріал* – матеріал, який має внутрішню або поверхневу наноструктуру.

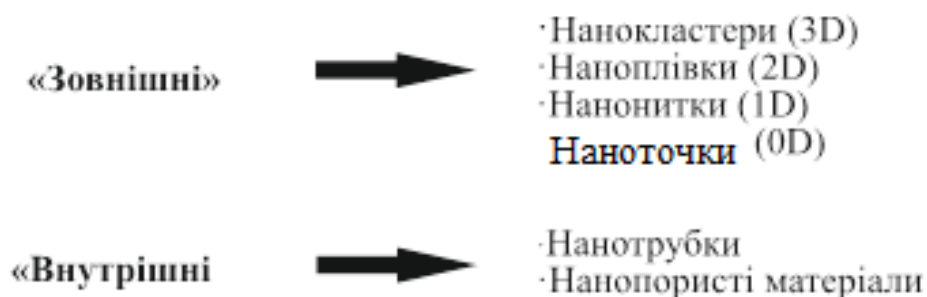
Особливістю наноматеріалів є притаманні їм властивості або функції, що відрізняються від тих, які пов’язані з окремими атомами, молекулами або сипучими матеріалами. Виділяють п’ять категорій наноструктурних матеріалів: наноструктурний порошок, нанокомпозит; тверда нанопіна; нанопористий матеріал; рідка нанодисперсія.

КЛАСИФІКАЦІЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

В природі і в технології нанооб’єкти, як правило, це багатокомпонентні системи, і в даному випадку доводиться мати справу з великим розмаїттям термінів: «нанокристал», «нанофаза», «наносистема», «наноструктура», «нанокомпозити» і т. д. Виникає логічне запитання: як не заплутатися в такій різноманітності термінів? Для цього існує багато різних методів класифікації нанооб’єктів і наноматеріалів.

Існує багато різних способів класифікації нанооб’єктів. Згідно найпростішої з них всі нанооб’єкти поділяють на два великі класи – суцільні («зовнішні») і пористі («внутрішні»)

Нанорозмірні об'єкти



Суцільні об'єкти класифікують за розмірністю: 1) об'ємні тривимірні (3D) структури, їх називають нанокластерами (cluster – скупчення, гроно); 2) плоскі двовимірні (2D) об'єкти – наноплівки; 3) лінійні одновимірні (1D) структури – нанонитки, або нанопроволоки (nanowires); 4) нульвимірні (0D) об'єкти – наноточки, або квантові точки. До пористих структур відносять нанотрубки і нанопористі матеріали, наприклад аморфні силікати.

Зрозуміло, ця класифікація, як і будь-яка інша, не є вичерпною. Вона не охоплює досить важливий клас наночастинок – молекулярні агрегати, отримані методами супрамолекулярної хімії.

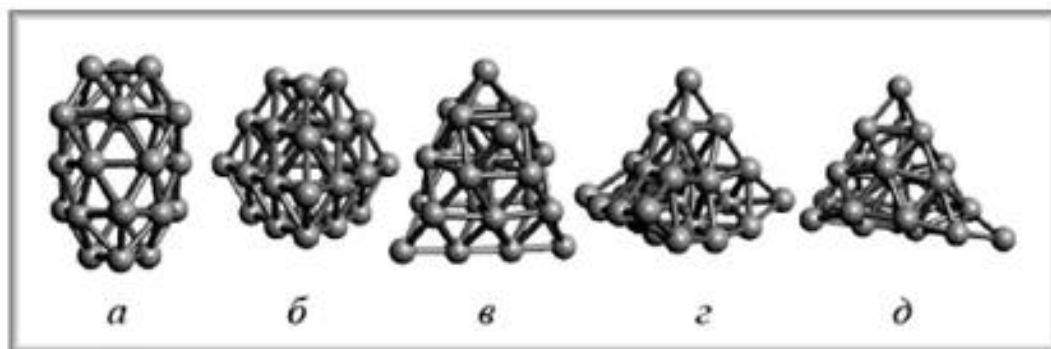
Одні з найбільш активно досліджуваних структур – нанокластери – складаються з атомів металів або відносно простих молекул. Оскільки властивості кластерів дуже сильно залежать від їх розмірів (розмірний ефект), для них розроблена своя класифікація – за розмірами (таблиця 1).

Виявилося, що форма нанокластерів істотно залежить від їх розмірів, особливо при невеликому числі атомів. Результати експериментальних досліджень в поєднанні з теоретичними розрахунками показали, що нанокластери золота, що містять 13 і 14 атомів, мають плоску будову, у випадку 16 атомів – тривимірну структуру, а у випадку 20 – утворюють гранецентровану кубічну комірку, що нагадує структуру звичайного золота. Здавалося б, при подальшому збільшенні числа атомів ця структура повинна зберігатися. Однак це не так. Частинка, що складається з 24 атомів золота, в газовій фазі має незвичайну витягнуту форму (рис. 10, д).

Класифікація нанокластерів металів за розмірами

Число атомів в нанокластері	Діаметр, нм	Доля атомів на поверхні, %	Число внутрішніх шарів	Тип кластера
1	0,24 – 0,34	100	0	–
2	0,45 – 0,60	100	0	–
3 – 12	0,55 – 0,80	100	0	Малий
13 – 100	0,8 – 2,0	92 – 63	1 – 3	Середній
$10^2 – 10^4$	2 – 10	63 – 15	4 – 18	Великий
$10^4 – 10^5$	10 – 30	15 – 2	> 18	Гігантський
> 10^6	> 30	< 2	много	Колоїдна частинка

Використовуючи хімічні методи, до кластерів вдається прикріплювати з поверхні інші молекули, які здатні їх організовувати в більш складні структури. Було виявлено, що наночастинки золота, з'єднані з фрагментами молекул полістиролу $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$ або поліетиленоксиду $(-CH_2CH_2O-)_n$, при попаданні в воду об'єднуються своїми полістирольними фрагментами в циліндричні агрегати, що нагадують колоїдні частинки – міцели, причому деякі з них досягають в довжину 1000 нм. Вчені припускають, що такі об'єкти можна буде використовувати в якості ліків проти раку і каталізаторів.

Рис. 10. Можливі структури нанокластера Au_{24}

Найбільш стійка з них – структура а

У якості речовин, які переводять наночастинки золота в розчин, використовують і природні полімери – желатин або агар-агар. Обробляючи їх золотохлороводновою кислотою або її сіллю, а потім відновником, отримують нанопорошки, що розчиняються у воді, з утворенням яскраво-червоних розчинів, що містять колоїдні частинки золота.

Цікаво, що нанокластери присутні навіть у звичайній воді. Вони являють собою агломерати з окремих молекул води, з'єднаних один з одним водневими зв'язками. Підраховано, що в насиченій водяній парі при кімнатній температурі і атмосферному тиску на 10 мільйонів одиночних молекул води доводиться 10 000 димерів $(\text{H}_2\text{O})_2$, 10 циклічних тримерів $(\text{H}_2\text{O})_3$ і один тетрамер $(\text{H}_2\text{O})_4$. У рідкій воді виявлено і частки набагато більшої молекулярної маси, що утворені з кількох десятків і навіть сотень молекул води. Деякі з них існують в декількох ізомерних модифікаціях, що розрізняються формою і порядком з'єднання окремих молекул. Особливо багато кластерів міститься у воді при низькій температурі, поблизу точки плавлення. Така вода характеризується особливими властивостями – вона має велику щільність в порівнянні з льодом і краще засвоюється рослинами. Це ще один приклад того, що властивості речовини визначаються не тільки його якісним або кількісним складом, тобто хімічною формулою, але і його будовою, в тому числі і на нанорівні.

Серед інших нанооб'єктів найбільш повно вивчені нанотрубки. Так називають протяжні циліндричні структури, що мають розміри кількох нанометрів. Вперше вуглецеві нанотрубки були відкриті в 1951 р радянськими фізиками Л. В. Радушкевичем і В. М. Лукьяновичем, проте їх публікація, що з'явилася через рік у вітчизняному науковому журналі, пройшла непоміченою. Знову інтерес до них виник після робіт зарубіжних дослідників у 1990-і рр. Вуглецеві нанотрубки в сто разів міцніше сталі, вони добре проводять тепло і електричний струм.

Нещодавно вченим вдалося синтезувати нанотрубки нітриду бору, а також деяких металів, наприклад золота (рис. 11). За міцністю вони істотно поступаються вуглецевим, але, завдяки набагато

більшому діаметру, здатні включати в себе навіть порівняно великі молекули. Для отримання нанотрубок золота нагрівання не потрібно – всі операції проводять при кімнатній температурі. Через колонку, заповнену пористим оксидом алюмінію, пропускають колоїдний розчин золота з розміром частинок 14 нм. При цьому кластери золота застряють в порах, що є в структурі оксиду алюмінію, об'єднуючись один з одним в нанотрубки. Щоб звільнити нанотрубки, які утворилися, від оксиду алюмінію, порошок обробляють кислотою, внаслідок чого оксид алюмінію розчиняється, а на дні посудини осідають нанотрубки золота, на мікрофотографії вони нагадують водорості.

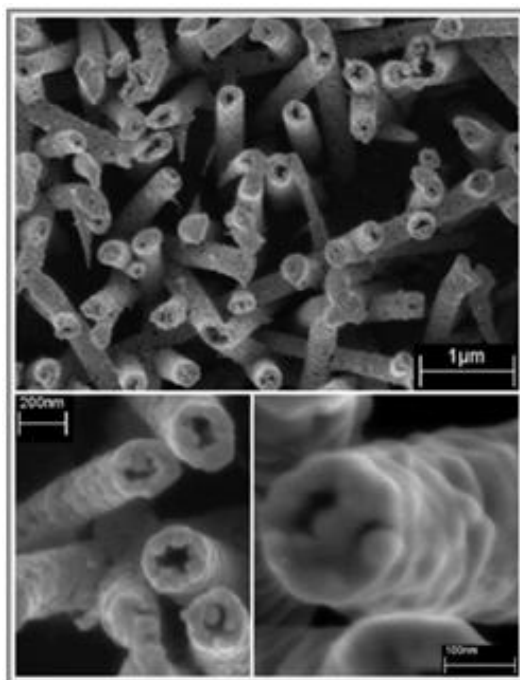


Рис. 11. Мікрофотографії золотих нанотрубок

Прикладом одновимірних нанооб'єктів є нанонитки, або нанопроволоки – так називають протяжні наноструктури з діаметром менше 10 нм. При такому порядку величин об'єкт починає проявляти особливі, квантові властивості. Порівняємо нанопроволоку з міді довжиною 10 см і діаметром 3,6 нм з таким же дротом, але діаметром 0,5 мм. Розміри звичайної дроту в багато разів більше відстаней між атомами, тому електрони вільно переміщуються в усіх напрямках. У нанопроволоці електрони здатні вільно рухатися лише в одному

напрямку – вздовж дроту, але не поперек, тому що її діаметр всього лише в кілька разів перевищує відстань між атомами. Фізики кажуть, що в нанопроволоці електрони в поперечних напрямках локалізовані, а в поздовжньому – делокалізовані

Відомі нанопроволоки металів (нікелю, золота, міді) і напівпровідників (кремнію), діелектриків (оксиду кремнію). При повільній взаємодії парів кремнію з киснем в особливих умовах вдається отримати нанопроволоки оксиду кремнію, на яких як на гілочках висять утворення у форму кулі з кремнезему, що нагадують ягоди вишні. Розмір такої «ягоди» становить всього 20 мікрон (мкм). Дещо осібно стоять молекулярні нанопроволоки, прикладом яких є молекула ДНК – зберігач спадкової інформації. Невелика кількість неорганічних молекулярних нанопроволок є сульфідами або селенідами молібдену. Фрагмент структури одного з цих з'єднань наведено на рис. 12. Завдяки наявності d-електронів в атомах молібдену і перекривання частково заповнених d-орбіталей ця речовина проводить електричний струм.

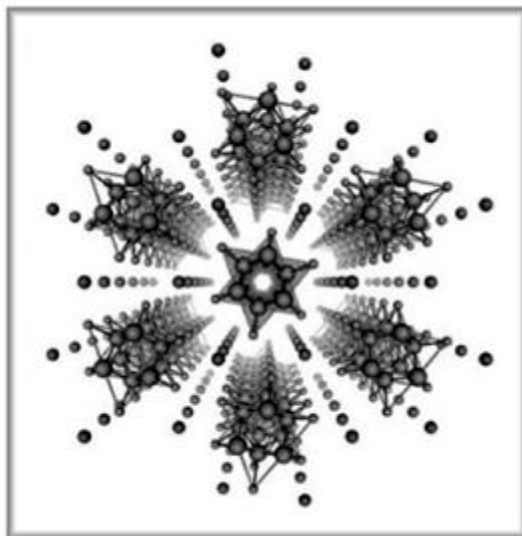


Рис. 12. Структура нанопроволоки селеніду молібдену, що складається з семи слабо взаємодіючих молекулярних кіл

Дослідження нанопроволок поки ведуться на лабораторному рівні. Однак вже зараз ясно, що вони будуть затребувані при створенні комп'ютерів нових поколінь. Напівпровідникові нанопроволоки подібно до звичайних напівпровідників можна отримати аба р- або n-типу. Вже зараз на основі нанодротів створені

p-n-переходи з надзвичайно малим розміром. Так поступово створюються основи для розвитку наноелектроніки.

Висока міцність нановолокон уможливорює армування ними різних матеріалів, в тому числі полімерів, з метою збільшення їх жорсткості. А заміна традиційного вугільного анода в літій-іонних батареях сталевим анодом, покритим нанонитками кремнію, дозволила на порядок збільшити ємність цього джерела струму.

Прикладом двовимірних нанооб'єктів є наноплівки. Завдяки дуже малій товщині (всього в одну або дві молекули) вони пропускають світло і непомітні для ока. Полімерні нанопокриття із полістиролу та інших полімерів надійно захищають багато предметів, що використовуються в побуті, – екрани комп'ютерів, віконця стільникових телефонів, лінзи окулярів.

Поодинокі нанокристали напівпровідників (наприклад, сульфід цинку ZnS або селенід кадмію CdSe) розміром до 10-50 нм називають квантовими точками. Їх вважають нульвимірними нанооб'єктами. Такі нанооб'єкти містять від ста до ста тисяч атомів. При опроміненні квантового напівпровідника виникає пара «електрон-дірка» (екситон), рух якої в квантовій точці є обмеженим в усіх напрямках. Завдяки цьому енергетичні рівні екситона дискретні. Переходячи із збудженого стану в основний, квантова точка випромінює світло, причому довжина хвилі залежить від розміру точки. Цю здатність використовують для розробки лазерів і дисплеїв нового покоління. Квантові точки можна використовувати і в якості біологічних міток (маркерів), поєднуючи їх з певними білками. Кадмій досить токсичний, тому при виробництві квантових точок на основі селеніду кадмію їх покривають захисною оболонкою сульфід цинку. А для отримання водорозчинних квантових точок, що є необхідним для біологічних домішок, цинк з'єднують з органічними лігандами невеликого розміру.

Перелічені вище нанооб'єкти можуть утворювати наносистему.

Наносистема – це набір n-вимірних наноматеріалів – нульвимірних (0D) наночастинок (квантових точок), одновимірних (1D) волокон або нанодротин, двовимірних (2D) наноплівок,

просторових (3D) нанокристалітів чи агрегатів, протяжність яких хоча б в одному вимірі знаходиться в межах 0,1 – 100 нм.

Є два підходи до отримання наночастинок з окремих атомів:

перший: «знизу вгору» за розміром (англ.: «bottom up», т. т. маніпуляція окремих атомів або використання їх природного прагнення групуватися в кластерах, що є важливим при створенні наноматеріалів); такий метод характерний для хімічних методів синтезу наночастинок;

другий: «згори вниз» за розміром (англ.: «top down», в основному це застосування і вдосконалення методів, розроблених у виробництві субмікронних електронних елементів і систем), в основі якого є дроблення частинок; такий метод характерний для отримання наночастинок фізичними методами.

НАНОМАТЕРІАЛИ ТА НАНОПРИСТРОЇ

«Якщо вже сталевий кубик чи кристалик солі, складений з однакових атомів, може мати цікаві властивості; якщо вода – звичайні краплі, що зовсім не відрізняються одна від одної і покривають миля за милю поверхню Землі, – здатна породжувати хвилі та піну, грім стихії і дивні візерунки на камінні узбережжя; якщо все це, все багатство життя води – лише властивість згустків атомів, то скільки ж ще приховано в них можливостей?! «

Р. П. Фейнман

ФУЛЕРЕНИ

Вуглецеві каркасні структури – це великі (а іноді і гігантські!) молекули, що складаються виключно з атомів вуглецю. Можна навіть говорити, що вуглецеві структури – це нова алотропна форма

вуглецю. Головна особливість цих молекул у тому, що вони мають каркасну форму, порожню усередині «оболонки». Найвідомішою з таких структур є фулерен C_{60} . Він був відкритий у 1985 році. У кінці 80-х та на початку 90-х років була розроблена методика отримання фулеренів у макроскопічних кількостях та досліджені їх властивості. Також були відкриті інші, як більш легкі, так і важчі фулерени з C_{20} і до C_{70} , C_{82} , C_{96} , і вищі.

До недавнього часу було відомо, що вуглець утворює три алотропні форми: алмаз, графіт і карбон. Алотропія (від грецького *Allos* – інший, *tropos* – поворот, властивість) – існування одного і того ж елемента у вигляді різних за властивостями і будовою структур. У даний час відома четверта алотропна форма вуглецю, так званий фулерен – багатоатомна молекула вуглецю C_{60} (рис. 13).

Походження терміну «фулерени» пов'язано з ім'ям американського архітектора – Річарда Букмінстера Фуллера (R. Buckminster Fuller), що конструював півсферичні архітектурні конструкції, що складаються з шестикутників та п'ятикутників. Молекули C_{60} названі на його честь – «бакмінстер-фулеренами». Структури C_{60} іноді називають «баккі-болс» (Bucky Balls).

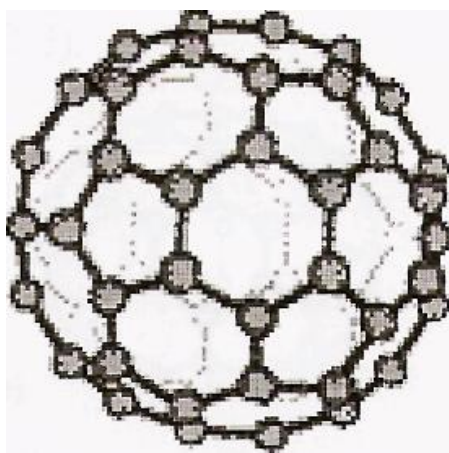


Рис. 13. Молекула фулерена C_{60}

У середині 60-х років Девід Джонс конструював замкнуті сфероїдальні решітки зі своєрідним чином згорнутих графітних шарів. Було показано, що дефект, упроваджений у гексагональну

решітку звичайного графіту приводить до утворення складної викривленої поверхні, яка може бути п'ятикутником.

На початку 70-х років фізхімік-органік Е.Осава припустив існування пустої, високо симетричної молекули C_{60} із структурою у вигляді зрізаного ікосаедра, схожого на футбольний м'яч. Трохи пізніше (1973 р.) російські вчені Д.А. Бочвар і Е.Г. Гальперін зробили перші теоретичні квантово-хімічні розрахунки такої молекули і довели її стабільність.

У 1985 році колективу вчених: Гарольд Крото (Англія, Сассекський університет), О'Брайен, Р.Ф.Керл і Річард Смоллі (США, Університет Райса) вдалося знайти молекулу фулерена при дослідженні мас-спектрів пари графіту після лазерного опромінювання твердого зразка і виявити вершини, які відповідали 720 і 840 атомним одиницям маси. Вони припустили, що дані вершини відповідають молекулам C_{60} і C_{70} і висунули гіпотезу, що молекула C_{60} має форму зрізаного ікосаедра симетрії I_h , а C_{70} – більш витягнуту еліпсоїдальну форму симетрії D_{5h} .

Відкриття фулеренів має свою передісторію: можливість їх існування була передбачена ще у 1971 році у Японії і теоретично обґрунтована у 1973 році у Росії.

У 1990 році В. Кречмером і Д. Хафманом був запропонований в інституті ядерної фізики у м. Гейдельберг (Німеччина) перший спосіб отримання і виділення твердого кристалічного фулерена.

У 1992 році у природному вуглецевому мінералі – шунгіті (свою назву цей мінерал отримав від назви селища Шуньга в Карелії) були знайдені природні фулерени. Проте надалі ця інформація не підтвердилася і єдиним способом отримання фулеренів є штучний синтез.

Протягом декількох років ці з'єднання інтенсивно вивчали у лабораторіях різних країн, намагаючись встановити умови їх утворення, структуру, властивості і можливі сфери застосування. Було встановлено, що фулерени у значній кількості містяться у сажі, яка утворюється у дуговому розряді на графітових електродах.

У 1997 році Р.Е.Смоллі, Р.Ф.Керл, Гарольд Крото отримали Нобелівську премію з хімії за вивчення молекул C_{60} .

На противагу алмазу, графіту і карбону, фулерен є новою по суті формою вуглецю. Молекула C_{60} (рис. 5.) містить фрагменти з п'ятикратною симетрією (пентагони), які заборонені природою для неорганічних з'єднань. Тому слід визнати, що молекула фулерена є органічною молекулою, а кристал, утворений такими молекулами (**фулерит**) – це молекулярний кристал, що є зв'язуючою ланкою між органічною і неорганічною речовиною.

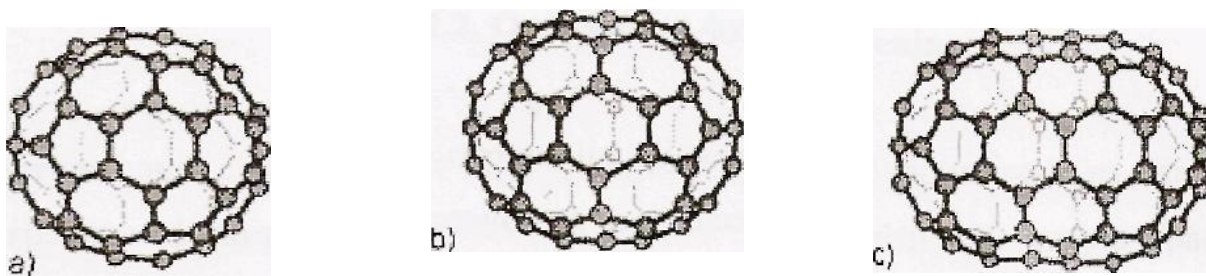
З правильних шестикутників легко викладається плоска поверхня, проте ними не може бути сформована замкнута поверхня. Для цього необхідно частину шестикутних кілець розрізати і з розрізаних частин сформувати п'ятикутники. У фулерені плоска сітка шестикутників (графітна сітка) згорнута і зшита у замкнуту сферу. При цьому частина шестикутників перетвориться в п'ятикутники. Утворюється структура – зрізаний ікосаедр, який має 10 осей симетрії третього порядку, 6 осей симетрії п'ятого порядку. Кожна вершина цієї фігури має трьох найближчих сусідів. Кожний шестикутник граничить із трьома шестикутниками і трьома п'ятикутниками, а кожен п'ятикутник граничить тільки з шестикутниками. Кожен атом вуглецю у молекулі C_{60} знаходиться у вершинах двох шестикутників і одного п'ятикутника і принципово не відрізняється від інших атомів вуглецю. Атоми вуглецю зв'язані між собою сильним ковалентним зв'язком. Товщина сферичної оболонки 0,1 нм, радіус молекули C_{60} 0,357 нм. Довжина зв'язку С – С у п'ятикутнику – 0,143 нм, у шестикутнику – 0,139 нм.

Молекули вищих фулеренів C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{84} , C_{164} , C_{192} , C_{216} також мають форму замкнутої поверхні (рис. 14.).

Фулерени з $n < 60$ виявилися нестійкими, хоча з чисто топологічних міркувань якнайменшим можливим фулереном є правильний додекаедр C_{20} .

Кристалічний фулерен, який був названий фулеритом, має гранецентровану кубічну решітку (ГЦК). Параметр кубічної решітки

$a_0 = 1,42$ нм, відстань між найближчими сусідами – 1 нм. Число найближчих сусідів у ГЦК решітці фулерита – 12.



a) C_{60} ; б) C_{70} ; c) C_{80}

Рис. 14. Деякі представники сімейства фулеренів

Між молекулами C_{60} у кристалі фулерита існує слабкий зв'язок Ван-дер-Ваальса. Методом ядерного магнітного резонансу було доведено, що при кімнатній температурі молекули C_{60} обертаються навколо положення рівноваги із частотою 10^{12} 1/с. Обертання сповільнюється при зниженні температури. При 249 К у фулериті спостерігається фазовий перехід першого роду, при якому ГЦК решітка переходить у просту кубічну. При цьому об'єм фулерита збільшується на 1%. Кристал фулерита має густину $1,7$ г/см³, що значно менше густини графіту ($2,3$ г/см³) і алмаза ($3,5$ г/см³).

Молекула C_{60} зберігає стабільність в інертній атмосфері аргону аж до температур порядку 1700 К. У присутності кисню при 500 К спостерігається значне окислення з утворенням СО і СО₂. При кімнатній температурі окислення відбувається при опромінюванні фотонами з енергією 0,55 еВ, що значно нижче за енергію фотонів видимого світла (1,54 еВ). Тому чистий фулерит необхідно зберігати в темряві. Процес, що продовжується декілька годин, приводить до руйнування ГЦК решітки фулерита і утворення неупорядкованої структури, в якій на початкову молекулу C_{60} припадає 12 атомів кисню. При цьому фулерени повністю втрачають свою форму.

Отримання фулеренів

Найефективніший спосіб отримання фулеренів базується на термічному розкладанні графіту. Використовується як електролітичний нагрів графітного електроду, так і лазерне опромінювання поверхні графіту. На рис. 15 показана схема установки для отримання фулеренів, яку використовував В. Кретчмер. Розпиленість графіту здійснюється при пропусканні через електроди струму з частотою 60 Гц, при струмі від 100 до 200 А, напрузі 10-20 В. Регулюючи натягнення пружини, можна добитися, щоб основна частина потужності, що підводиться, виділялася в дузі, а не у графітному стержні. Камера заповнюється гелієм, тиск $1,3 \cdot 10^4$ Па.

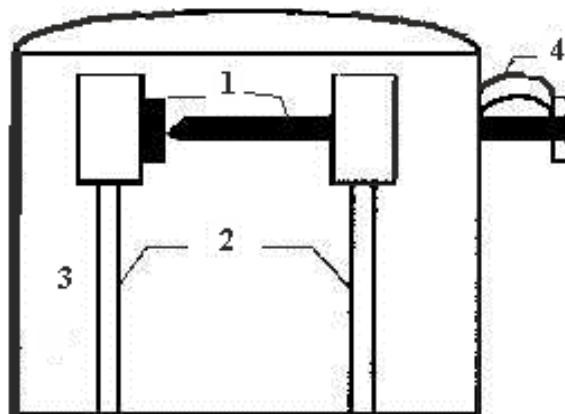


Рис. 15. Схема установки для отримання фулеренів: 1 – графітові електроди; 2 – охолоджувана мідна шина; 3 – мідний кожух; 4 – пружина.

Швидкість випаровування графіту у цій установці може досягати 10 г/В. При цьому поверхня мідного кожуха, охолоджуваного водою, покривається продуктом випаровування графіту, тобто графітною сажею. Якщо одержуваний порошок зіскоблити і витримати протягом декількох годин у киплячому толуолі, то виходить темно-бура рідина. При її випаровуванні з випарника, що обертається, виходить дрібнодисперсний порошок, вага його складає не більше 10% від ваги початкової графітної сажі. У цьому порошку міститься до 10% фулеренів

C₆₀ (90%) і C₇₀ (10%). Описаний дуговий метод отримання фулеренів має назву «фулеренова дуга».

В описаному способі отримання фулеренів гелій грає роль буферного газу. Крім того, атоми гелію переносять енергію, що виділяється при об'єднанні вуглецевих фрагментів. Досвід показує, що оптимальний тиск гелію знаходиться у діапазоні $1,3 \cdot 10^4$ Па. При більш високому тиску агрегація фрагментів вуглецю ускладнена.

Зміна параметрів процесу і конструкції установки веде до зміни ефективності процесу і складу продукту. Якість продукту підтверджується як мас-спектрометричними вимірюваннями, так і іншими методами (ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, ІЧ-спекторскопія та ін.).

Методи очищення та детектування.

Найзручніший і найбільш поширений метод екстракції фулеренів із продуктів термічного розкладання графіту (терміни: фулерено-вмісний конденсат, фулерено-вмісна сажа), а також подальшої сепарації і очищення фулеренів, заснований на використанні розчинників і сорбентів.

Цей метод включає декілька стадій. На першій стадії фулерено-вмісна сажа обробляється за допомогою неполярного розчинника, використовується бензол, толуол та інші речовини. При цьому фулерени, що мають значну розчинність у вказаних розчинниках, відділяються від нерозчинної фракції, вміст якої у фулерен-вмісній сажі складає звичайно 70-80%. Типове значення розчинності фулеренів у розчинах, що використовуються для їх синтезу, складає декілька десятих часток мольного відсотка. Випаровування отриманого таким чином розчину фулеренів призводить до утворення чорного полікристалічного порошку, що є сумішшю фулеренів різного сорту. Типовий мас-спектр подібного продукту показує, що екстракт фулеренів на 80-90% складається з C₆₀ і на 10-15% з C₇₀. Крім того, є невелика кількість (на рівні часток відсотка) вищих фулеренів, виділення яких із екстракту представляє досить складну технічну задачу. Екстракт фулеренів, розчинений в одному з розчинників, пропускається через сорбент (може бути використаний

алюміній, активоване вугілля або оксиди Al_2O_3 , SiO_2) із високими сорбційними характеристиками. Фулерени збираються цим металом, а потім екстрагуються з нього за допомогою чистого розчинника. Ефективність екстракції визначається поєднанням сорбент-фулерен-розчинник і, звичайно, при використанні певного сорбенту і розчинника, помітно залежить від типу фулерена. Тому розчинник, пропущений через сорбент із адсорбованим у ньому фулереном, екстрагує з сорбенту фулерени різного сорту, які можуть бути легко відокремлені один від одного. Подальший розвиток описаної технології отримання, сепарації і очищення фулеренів (заснованої на синтезі з електродуги фулерено-вмісної сажі) і їх подальше розділення за допомогою сорбентів і розчинників, привів до створення установок, що дозволяють синтезувати C_{60} у кількості одного грама в годину.

Властивості фулеренів

Кристалічні фулерени і плівки є напівпровідниками з шириною забороненої зони 1,2-1,9 еВ і володіють фотопровідністю. При опромінюванні видимим світлом електричний опір кристала фулерита зменшується. Фотопровідністю характеризуються не лише чистий фулерит, але і його різні суміші з іншими речовинами. Додавання атомів калію у плівки C_{60} призводить до появи надпровідності при 19 К.

Молекули фулеренів, в яких атоми вуглецю зв'язані між собою як одинарними, так і подвійними зв'язками, є тривимірними аналогами ароматичних структур. Проявляючи високу електронегативність, вони виступають у хімічних реакціях як сильні окислювачі. Приєднуючи до себе радикали різної хімічної природи, фулерени здатні утворювати широкий клас хімічних сполук, що мають різні фізико-хімічні властивості. Так, нещодавно, отримані плівки поліфулерена, в яких молекули C_{60} зв'язані між собою не Ван-дер-Ваальсівською, як в кристалі фулерита, а хімічною взаємодією. Ці плівки, яким притаманні пластичні властивості, є новим типом полімерного матеріалу. Цікаві результати досягнуті у напрямі синтезу

полімерів на основі фулеренів. При цьому фулерен C_{60} служить основою полімерного ланцюга, а зв'язок між молекулами здійснюється за допомогою бензолових кілець.

Приєднання до C_{60} радикалів, що містять метали платинової групи, дозволяє отримати феромагнітні матеріали на основі фулерена. У даний час відомо, що більше третини елементів періодичної таблиці можуть бути поміщені всередину молекули C_{60} . Є повідомлення про упровадження атомів лантану, нікелю, натрію, калію, рубідію, цезію, атомів рідкоземельних елементів, таких як тербій, гадоліній і диспрозій.

Різноманітність фізико-хімічних і структурних властивостей сполук на основі фулеренів дозволяє говорити про хімію фулеренів як про новий перспективний напрям органічної хімії.

Застосування фулеренів

У даний час у науковій літературі обговорюються питання використання фулеренів для створення фотоприймачів і оптичноелектронних пристроїв, каталізаторів зростання алмазних і алмазоподібних плівок, надпровідних матеріалів, а також як фарбник для копіювальних машин. Фулерени застосовуються для синтезу металів і сплавів з новими властивостями.

Фулерени планують використовувати як основу для виробництва акумуляторних батарей. Ці батареї, принцип дії яких заснований на реакції приєднання водню, у багатьох відношеннях аналогічні поширеним нікелевим акумуляторам, проте вони здатні запасати приблизно у п'ять разів більшу питому кількість водню. Крім того, такі батареї характеризуються більш високою ефективністю, малою вагою, а також екологічною і санітарною безпекою у порівнянні з найбільш сучасними відносно цих якостей акумуляторами на основі літію. Такі акумулятори можуть знайти широке застосування для живлення персональних комп'ютерів, мобільних телефонів та слухових апаратів.

Розчини фулеренів у неполярних розчинниках (сірковуглець, толуол, бензол, тетрахлорметан, гексан, пентан) характеризуються нелінійними оптичними властивостями, що виявляється, зокрема, у

різкому зниженні прозорості розчину за певних умов. Це відкриває можливість використання фулеренів як основи оптичних затворів-обмежувачів інтенсивності лазерного випромінювання.

Виникає перспектива використання фулеренів як основи для створення середовища, що запам'ятовує, з надвисокою густиною інформації. Фулерени можуть знайти застосування як присадки для ракетних палив, змащувального матеріалу.

Велика увага приділяється проблемі використання фулеренів у медицині і фармакології. Обговорюється ідея створення протиракових медичних препаратів на основі водорозчинних ендоедральних сполук фулеренів із радіоактивними ізотопами. (Ендоедральні з'єднання – це молекули фулеренів, усередині яких поміщений один або більше атомів деякого елемента). Знайдені умови синтезу противірусних і протиракових препаратів на основі фулеренів. Однією із труднощів при вирішенні цих проблем є створення водорозчинних нетоксичних сполук фулеренів, які могли б вводитися в організм людини і доставлятися по крові до органу, що підлягає терапевтичній дії.

Застосування фулеренів гальмується їх високою вартістю, яка складається з трудомісткості отримання фулеренової суміші та з виділення з неї окремих компонентів.

ФУЛЕРИТИ

Конденсовані системи, які складаються із молекул фулеренів, називаються фулеритами. Найбільш вивчена система такого роду – кристал C_{60} , найменше – система кристалічного C_{70} . Дослідження кристалів вищих фулеренів ускладнюється їх добуванням. Атоми вуглецю у молекулі фулерена пов'язані σ - і π -зв'язками, у той час, коли хімічного зв'язку між окремими молекулами фулеренів у кристалі немає. Тому у конденсованій системі окремі молекули зберігають свою індивідуальність (що важливо при розгляді електронної структури кристалу).

Молекули C_{60} при кімнатних температурах можуть утворювати кристал ґраницентрованої кубічної решітки з постійною 1,415 нм із досить слабкими міжмолекулярними зв'язками. У цьому кристалі є октаедричні та тетраедричні ділянки, в яких можуть знаходитися сторонні атоми. Якщо октаедричні ділянки заповнені іонами лужних металів (K (калій), Rb (рубідій), Cs (цезій)), то при температурах, нижчих кімнатної, структура цих речовин перебудовується і утворюється новий полімерний матеріал C_{60} із постійною решітки 1,411 нм. Якщо заповнити таким чином і тетраедричні ділянки, то утвориться надпровідниковий матеріал C_{60} із критичною температурою 20-40 К. Надпровідникові фулерити досліджують в Інституті ім. Макса Планка у Штутгарті. Існують фулерити і з іншими насадками, які надають матеріалу унікальних властивостей. Наприклад, C_{60} -етилен має феромагнітні властивості. У 1997 році нараховувалося вже більше 900 фулеренових з'єднань.

Детально велися дослідження над кристалічною будовою C_{70} при кімнатних температурах і, як наслідок, було з'ясовано, що кристали даного типу мають об'ємноцентровану (ОЦК) решітку з невеликою сумішшю гексагональної фази.

НАНОТРУБКИ

Вуглецеві нанотрубки – своєрідні циліндричні молекули діаметром приблизно від половини нанометра і завдовжки до декількох мікрометрів. Японським професором Суміо Ліджіма, що працював у компанії NEC, у 1991 році вперше винайшов полімерні системи, що були побічними продуктами синтезу фулерена C_{60} . Одностінна вуглецева нанотрубка, що не містить дефектів, є згорнутою у вигляді циліндра стрічкою з упаковкою атомів по типу графіту (рис. 16).

Щоб представити просторове розташування атомів у нанотрубці, відкладемо на графітному шарі вектор $C = (na_1, ma_2)$, де a_1 і a_2 – базисні вектори, а n і m – цілі числа. Через точки початку і кінця цього вектору проведемо перпендикулярно йому дві прямі – L і L' і виріжемо з шару нескінченну стрічку уздовж цих ліній.

Скрутимо стрічку в циліндр так, щоб прямі L і L' співпали. У циліндра L буде твірною, а довжина кола рівна модулю вектору C . Так ми отримаємо нанотрубку (n, m) .

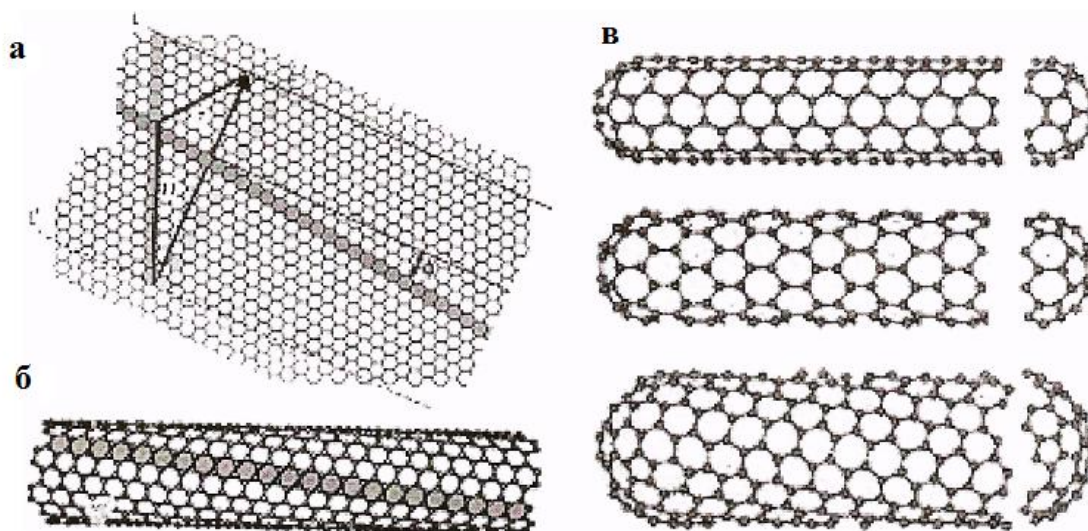


Рис. 16. Побудова моделі нанотрубки : а) графітовий шар і стрічка $(11,7)$; б) нанотрубка $(11,7)$; в) приклади нанотрубок. Окрім індексів (n, m) , геометрію нанотрубки можна охарактеризувати довжиною кола циліндра C і кутом хіральності F . Якщо вектор C співпадає з вертикальною або похилою «розрідженою» лінією шестикутників, виходять нехіральні трубки $(n, 0)$ і (n, n) .

У загальному випадку нанотрубки володіють гвинтовою віссю симетрії (тоді говорять, що вони хіральні). Нехіральними виявляються нанотрубки $(n, 0)$ і (n, n) , в яких вуглецеві шестикутники орієнтовані паралельно і перпендикулярно вісі циліндра відповідно.

Різноманітність вуглецевих нанотрубок

При вивченні нанотрубок впливають вельми цікаві і дивовижні якості. По-перше, різноманітність форм: нанотрубки можуть бути великі і малі, одношарові і багатошарові, прямі і спіральні. По-друге, не дивлячись на крихкість і навіть ажурність, нанотрубки виявилися на рідкість міцним матеріалом, як при розтягуванні, так і на згинанні. Більш того, під дією механічної напруги, що перевищує критичну, нанотрубки вони не «рвуться» і не «ламаються», а просто

перебудовуються! Нанотрубки демонструють цілий спектр найнесподіваніших електричних, магнітних, оптичних властивостей. Наприклад, залежно від конкретної схеми згортання графітової площини, нанотрубки можуть бути і провідниками. Вражає різноманітність застосування нанотрубок. Наприклад, їх застосовують в якості 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, ніж у сталі! На даний час максимальна довжина нанотрубок складає десятки і сотні мікрон, що є дуже великою за атомними масштабами. Проте довжина нанотрубок, що отримуються в лабораторії, поступово збільшується. Тому є всі підстави сподіватися, що у недалекому майбутньому можуть з'явитися нанотрубки завдовжки у сантиметри і навіть метри! Безумовно, це сильно вплине на майбутні технології: адже «трос» завтовшки з людський волос, здатний утримувати вантаж у сотні кілограм, знайде собі безліч застосувань. Нанотрубки можуть виступати не тільки в ролі досліджуваного матеріалу, але і як інструмент дослідження. На основі нанотрубки можна, наприклад, створити мікроскопічні ваги. Беремо нанотрубку, визначаємо частоту її власних коливань, потім прикріплюємо до неї досліджуваний зразок і визначаємо частоту коливань навантаженої нанотрубки. Ця частота буде менша частоти коливань вільної нанотрубки: адже маса системи збільшилася, а жорсткість залишилася колишньою.

Незвичайні електричні властивості нанотрубок зроблять їх одним із основних матеріалів наноелектроніки.

Розроблено вже і декілька застосувань нанотрубок у 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. Комірка зображення при цьому буде дуже малою (порядка декількох мікрон)!

Порожнини усередині нанотрубок (і вуглецевих каркасних структур) також привертають увагу. Цікаво, а що буде, якщо всередину фулерена помістити атом якої-небудь речовини? Експерименти показали, що інтеркаляція (тобто впровадження) атомів різних металів змінює електричні властивості фулеренів і може навіть перетворити ізолятор на надпровідник! Виявляється можна таким же чином змінити властивості нанотрубок. Учені змогли помістити всередину нанотрубки цілий ланцюжок із фулеренів з уже впровадженими у них атомами Гадолінію! На рис. 17 схематично показана структура такої нанотрубки і приведений знімок, отриманий дослідниками за допомогою електронної мікроскопії.

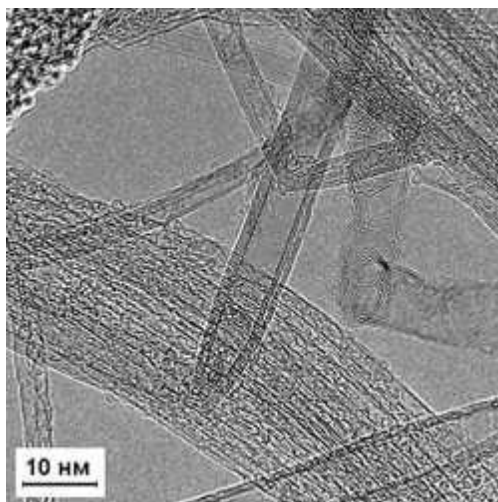


Рис. 17. Тонкі багат шарові вуглецеві нанотрубки

Електричні властивості такої незвичайної структури сильно відрізнялися як від властивостей простої, порожнистої нанотрубки, так і від властивостей нанотрубки з порожніми фулеренами усередині. Великий вплив має валентний електрон, що атом віддає металу. Технологія при зміні складу каталізаторів і умов процесу дозволяє отримувати вуглецеві нанотрубки діаметром від ~ 2 до ~ 7 нм або більше.

Галузями застосування і призначення нанотрубок є створення композитів і макроволокон на полімерній основі; електродів і

мембран паливних елементів, газопідводячих електродів літій-іонних хімічних джерел струму і суперконденсаторів.

Приведемо короткий опис і основні технічні характеристики нанотрубок: мають діаметр 2-7 нм і довжину до декількох мікрон, містять від 2 до 5 коаксіальних графінових трубок. Питома поверхня 200-600 м², електропровідні. Містять 1-5 мас.% золи, що не видаляється при відмиванні кислотами.

У нанотрубки можна не тільки «заганяти» атоми і молекули поодиночі, 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. Потрапивши 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 транспортувати. Потрапивши в місце призначення, нанотрубки розкриваються з одного кінця (а операції «запаювання» і «розпаювання» кінців нанотрубок вже цілком під силу сучасній технології) і випускають свій вміст у строго певних дозах. Це – не фантастика, експерименти такого роду вже зараз проводяться у багатьох лабораторіях світу. І не виключено, що через 10-20 років на базі цієї технології проводитиметься лікування захворювань: скажімо, хворому вводять у кров заздалегідь приготовані нанотрубки з дуже активними ферментами, ці нанотрубки збираються у визначеному місці організму якимись мікроскопічними механізмами і «розкриваються» у певний момент часу. Сучасна технологія вже практично готова до реалізації такої схеми.

Із-за великої питомої поверхні і наявності незаповнених об'ємів вуглецеві нанотрубки мають підвищені сорбційні властивості. Вони здатні поглинати (сорбувати) значну кількість як газоподібної, так і рідкої речовини. Ця здатність вельми приваблива для створення

надмініатюрних сенсорів, здатних детектувати щонайменші домішки в атмосферному повітрі. Принцип їх дії заснований на зміні електронних характеристик нанотрубок (ширина забороненої зони, концентрація і рухливість носіїв і тому подібне) при сорбції молекул певного сорту.

Загалом, питання вивчення вуглецевих каркасних структур (нанотрубок) з кожним днем набирає свої обороти, і якоюсь мірою вже вдалося пролити світло на деякі аспекти цього питання. Якщо активно продовжувати вивчати властивості і здібності даних речовин, то можна досягти вельми бажаного результату і відкрити ще цікавіші і корисніші факти.

Одношарові нанотрубки.

Така трубка закінчується напівсферичними вершинами, які містять наряду з правильними шестикутниками, також по шість правильних п'ятикутників. Наявність п'ятикутників на кінцях трубок дозволяє розглядати їх як граничний випадок молекул фулеренів, довжина повздовжньої вісі яких значно перевищує їх діаметр.

Структура одношарових нанотрубок, які спостерігають експериментально, у багатьох відношеннях має різні відхилення. Перш за все, це стосується вершини нанотрубок, форма яких далека від ідеальної напівсфери.

Багатошарові нанотрубки.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових значно більш широкою різноманітністю форм і конфігурацій як у повздовжньому, так і в поперечному напрямку. Структура є сукупністю коаксіально вкладених одна в одну одношарових нанотрубок. Другий різновид цієї структури має вигляд сукупності вкладених одна в одну коаксіальних призм. Ще один різновид – нагадує завиток. Для даних структур відстань між сусідніми графітовими шарами близька до величини 0,34 нм, тобто відстані між сусідніми площинами кристалічного графіту. Реалізація тієї чи іншої структури у конкретній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу нанотрубок.

Необхідно відмітити, що ідеалізована поперечна структура нанотрубок, у якій відстань між сусідніми шарами близька до значення 0,34 нм і не залежить від аксіальної координати, на практиці викривляється внаслідок дії сусідніх нанотрубок.

Наявність дефектів призводить до викривлення прямолінійної форми нанотрубки і надає їй форми скрипки. Другий тип дефектів, які нерідко відмічаються на графітовій поверхні багат шарових нанотрубок, пов'язаних із введенням на поверхню, яка складається майже із правильних шестикутників, деякої кількості п'ятикутників або семикутників. Це призводить до порушень циліндричної форми, причому введення п'ятикутника викликає випукле викривлення, у той час як введення семикутника призводить до появи вигнутих та спіралеподібних нанотрубок.

Отримання вуглецевих нанотрубок

Нанотрубка може бути отримана із протяжних фрагментів графіту, які далі скручуються у трубку. Для їх утворення необхідні спеціальні умови для нагрівання графіту. Оптимальні умови отримання нанотрубок реалізуються у другому розряді при використанні електролізного графіту у якості електродів.

Історично першим був метод отримання вуглецевих нанотрубок при термічному розпиленні графітного електроду у плазмі дугового розряду, що горить в атмосфері *He*. Цей метод, як і метод лазерної розпиленості, що лежить в основі ефективної технології отримання фулеренів, дозволяє одержувати нанотрубки у кількості, достатній для детального дослідження їх фізико-хімічних властивостей, але потрібно використати інший режим горіння дуги: $P_{He}=5$ Па, катод великого діаметру, низька густина струму дугового розряду, зміна тиску у процесі осадження, використання каталізаторів, які розміщуються у графітовому стержні (суміш металів типу *Fe*). Ростуть нанотрубки перпендикулярно поверхні катоду і об'єднуються у пучки діаметром близько 50 мкм.

Серед різних продуктів термічної розпиленості графіту (фулерени, наночастинки, частинки сажі) невелика частинка (декілька

відсотків) припадає і на багат шарові нанотрубки, які частково прикріплюються до холодних поверхонь установки, частково осідають на поверхні разом із сажею.

Одношарові нанотрубки утворюються при додаванні в анод невеликих домішок *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu* (тобто додаванням каталізаторів). Крім того, одношарові нанотрубки отримують при окисленні багат шарових нанотрубок. З метою окислення багат шарові нанотрубки обробляються киснем при помірному нагріві або киплячою азотною кислотою, причому в останньому випадку відбувається видалення п'ятичленних графітових кілець, що призводить до відкриття кінців трубок. Окислення дозволяє зняти верхні шари з багат шарової трубки і відкрити її кінці. Оскільки реакційна здатність наночастинок вище, ніж у нанотрубок, то при значному руйнуванні вуглецевого продукту в результаті окислення, частка нанотрубок в частині, що залишилася, збільшується.

При способі електродуги отримання фулеренів частина матеріалу, що руйнується під дією дуги графітного анода, осідає на катоді. До закінчення процесу руйнування графітового стержня дане утворення зростає настільки, що охоплює собою всю область дуги. Фізичні характеристики катодного наросту відрізняються від характеристик графіту, з якого зроблено анод. Мікротвердість наросту 5,95 ГПа (графіту – 0,22 ГПа), густина наросту 1,32 г/см³ (графіту – 2,3 г/см³), питомий електричний опір наросту складає $1,4 \cdot 10^{-4}$ Ом·м, що практично на порядок більше, ніж у графіту ($1,5 \cdot 10^{-5}$ Ом · м). При 35 К знайдена аномально висока магнітна сприйнятливості наросту на катоді, що дозволило припустити, що наріст складається, в основному, з нанотрубок.

Властивості вуглецевих нанотрубок

Нанотрубки з різними значеннями індексів (*n*, *m*) є полімерами, які відрізняються будовою, мають різні електричні властивості. Залежність електричних властивостей нанотрубок від геометричних параметрів була передбачена на основі квантово-хімічних розрахунків їх зонної структури. Було відзначено, що всі атоми вуглецю у

нанотрубках мають потрібну координацію, а значить, нанотрубки – зв’язані ароматичні системи, в яких три з чотирьох валентних електронів кожного вуглецю утворюють локалізовані σ зв’язки, а четвертий бере участь в утворенні делокалізованої Π -системи (як, наприклад, у бензолі). Ці Π - електрони слабо пов’язані зі своїми атомами, тому саме вони можуть брати участь у перенесенні заряду в системі.

Висока (металева) провідність повинна з’явитися, якщо зайняті Π - стани не відокремлені від вакантних Π^* - станів (рис.18). В іншому випадку нанотрубка – напівпровідник. Розрахунки показали, що металевим типом зонної структури володіють ті, для яких різниця $n - m$ кратна трьом, тобто третина нанотрубок. Решта нанотрубок повинна бути напівпровідниками з шириною забороненої зони від декількох десятих до приблизно двох еВ, що зростає зі зменшення діаметра нанотрубки. Було потрібно цілих шість років, щоб квантово-хімічний прогноз підтвердився експериментально. Нарешті, методами скануючої тунельної мікроскопії для індивідуальних нанотрубок – фактично для об’єктів молекулярного розміру – вдалося визначити атомну структуру і електропровідність.

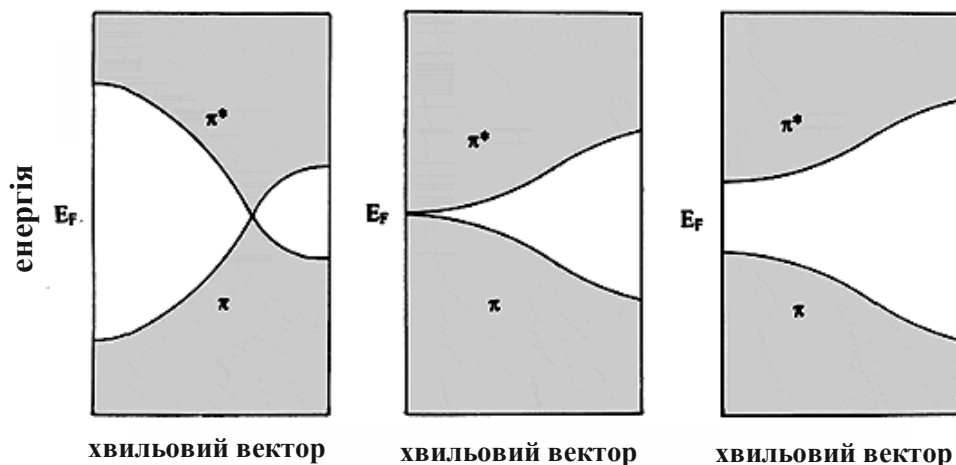


Рис. 18. Електронна структура нехіральних трубок: а) всі трубки (n, n) металеві; трубки $(n, 0)$ металеві, якщо n кратне трьом (б), інакше вони напівпровідникові (в). Рівень Фермі E_F розділяє зайняті і вакантні стани

Вуглецеві нанотрубки проводять електрику при кімнатній температурі значно краще, ніж будь-який інший відомий матеріал.

На це вказують випробування, проведені недавно в Університеті штату Меріленд.

Групі вчених вдалося отримати транзистор на базі напівпровідних нанотрубок із рухливістю носіїв майже на 25% вище, ніж у будь-якого з раніше відомих напівпровідникових матеріалів, і майже у 70 разів вище, ніж у кремнію.

Широкі перспективи використання нанотрубок у матеріалознавстві відкриваються при капсулюванні всередину вуглецевих нанотрубок надпровідних кристалів (наприклад, TaC). У літературі описана наступна технологія. Використовувався дуговий розряд постійного струму ~ 30 А при напрузі 30 В в атмосфері гелію з електродами, які мають вигляд спресованої суміші талієвої пудри з графітовим пігментом. Міжелектродні відстані становлять 2-3 мм. За допомогою тунельного електронного мікроскопу у продуктах термічного розпаду матеріалу електродів було виявлено значну кількість кристалів TaC, капсульованих у нанотрубки. Характерний поперечний розмір кристалітів складає приблизно 7 нм, типова довжина нанотрубки – більше 200 нм. Нанотрубки мають вигляд багатошарових циліндрів з відстанню між шарами $0,3481 \pm 0,0009$ нм. Вимірювання температурної залежності магнітної сприйнятливості зразків показали, що капсульовані нанокристали переходять у надпровідні стани при $T=10$ К.

Можливість отримання надпровідних кристалів, капсульованих у нанотрубки, дозволяє ізолювати їх від шкідливої дії оточуючого середовища, наприклад, від окислення, відкриваючи тим самим шлях до більш ефективного розвитку відповідних технологій.

Дослідження показали, що нанотрубки є діамагнетиками.

Їх діамагнітні властивості обумовлені протіканням електронних струмів по колу. Величина магнітної сприйнятливості не залежить від орієнтації зразка, що пов'язано з його неупорядкованою структурою. Відносно велике значення магнітної сприйнятливості вказує на те, що, у крайньому випадку, в одному із напрямків ця величина співпадає із відповідними значеннями для графіту. Відмінність температурної залежності магнітної сприйнятливості

нанотрубок залежить від відповідних даних для інших форм вуглецю. Це вказує на те, що вуглецеві нанотрубки є окремою самостійною формою вуглецю, властивості якої принципово відрізняються від властивостей у інших станах.

Застосування вуглецевих нанотрубок

Діод

Якщо вуглецевий шестикутник замінити, наприклад, на п'ятикутник, семикутник або на два такі дефекти, як показано на рис. 19, нанотрубка зігнеться.

З різних сторін щодо вигину орієнтація вуглецевих шестикутників виявляється різною. Але зі зміною орієнтації шестикутників по відношенню до осі нанотрубки змінюється її електронний спектр, положення рівня Фермі, ширина оптичної щілини і т.п. Зокрема, для приведеного на рис. 19. випадку, зліва щодо вигину нанотрубка повинна бути металевою, а справа – напівпровідниковою. Таким чином, ця зігнута нанотрубка повинна бути молекулярним гетеропереходом метал-напівпровідник.

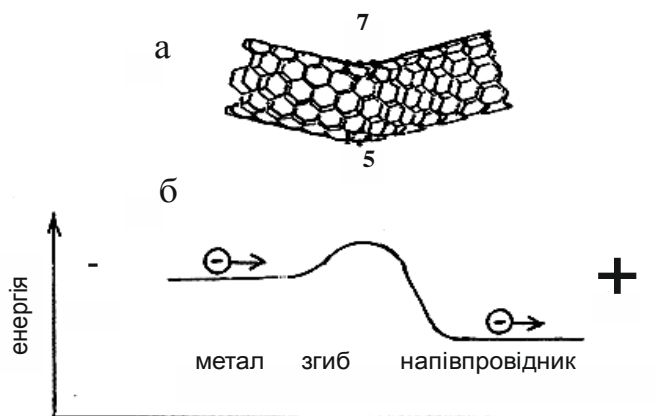


Рис. 19. Вплив дефекту семикутник-п'ятикутник на геометрію нанотрубки (а) і енергію рухомих електронів (б)

Якщо розглядати дані ділянки нанотрубки ізольованими з різних сторін щодо вигину, електрони на рівні Фермі володіють різною енергією. В єдиній системі виграш в енергії приводить до перетікання заряду і утворення потенційного бар'єру. Електричний

струм у такому переході тече тільки в тому випадку, якщо електрони переміщаються з області нанотрубки з більшою енергією Фермі в область із меншою. Інакше кажучи, струм може текти лише в одному напрямі. «Одностороннє проходження» струму через нанотрубку з вигином використовується для створення випрямляючого діода – одного з основних елементів електронних схем (рис. 20).

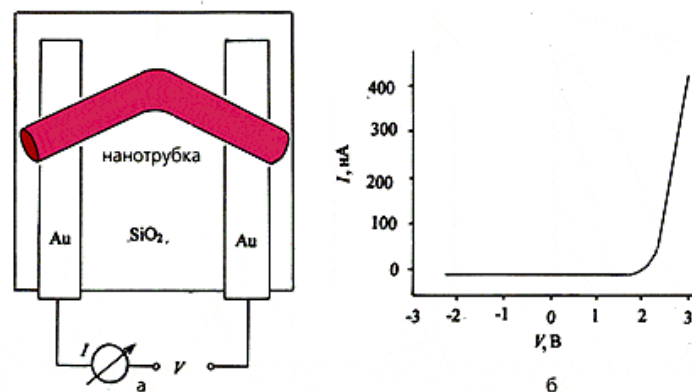


Рис. 20. Випрямляючий діод на зігнутій нанотрубці. Нанотрубка лежить на непровідній (кварцевій) підкладці у контакті з двома надтонкими дротами (а); вольт-амперна характеристика для такої системи (б)

Польовий транзистор

На основі напівпровідникової або металевої нанотрубки вдалося зробити польові транзистори, які можуть працювати як при кімнатній так і при наднизькій температурі. Польові транзистори (тріоди) – електронні пристрої, через які переноситься заряд під впливом зовнішнього (керуючого) електричного поля. Польові транзистори використовуються в підсилювачах електричного сигналу, перемикачах і т.п.

У транзисторі на напівпровідниковій нанотрубці електричне поле керує концентрацією носіїв у зонах делокалізованих станів (рис. 21). У напівпровідниковій нанотрубці стани валентної зони відокремлені від станів зони провідності енергетичною щілиною – забороненою зоною.

Через наявність цієї щілини за звичайних умов концентрація носіїв у зонах мала і нанотрубка має високий опір. При подачі на третій електрод (затвор) електричного потенціалу U в області нанотрубки виникає електричне поле і вигин енергетичних зон змінюється. При цьому концентрація дірок у валентній зоні (і відповідно електропровідність) зростає по експоненціальному закону із зсувом краю зони щодо рівня Фермі. При потенціалі затвора близько 6 В концентрація дірок досягає максимального значення, опір – мінімального, а нанотрубка стає металевою.

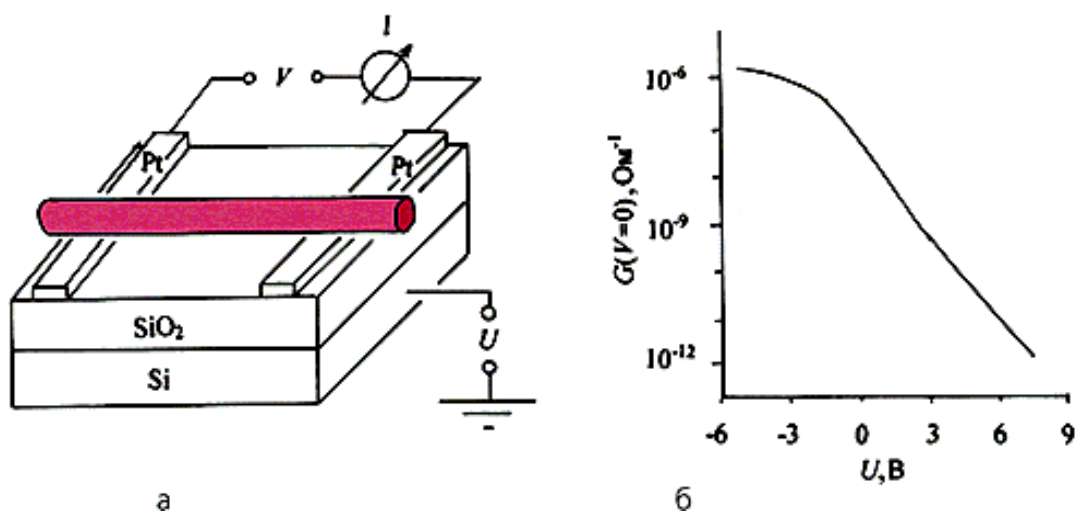


Рис. 21. Польовий транзистор на напівпровідниковій нанотрубці. Нанотрубка лежить на непровідній (кварцевій) підкладці у контакті з двома надтонкими дротами, як третій електрод (затвор) використовується кремнієвий шар (а); залежність провідності в ланцюзі від потенціалу затвора (б)

При створенні польового транзистора на металевій нанотрубці використовуються ефекти тунельного перенесення електронів через нанотрубку по окремих молекулярних орбітах. Через кінцеву довжину нанотрубки її електронний спектр, не неперервний, як показано на рис. 10, а дискретний, з відстанню між окремими рівнями ~ 1 меВ при довжині нанотрубки ~ 1 мкм (рис. 22).

Такий характер розщеплення рівнів, звичайно, не позначається на електропровідності нанотрубки, наприклад, при кімнатній температурі (0,025 еВ), але повністю визначає її електричні властивості при температурі нижче 1 К.

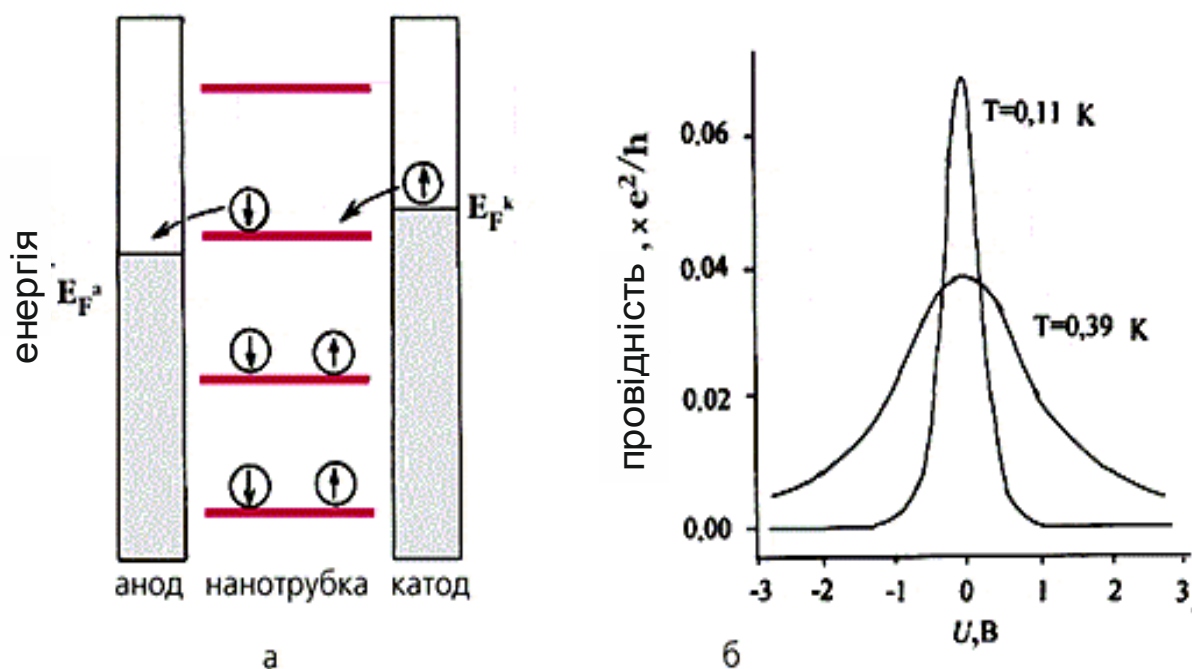


Рис. 22. Схема перенесення електронів з участю одного дискретного рівня в польовому транзисторі на металевій нанотрубі (а) і залежність провідності в ланцюзі від потенціалу затвора (б)

Провідність металеві нанотрубки у таких умовах обумовлена тим, що електрони переходять із верхнього заповненого рівня катода на провідний дискретний рівень нанотрубки, а потім із нанотрубки на нижній незаповнений рівень анода. У межах нанотрубки тунелювання електрона відбувається дуже легко (практично без розсіювання і без втрат енергії) за рахунок р-електронних станів, делокалізованих на всю довжину нанотрубки.

Висока металева провідність в електричному ланцюзі можлива у випадку, якщо так само легко здійснюється перенесення електронів між нанотрубною і електродами. У експерименті це досягається можливо більш точною підгонкою рівнів Фермі електродів до енергії провідного рівня нанотрубки. Включення зовнішнього електричного поля при подачі електричного потенціалу на третій електрод зміщує електронний рівень нанотрубки і її опір зростає.

Дисплей

Дисплей – це перше, що ми бачимо, коли підходимо до комп'ютера. Виявилося, що вуглецеві нанотрубки можуть бути корисні також і для створення дисплеїв нового покоління.

Розглянемо вуглецеву нанотрубку, закріплену на катоді та орієнтовану у напрямі анода (рис. 23).

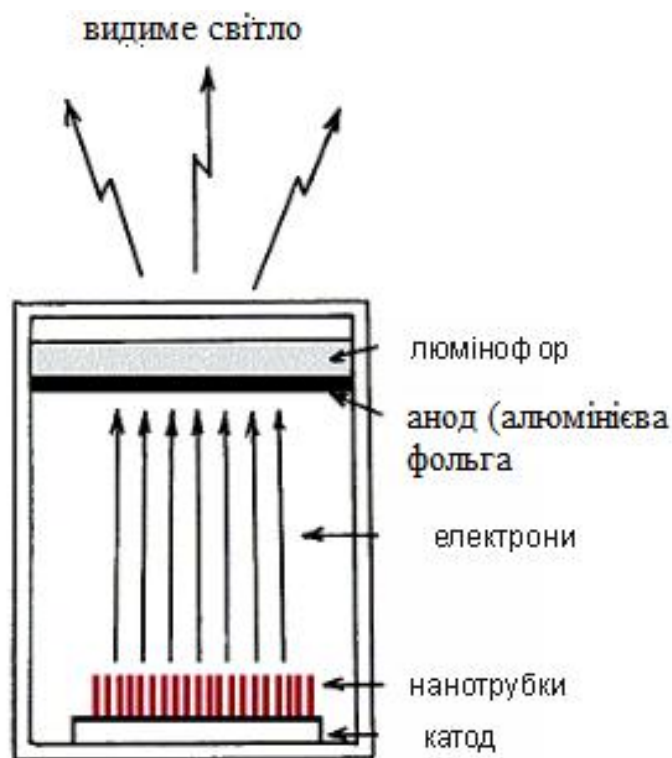


Рис. 23. Схема дисплея, в якому використовується автоелектронна емісія з нанотрубок

Якщо на електроди подати напругу відповідної полярності, нанотрубка заряджається негативно, лінії електричного поля поблизу зарядженої нанотрубки викривлюються і біля вістря нанотрубки напруженість поля стає величезною, причому тим вона буде тим більшою, чим є тоншою нанотрубка. Таке локальне поле може виривати електрони з нанотрубки. Під дією зовнішнього поля електрони, що летять, формуються в пучок. Цей ефект, названий автоелектронною емісією, окрім дисплеїв, використовується для створення випрямлячів.

Якщо взяти два плоскі електроди, один з яких покрити шаром із вуглецевих нанотрубок, орієнтованих перпендикулярно до другого, та подати на електроди таку напругу, що нанотрубка зарядиться негативно, з нанотрубки на другий електрод буде випромінюватись пучок електронів: струм у системі йде. При іншій полярності нанотрубка заряджається позитивно, електронна емісія з неї неможлива і струм у системі не йде.

Щоб за допомогою автоелектронної емісії отримати зображення, на аноді закріплюють люмінофор. Електронний удар руйнує молекули люмінофора, які потім переходять в основний стан, випромінюючи фотони. Наприклад, при використанні в якості люмінофору сульфід цинку з добавками міді і алюмінію спостерігається зелене світіння, а при додаванні срібла – синє. Червоний колір одержують за допомогою легованого Європієм оксиду ітрію.

Квантові дроти

Провідність звичайного дроту пропорційна його довжині і прямо пропорційна поперечному перерізу, а у нанотрубки вона не залежить від її товщини і рівна кванту провідності ($12,9 \text{ кОм}^{-1}$) – граничному значенню провідності, яке відповідає вільному перенесенню делокалізованих електронів по всій довжині провідника. При звичайній температурі спостережуване значення густини струму ($10^7 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) на два порядки перевищує досягнуту зараз густину струму у надпровідниках.

Нанотрубка, яка знаходиться при температурах близько 1 К у контакті з двома надпровідними електродами, сама стає надпровідником. Цей ефект пов'язаний із тим, що куперівські електронні пари, що утворюються у надпровідних електродах, не розпадаються при проходженні через нанотрубку.

Нанотрубки мають магнітоопір: електропровідність, що сильно залежить від індукції магнітного поля.

В основі багатьох технологічних застосувань вуглецевих нанотрубок лежить така їх властивість, як висока надпровідна

здатність, що відкриває можливість їх використання у якості пористого матеріалу у фільтрах і т. п.

Можливе використання з високою надпровідною здатністю у якості електродів для електролітичних конденсаторів із високою надпровідною потужністю.

Вуглецеві нанотрубки гарно себе зарекомендували у експериментах по використанню їх у якості покриття, які сприяють утворенню алмазної плівки. Як показують фотографії, виконані за допомогою електронного мікроскопу, алмазна плівка, напилена на плівку нанотрубок, відрізняється у кращий бік у відношенні густини і однорідності зародків від плівки, напиленої на C_{60} і C_{70} .

Такі властивості нанотрубки, як її малі розміри, які змінюються у значних межах в залежності від умов синтезу, електропровідність, механічна міцність, хімічна стабільність, дозволяють розглядати нанотрубки у якості основи майбутніх елементів мікроелектроніки. Обчислювальним шляхом доведено, що введення в ідеальну структуру нанотрубки у якості дефекта пари п'ятикутник–семикутник змінює її електронні властивості. Нанотрубка із введенням у неї дефектом може розглядатися як гетероперехід метал-напівпровідник, який, у принципі, може слугувати основою напівпровідникового елемента рекордно малих розмірів.

Нанотрубки можуть бути основою найтоншого вимірювального приладу, який використовується для контролю неоднорідностей поверхні електронних схем.

Цікаві застосування можуть отримати нанотрубки при заповненні їх різними матеріалами. При цьому нанотрубка може використовуватися як у якості носія заповненого матеріалом, так і в якості ізолюючої оболонки, яка обмежує даний матеріал від електричного контакту, або від хімічної взаємодії з оточуючими об'єктами.

Невуглецеві нанотрубки

Можливості використання нанотрубок у молекулярній електроніці стають більш обширними при переході від чисто вуглецевих до хімічно модифікованих нанотрубок. Наприклад, завдяки

наявності порожнини всередину вуглецевих нанотрубок вдається впровадити різні елементи, включаючи важкі метали. Можливо додавання аддендів (наприклад, атомів фтору) на зовнішню поверхню трубки. Окрім вуглецевих трубок, зараз уміють одержувати і бор-азотні нанотрубки. У всіх цих випадках повинні одержуватися наноматеріали з новими і поки що експериментально не вивченими властивостями. Подібно тому, як на початку 90-х років перед квантовою хімією стояла задача прогнозування властивостей чисто вуглецевих нанотрубок (з якою вона блискуче справилася, викликавши бурхливе зростання експериментальних досліджень), тепер потрібні розрахунки істотно складніших систем, таких як – металізовані нанотрубки.

Розрахунки металізованих нанотрубок викликали необхідність розробки нового квантово-механічного методу, названого методом лінеаризованих приєднаних циліндрових хвиль (рис. 24).

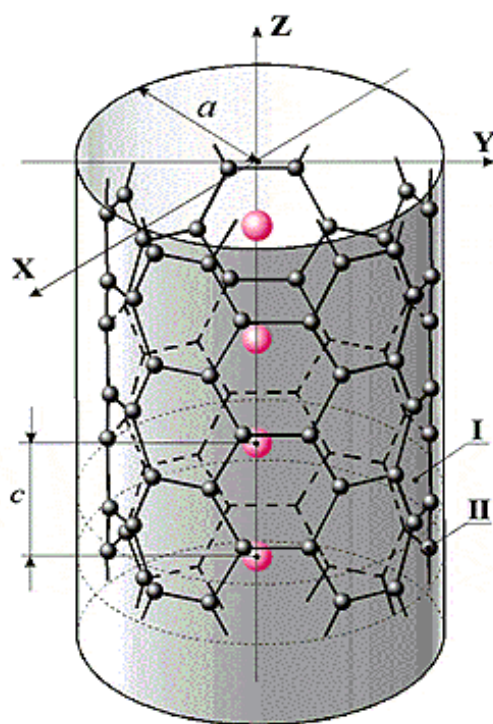


Рис. 24. Легована металом (кольорові кульки) вуглецева нанотрубка всередині циліндричного потенціального бар'єру. I – область постійного міжатомного потенціалу, II – область атомного потенціалу

У цьому методі припускається, що система укладена в непроникний потенціальний бар'єр циліндричної форми, причому в області атомів електронний потенціал є сферично симетричним (практично співпадає з атомним), а в міжатомному просторі – постійний.

Усі бор-азотні нанотрубки, на відміну від вуглецевих, незалежно від їх геометрії повинні бути широкозонними напівпровідниками. Упровадження ж у них перехідних металів M повинно приводити до формування металевої зонної структури у системі. Початкова однотипність електронних властивостей бор-азотних нанотрубок може бути корисна у технологічному плані, оскільки полегшує виготовлення нанодіодів із більш відтвореними характеристиками. Якщо одну половину напівпровідникової нанотрубки заповнити металом, а другу залишити пустою, ми знову отримаємо молекулярний гетероперехід метал-напівпровідник. У разі бор-азотної нанотрубки це буде широкозонний гетероперехід напівпровідник-метал, на основі якого можна конструювати нанодіоди й інші елементи, здатні функціонувати при високих температурах.

Структура наночастинок

У процесі утворення фулеренів із графіту також формуються наночастинок. Це замкнуті структури, подібні фулеренам, але значно перевищують їх за розмірами. На відміну від фулеренів, вони також як і нанотрубки, можуть складатися з декількох шарів, мають структуру замкнутих, вкладених одна в одну графітових оболонок.

У наночастинках, аналогічно графіту, атоми всередині оболонки пов'язані хімічними зв'язками, а між атомами сусідніх оболонок діє слабка Ван-дер-Ваальсова взаємодія. Зазвичай оболонка наночастинок має форму подібну багатограннику. У структурі кожної такої оболонки, окрім шестикутників, як і в структурі графіту, є 12 п'ятикутників, спостерігаються додаткові пари із п'ятикутників та семикутників. Електронно-мікроскопічне вимірювання форми і вивчення будови вуглецевих частинок було проведено у роботах Jarkova S. M., Кашкіна В.Б.

Вуглецеві нановолокна

Область застосування і призначення вуглецевих нановолокон є дуже різноманітною. Це створення композитів на основі промислових полімерних матеріалів (електропровідні композити, композити для захисту від електромагнітних випромінювань, удароміцні композити); замітники графіту у струмоз'ємниках, щітках електродвигунів та інших виробках; електроди літій-іонних хімічних джерел струму; електроди суперконденсаторів; електроди паливних елементів; у вигляді нанопаперу – фільтри для агресивних середовищ; у вигляді колоїдних розчинів – обмежувачі лазерного випромінювання.

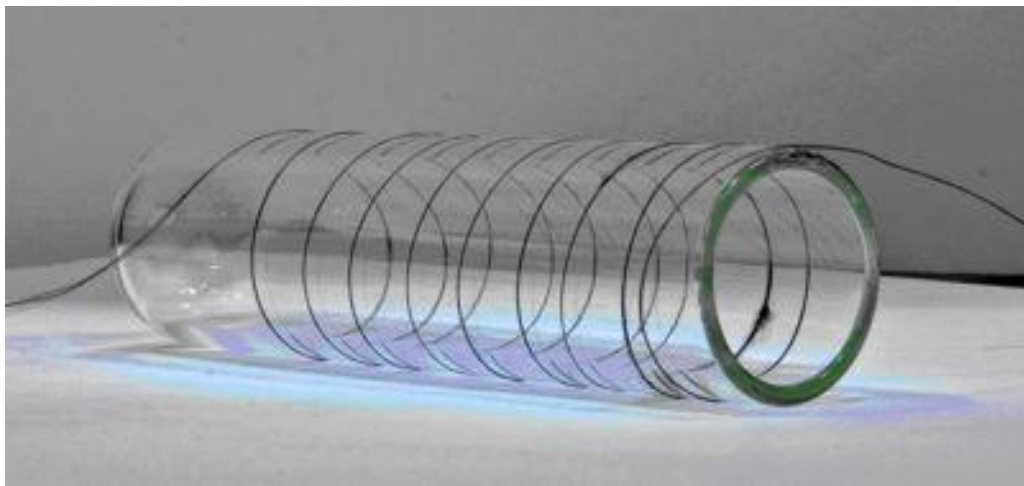


Рис. 25. Вуглецеві нановолокна

Вуглецеві нановолокна мають діаметр 20-60 нм і довжину від доль мікрона до декількох мікрон, містять внутрішню порожнину з перегородками, складаються із вкладених один в одного спотворених конусів із графеновими (сітки, подібні до шарів у графіті) стінками. Щільність $\sim 2 \text{ г/см}^3$, питома поверхня $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, проводять електричний струм.

Основною перевагою нановолокон є те, що їх можна отримати каталітичним піролізом метану. Синтез нановолокон поєднується з отриманням водню, що не містить домішок оксидів вуглецю.

Нанороботи

Багато експертів схильні відлічувати історію мікротехнологій від знаменитої лекції нобелівського лауреата Річарда Фейнмана, прочитаної ним у 1959 році перед Американським фізичним суспільством. Багата фантазія Фейнмана і талант популяризатора дозволили йому змалювати потенціал мікротехнологій у найяскравіших фарбах: у його лекції були і крихітні комп'ютери, і системи зберігання даних, електронні компоненти і навіть мікроскопічний інструментарій мініатюрних роботів. Але якщо пророцтва Фейнмана в області мікроелектроніки почали обростати плоттю дуже швидко – вже у 1960-1970 роки, – то прогрес в електромеханічних мікросистемах йшов набагато повільніше. Лише у 1980-ті роки провідні університети та урядові лабораторії почали освоювати порівняно недорогі способи виготовлення і збірки крихітних механічних деталей, для цього була розроблена технологія мікроелектромеханічних систем, або МЕМС, що використовує методи літографії та інструментарій напівпровідникової промисловості.

Фактично, знадобилося більше тридцяти років на те, щоб з'явився перший комерційний додаток МЕМС. Однією з перших МЕМС-технологій, що набула повсюдного поширення, стали сенсори прискорення, що встановлюються зараз практично у всі сучасні автомобілі для детектування зіткнення і випуску захисних повітряних подушок. Є ще цілий ряд успішних МЕМС-виробів, таких як головки мікрострумінних принтерів або сенсорів тиску, який компанія Motorola сотнями мільйонів поставляє медичній і автомобільній промисловості. Або, скажімо, цифрові проектори з високою роздільною здатністю Texas Instruments, побудовані на основі МЕМС-масивів мікродзеркал. За останні роки вдалося досягти помітних успіхів у виготовленні моторів, насосів і затискачів, сенсорів тиску і зсуву – іншими словами, множини найрізноманітніших за призначенням механічних агрегатів, настільки малих, що їх не видно неозброєним оком. Проте запустити подібні

продукти в масове виробництво виявилося набагато важчим, ніж вважали оптимісти.

Зараз найперспективнішою областю впровадження MEMS прийнято вважати телекомунікації. Так, у кінці 2000 року від Національної лабораторії Сандія, що належить міністерству енергетики США, відокремилася приватна компанія MEMX, що займається питаннями комерційного застосування створюваних у лабораторії MEMS-технологій. Компанія сфокусувалася у своїй діяльності на оптичних комутаторах для оптоволоконних телекомунікаційних систем. У їх основу покладена фірмова технологія Сандія під назвою Summit V (від Sandia Ultraplanar Multilevel MEMS Technology). Це мікромашинний процес обробки поверхні чіпа напиленням, що охоплює п'ять незалежних шарів полікристалічного кремнію – чотири «механічних» шари для побудови механізмів і один електричний для забезпечення між'єднань електросхеми. Технологія дозволяє доводити розміри механічних елементів до 1 мкм.

Досвід, накопичений розробниками Сандія у мініатюризації електромеханічних систем, допоміг створити і мікроскопічних роботів. Побудована у середині 1990-х років модель автономного робота MARV (Miniature Autonomous Robotic Vehicle) мала об'єм близько 1 кубічного дюйма, хоча робот майже цілком був виготовлений із комерційно доступних компонентів. До 2000 року його розміри вдалося зменшити майже в п'ять разів. Ця крихітна машина на гусеничному ході має полімерний каркас, шість коліс, два електромотори, процесор із 8 Кбайт пам'яті, датчик температури, мікрофон, відеокамеру, хімічний сенсор і три батареї від годинника. Треба сказати, саме побутові елементи живлення перешкодили зробити пристрій ще мініатюрніше. Машини можна обладнати системою безпроводного зв'язку, після чого група мікророботів зможе об'єднуватися для сумісного вирішення завдань під управлінням центрального комп'ютера. За задумом розробників, основною областю застосування таких роботів може стати пошук і знешкодження бомб та мін, небезпечних біологічних і хімічних

матеріалів. Завдяки малим розмірам і високій прохідності мікророботи дуже перспективні для вирішення розвідувальних завдань. Проте ємність сучасних батарей катастрофічно мала, її вистачає лише на подолання десятка метрів.

Нанотехнології, особливо наномедицина, розвиваються у двох принципово різних напрямках, що умовно іменуються «сухою нанотехнологією» (у механічному напрямку) і «мокрою нанотехнологією» (у біологічному напрямку).

«Сухі нанотехнології» найчастіше відштовхуються від уже наявних технологій – на зразок скануючих мікроскопів, які здатні переміщати окремі атоми і молекули. Поки що, як правило, це виражається у формі своєрідних «нанографіті», тобто складанні з атомів власних імен дослідників, назв їх інститутів або щедрих спонсорів. Але всі такі експерименти зазвичай обмежені площиною. Укладання молекул один на одного – наступне завдання, яке буде вирішене найближчими роками.

Наприклад, дослідниками Гарвардського університету сконструйований перший «нанопінцет» загального призначення, що використовує пару електрично керованих вуглецевих нанотрубок. За допомогою цього механізму вдається маніпулювати 300-нанометровими кластерами мікросфер полістиролів або витягувати єдиний 20-нанометровий напівпровідниковий дріт із маси аналогічних переплутаних проводів. У найближчому майбутньому вчені сподіваються створити такий малий нанопінцет, щоб захоплювати окремі крупні молекули.

Мабуть, «мокрій нанотехнології» слід концентруватися на конструюванні та модифікації білкових молекул, знаменитих своїми видатними властивостями до самозборки. Багато вчених вважають, що ключ до прогресу лежить саме тут. Живі системи використовують безліч молекулярних машин, таких як молекулярні мотори. Тому логічно спробувати пристосувати до наших потреб уже наявні в природі механізми, використовуючи їх для приведення в рух крихітних насосів, важелів і затискачів. Концепцію «мокрих нанороботів» іноді іменують також мікробіороботами.

Дослідникам із Нью-Йоркського університету, що вибрали «підхід самозборки», вдалося навчитися генерувати комплементарні нитки ДНК, яка об'єднує складні структури бажаної конфігурації. Так були збудовані куби, восьмигранники й інші правильні фігури, що складаються всього з декількох тисяч нуклеотидів. Вибравши аналогічний підхід, учені генетично модифікували природний біомотор, у природних умовах, що зустрічається у ферменті аденозінтрифосфатозі (Atpase). У результаті був виготовлений перший гібридний наномотор із небіологічними елементами з 100-нанометрових смуг азотистого кремнію. Подібно до мікроскопічного пропелера, він обертається зі швидкістю 200 обертів за хвилину.

Як показують попередні оцінки, механічні системи у кінці кінців зможуть забезпечити вищі швидкості роботи і велику ефективність управління нанороботом, ніж системи біологічні. Проте важливою перевагою останніх є те, що часто їх функціональні компоненти можна частково або цілком брати з уже наявних природних живих систем, тим самим істотно скорочуючи час розробки.

Виробництво нанороботів усе ще є утрудненим з двох причин: проблема «товстих пальців» – недостатня роздільна здатність сучасних приладів і складність проектування рішень схемотехніки. Ці проблеми, як не дивно, можливо вирішити тільки за допомогою самих нанотехнологій. Якщо для проектування схеми потрібний потужний процесор, що працює на високій частоті, то для масової збірки нанороботів потрібні нанороботи, оскільки тільки вони за своїм призначенням можуть надати необхідний інструментарій для збірки механізму. Людині не під силу будь-якими пристроями продиктувати кількість нанороботів, що б відповідали сучасній концепції їх застосування. Для забезпечення простих завдань, поставлених перед нанороботами, їх потрібні сотні, якщо не тисячі. На сьогоднішній день розробка в цьому напрямі можлива лише в теоретичному вигляді. Проте вже існують макроскопічні роботи, здатні зібрати собі подібного, а потім запрограмувати його. Також це питання досліджує філософія. Річ у тому, що при розмовах про реплікацію, самовідтворення роботів, неминуче виникають думки про

вихід їх із-під контролю. Аж до того, що нанотехнологія розглядається зараз деякими вченими як перший крок людства по слизькому краю апокаліптичної ями, заповненою «сірим слизом».

У відповідь на подібні побоювання і тривогу авторитетні прихильники нанопрогресу (Ральф Меркль, зокрема) висувають свої аргументи. Хоча нанотехнологія дійсно пропонує використовувати реплікацію для зведення до мінімуму вартості виробництва, вона не пропонує копіювати живі системи. Живі системи адаптуються до середовища найкращим чином і здатні виживати у складних природних умовах. Нанотехнологія, навпаки, пропонує будувати молекулярні машинні системи, схожі на мікроскопічні версії устаткування сьогоденних фабрик і заводів. Рука-маніпулятор мікроробота, зменшена до субмікронного розміру, повинна вміти брати і збирати молекулярні деталі, подібно до того, як маніпулятори заводських роботів орудують гайками і болтами.

Вчені чудово розуміють, що нанотехнологія здатна породити серйозні проблеми. Будь-яка технологія може бути використана для нанесення збитку, а не тільки для загального блага. За масштабами майбутньої дії на людство нанотехнології напевно не поступляться індустріальній революції.

У найближчі декілька десятиліть у виробничій, біологічній і медичній сферах повинна відбутися революція. Причому досить незвичайна, за сучасними мірками. Людство дуже глибоко проникло в технології. Адже навіть якщо говорити про сьогоденню ситуацію – ми не бачимо, як тече електричний струм, але вже описали це явище безліччю законів. Тепер вчені пройшли набагато глибше і дісталися до наносвіту (одна мільйонна частка міліметра). При цьому точно так як застосовується слово «робот» практично до всього, що виробляється у сучасній техніці, так і поняття «нанотехнології» є вельми розмивчастим. Розуми багатьох учених світу займаються проектуванням нанороботів – пристроїв, які зможуть проводити дії на атомному і молекулярному рівнях. Це дає дуже великі перспективи.

Наприклад, якщо буде винайдений робот-конструктор, здатний на атомному рівні контролювати молекули і здобувати нові матеріали

(наприклад, робити воду або кисень), то ми зможемо поставити будь-який виробничий процес на нано-рівень.

Нанороботи-конструктори цікаві і для інших сфер народного господарства, оскільки зможуть здобувати продукти харчування, паливо та інші необхідні атрибути для життєдіяльності людини. Не варто забувати і про те, що нанороботи зможуть самовідтворюватися, точно так, як і зараз – у нас машини збирають інші машини. При цьому людина поки що не бачить у цьому небезпеки.

З погляду медицини, у більшості випадків говорять про нанороботів – дестракторів (знищувачів). Якщо запустити таких у людське тіло і запрограмувати певним способом, то можна без зусиль виділяти і знищувати віруси та інші шкідливі елементи. Таким чином, з'являються думки про те, що людина може стати безсмертною.

Нанороботи-винищувачі цікаві для екологів, які бачать за впровадженням цих технологій можливості усунення неприємних наслідків життєдіяльності людини. Ось що нам можуть дати нанотехнології. А чи так усе це насправді?

Навколо теми «нанотехнологія» знаходиться дуже багато так званого наукового «шоу-бізнесу». При цьому тему настільки популяризували, що навіть з'явилася ціла течія проти нанотехнологій. При цьому жодної реальної реалізації, окрім титано-нікілієвих сплавів (TiNi), немає. Тобто, хочеш бути популярним – поговори про нанотехнології. За реальними оцінками вчених, ці технології зможуть бути нам доступні тільки в наступному столітті.

Нанотехнологія зробить можливим використання сонячної енергії. Сьогодні основним джерелом енергії є спалювання вуглецевмісного палива. Це досить неефективне, непоновлюване і «брудне» джерело енергії. Сонячна енергія може стати реальною альтернативою у більшості районів планети, якщо виробництво і земля будуть достатньо дешеві, а системи зберігання енергії достатньо ефективні. Сьогодні сонячні електричні генератори використовують для роботи або перетворювачі на основі фотоелементів, які здатні функціонувати при хмарності, або прямі перетворювачі концентрації сонячних променів, що не вимагають

використання напівпровідників. У обох випадках не потрібно багато матеріалів, і механічні частини можна зробити простими і легкими в обслуговуванні. Енергію можна ефективно зберігати протягом декількох днів за допомогою відносно великих махових коліс, виготовлених із тонких шарів алмазу, що обважені водою. Менші за розміром системи можуть бути виготовлені з діамантових пружин. По енергоемності такі системи порівнянні з хімічними паливними елементами і набагато випереджають батареї, що існують сьогодні. Енергія, що зберігається, може бути отримана шляхом електролізу води, але ціною збільшення витрат на забезпечення безпеки зберігання і транспортування великих об'ємів водню.

Масштаб реалізації систем виробництва сонячної енергії може бути різний: від індивідуального до загальнонаціонального. Енергія прямого сонячного світла складає приблизно 1 кіловат (кВт) на квадратний метр. Поділивши це на 10, щоб врахувати нічний час, хмарність і втрати у системі, ми отримаємо, що для задоволення потреб в енергії однієї людини (10 кВт на людину для США) необхідно 100 квадратних метрів поверхні сонячних батарей на людину.

Нанотехнологія може значно покращити життєвий простір. Місце проживання людини надає великий вплив на якість його життя. Можливість знищити комах понизить розповсюдження ряду захворювань. Теплоізоляція підвищить комфортність і понизить енергоспоживання. Вода і каналізація поліпшать санітарні умови і знизять захворюваність.

У багатьох областях світу такі прості речі як фільтри для води або сітки від москітів можуть врятувати безліч життів. Виробництво таких невеликих простих предметів не коштуватиме майже нічого.

У місцях, де вже використовуються прямолінійні форми конструкції будинків (велика частина міст) двошарові вакуумні стінні панелі можуть значно зменшити передачу шуму між кімнатами і квартирами, одночасно надаючи відмінну термоізоляцію.

Комп'ютери стануть доступними для всіх. Молекулярне виробництво здатне створювати комп'ютерні осередки розміром у

декілька нанометрів, організовуючи їх у складні тривимірні структури. Цілий суперкомп'ютер може поміститися в кубічний міліметр і коштувати невелику частку цента. Комп'ютери, телефони можуть бути достатньо дешевими, щоб навіть бідні люди на Землі могли їх мати, і містити голосовий інтерфейс, щоб люди, невміючи читати, могли ними користуватися. З дешевим апаратним забезпеченням для мережових комунікацій увесь світ може бути приєднаний до єдиної мережі протягом року.

Нанотехнологія може допомогти навколишньому середовищу. Погіршення навколишнього середовища є серйозною проблемою з безліччю причин. Одним із найзначніших є сільське господарство. Використання теплиць здатне сильно зменшити використання води і землі, а також скоротити втрати поверхневого шару ґрунту.

Інше джерело негативних впливів на навколишнє середовище – видобуток корисних копалин. За умов, коли все необхідне може бути виготовлене з вуглецю і водню, необхідність у мінералах значно знизиться і видобуток корисних копалин можна буде практично припинити. «Брудне» промислове виробництво також може бути скорочене. Технологічні операції, що є джерелами забруднень, знаходитимуться під контролем, а впровадження удосконалень відбуватиметься швидко, завдяки дешевим технологіям виробництва.

Сонячна енергія зменшить викиди попелу, золи, вуглекислого газу і оксидів азоту. У більшості випадків існуватимуть серйозні економічні стимули для швидкого впровадження нових технологій і навіть в областях із нерозвиненою технологічною інфраструктурою молекулярне виробництво дозволить швидко упровадити не агресивну до навколишнього середовища технологію.

Досконаліша медицина стане загальнодоступною. Молекулярна нанотехнологія вплине на медичну практику. Медицина є дуже складною областю, тому максимальну вигоду від МНТ можна буде отримати лише через деякий час. Медичні прилади та інструменти стануть дешевші та ефективніші. Дослідження і діагностика будуть набагато ефективнішими, що дозволить швидко реагувати на появу нових захворювань, включаючи штучно створені. Невеликі та дешеві

датчики, комп'ютери та інші пристрої, що імплантуються, зроблять можливим безперервний моніторинг здоров'я і напівавтоматичне лікування. Стануть можливими нові способи лікування. У міру того, як медична практика ставатиме дешевшою та менш невизначеною, вона стане доступною для великого числа людей.

КВАНТОВІ ЯМИ, НИТКИ, ТОЧКИ

Квантові ями

Найпростіша квантова структура, в якій рух електрона обмежений в одному напрямі, – це тонка плівка або просто достатньо тонкий шар напівпровідника. Саме на тонких плівках вісмуту і напівпровідника InSb вперше спостерігалися ефекти розмірного квантування. У даний час квантові структури виготовляють інакше. Для цього використовуються так звані гетероструктури, які отримують при створенні контактів двох напівпровідників із різною шириною заборонених зон.

На рис. 26 ми бачимо таку межу вузькозонного і широкозонного напівпровідника. Для електронів, що рухаються у вузькозонному напівпровіднику і мають меншу енергію, межа гратиме роль потенційного бар'єру. Два гетеропереходи обмежують рух електрона з двох боків і як би утворюють потенційну яму.

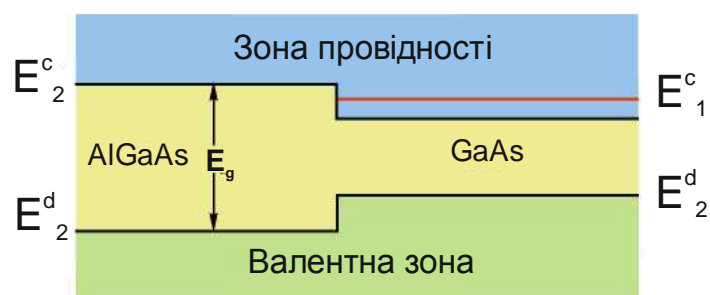


Рис. 26. Енергетичні зони на границі двох напівпровідників – гетероструктури. E^c і E^d – межі зони провідності та валентної зони; E_g – ширина забороненої зони

Електрон з енергією меншою E_2^c може знаходитися тільки праворуч від межі.

Таким способом і створюють квантові ями, поміщаючи тонкий шар напівпровідника з вузькою забороненою зоною. У результаті електрон виявляється замкнутим в одному напрямі, що і приводить до квантування енергії поперечного руху. У той же час у двох інших напрямках рух електронів буде вільним, тому можна сказати, що електронний газ у квантовій ямі стає двовимірним. Таким же способом можна отримати і структуру, що містить квантовий бар'єр, для чого слід помістити тонкий шар напівпровідника з широкою забороненою зоною між двома напівпровідниками з вузькою забороненою зоною 2 \AA^0 (ангстрем).

Надзвичайно важливо, щоб періоди кристалічних ґраток двох сусідніх шарів, що мають різний хімічний склад, були майже однаковими. Тоді шари точно слідуватимуть один за одним і кристалічна ґратка вирощеної структури не міститиме дефектів. За допомогою методу молекулярно-променевої епітаксії можна отримати дуже різку (з точністю до моно шару) межу між двома сусідніми шарами, причому поверхня виходить гладкою на атомарному рівні. Квантові структури можна вирощувати з різних матеріалів, проте найвдалішою парою для вирощування квантових ям є напівпровідник GaAs – арсенід галію і твердий розчин $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, в якому частина атомів галію заміщена атомами алюмінію. Величина x – це частка атомів галію, заміщених атомами алюмінію, звичайно вона змінюється у межах від 0,15 до 0,35. Ширина забороненої зони в арсеніді галію складає 1,5 еВ, а в твердому розчині $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ вона росте із зростанням x . Так, при $x=1$, тобто у з'єднанні AlAs, ширина забороненої зони рівна 2,2 еВ. Щоб виростити квантову яму, необхідно під час росту змінювати хімічний склад атомів, що летять на шар, який росте. Спочатку потрібно виростити шар вузькозонного матеріалу GaAs і, нарешті, знову шар $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Енергетичну схему отриманої таким чином квантової ями ми бачимо на рис. 27.

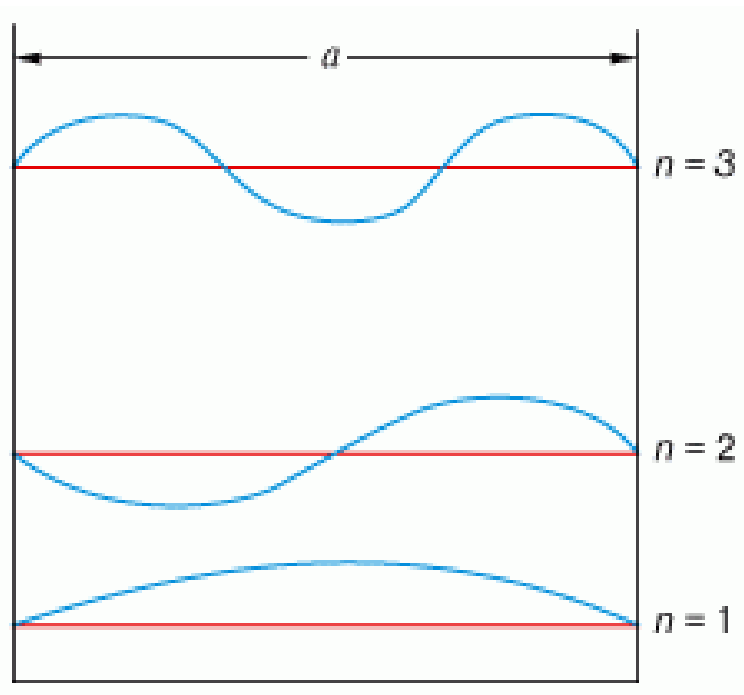


Рис. 27. Хвильові функції та енергії електрона, що знаходиться в нескінченно глибокій потенціальній ямі

На відміну від показаної на рис. 28, ця яма має кінцеву глибину (декілька десятих долей електронвольта).

У ній знаходяться тільки два дискретні рівні, а хвильові функції на межі ями не перетворюються в нуль.

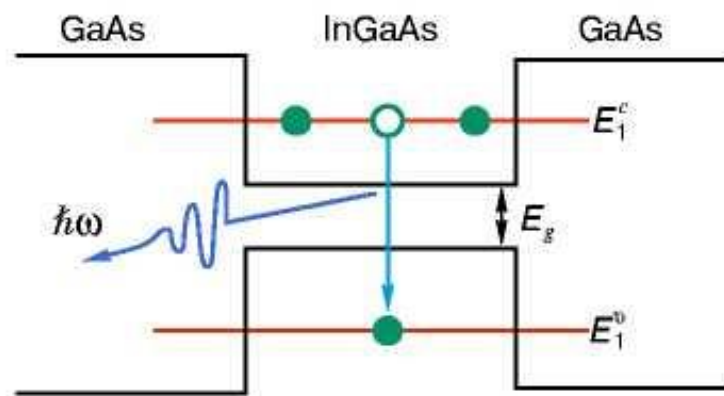


Рис. 28. Квантова яма, сформована в шарі напівпровідника з вузькою забороненою зоною, замкненою між двома напівпровідниками, що мають більшу широкую заборонену зону

Значить, електрон можна знайти і за межами ями, в області, де повна енергія менше потенціальної. Звичайно, такого не може бути у класичній фізиці, а у квантовій фізиці можливо.

Квантові нитки, точки

Подальший розвиток технології наноструктур привів до появи квантових точок і ниток.

Технологи розробили декілька способів отримання квантових точок і ниток.

На той час, коли експериментальні дослідження квантових ниток почали розвертатися у багатьох лабораторіях світу (а відбулося це буквально кілька років тому), технологія двовимірних електронних систем уже досягла високого ступеня досконалості і отримання таких структур методом молекулярно-променевої епітаксії. Тому більшість способів виготовлення квантових ниток ґрунтується на тому, що у системі з двовимірним електронним газом (як правило, на основі гетероструктур) обмежується рух електронів ще в одному з напрямів. Для цього є декілька способів.

Ці структури можна сформувати, наприклад, на межі поділу двох напівпровідників, де знаходиться двовимірний електронний газ. Це можна зробити, якщо нанести додаткові бар'єри, що обмежують рух електронів ще в одному або двох напрямках. Квантові нитки формуються у нижній точці V- подібної канавки, утвореної на напівпровідниковій підкладці. Якщо у підставку цієї канавки положити напівпровідник із меншою шириною забороненої зони, то електрони цього напівпровідника будуть замкнуті у двох напрямках (рис. 29, а).

При цьому для отримання електронних ниток завширшки в сотні ангстрем, де квантування енергій електронів буде помітним, необов'язково робити смужки саме такої ширини, що вимагає літографічну техніку надвисокої роздільної здатності. Річ у тому, що на бічних гранях витравленої смужки, як і на вільній

поверхні напівпровідника, утворюються поверхневі стани, що створюють, як правило, збіднений шар. Цей шар викликає додаткове звуження каналу провідності, внаслідок чого квантові ефекти можна спостерігати і в смужках більшої ширини – порядку десятої частки мікрона.

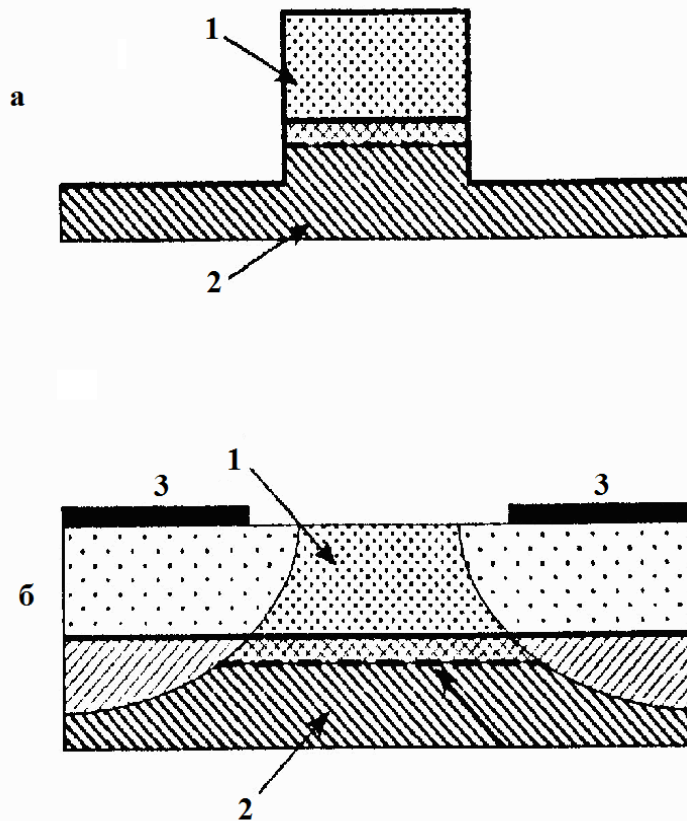


Рис. 29. Напівпровідникові гетероструктури з квантовими нитками, отримані за допомогою субмікронної літографії за рахунок витравлення вузької смужки з самої структури (а) або щілини у затворі Шоттки (б): 1- напівпровідник із широкою забороненою зоною (наприклад, AlGaAs), 2- напівпровідник із вузькою забороненою зоною (наприклад, GaAs), 3- металевий затвор. Вузький електронний канал, що утворюється поблизу гетерограниці, показаний штриховою лінією. Заштриховані області збіднені електронами

Можна поступити й інакше. Поверхню напівпровідникової структури покривають металевим електродом, що створює з напівпровідником контакт Шоттки і має вузьку щілину (рис. 29, б). Якщо гетерограниця знаходиться достатньо близько від поверхні, у шарі збіднення, то двовимірні електрони на межі будуть відсутні усюди, окрім вузької області під щілиною. Такий тип одновимірної

структури має додаткову перевагу: змінюючи напругу на затворі, ми можемо управляти ефективною шириною квантової нитки і концентрацією носіїв у ній.

На рис. 30 показані квантові точки, створені на межі розподілу арсеніду галію і арсеніду алюмінію-галію. У процесі зростання у напівпровідник AlGaAs були введені додаткові домішкові атоми. Електрони з цих атомів переходять у напівпровідник GaAs, тобто в область із меншою енергією. Але вони не можуть піти дуже далеко, оскільки притягуються до покинутих ними атомів домішки, що отримали позитивний заряд. Практично всі електрони зосереджуються у самої гетерограниці з боку GaAs і утворюють двовимірний газ. Процес формування квантових точок починається з нанесення на поверхню AlGaAs ряду трафаретів, кожний з яких має форму кола. Після цього проводиться глибоке травлення, при якому видаляється весь шар AlGaAs і частково шар GaAs (це видно з рис. 30). У результаті електрони виявляються замкнутими у циліндрах, що утворилися. Діаметри мають порядок 500 нм.

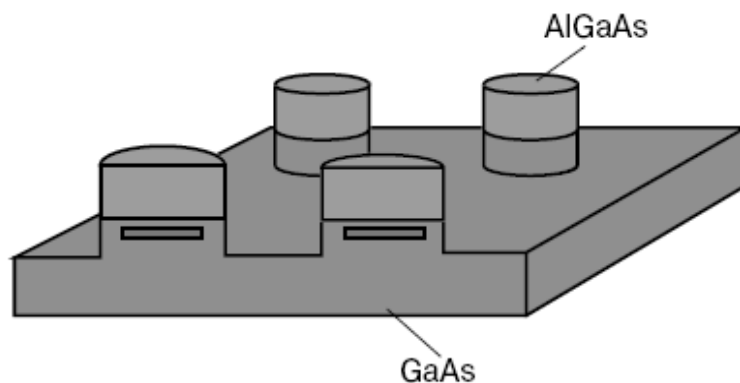


Рис. 30. Квантові точки, сформовані у двовимірному електронному газі на межі двох напівпровідників

У квантовій точці рух обмежений у трьох напрямках і енергетичний спектр повністю дискретний, як в атомі. Тому квантові точки називають ще штучними атомами, хоча кожна така точка складається з тисяч або навіть сотень тисяч справжніх атомів. Розміри квантових точок (можна говорити також про квантові ящики) порядку декількох нанометрів.

Подібно справжньому атому, квантова точка може містити один або декілька вільних електронів. Якщо один електрон, то це як би штучний атом водню, якщо два – атом гелію і т. п.

Квантові точки можуть бути отримані за допомогою:

- колоїдальних хімічних середовищ;
- керованим затвердінням у процесі епітаксiального зростання;
- флуктуацій розміру в умовних квантових колодязях;
- нановиробництва.

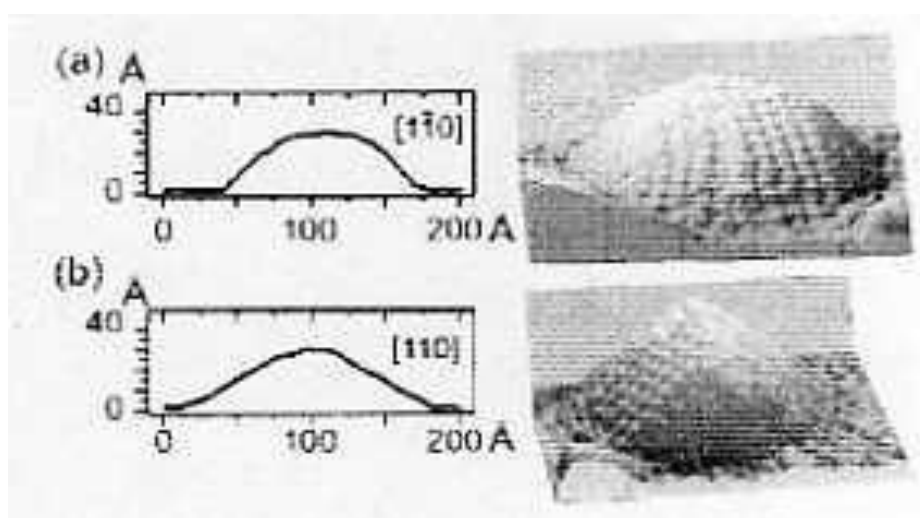


Рис. 31. Тривимірні зображення квантової точки, вигляд з різних напрямів

Колоїдальні точки. Колоїдальні точки є вільними, тобто вони не сховані усередині іншого напівпровідника. Таким чином, вони вільні від натягнення. Вони закриті органічними молекулами, що використовуються для запобігання згортання маленьких точок у процесі їх зростання. Розмір цих молекул можна контролювати у процесі зростання та їх форма наближається до сферичної. Колоїдальні технології були розвинуті достатньо глибоко в основному для систем II – IV (CdS, CdSe) і нещодавно для напівпровідників III – V груп (InP, OaP, InAs).

У зв'язку з досконалою універсальністю розмірів, можна проводити спектроскопічні дослідження високої роздільної здатності. Останні виявили нові фізичні ефекти, включаючи значне розширення

взаємодії електронно-діркового обміну відповідних масивних твердих тіл, передача заряду у збудженому стані, незвичайна поведінка (відносно мас) під тиском, і визначення до 10 збуджених станів електронно-діркових переходів. Тепер стала можливою заміна органічної протравленої оболонки навколо цих точок неорганічними напівпровідниками – наприклад: CdSe (ZnS) – таким чином отримали структури «ядро – оболонка». Були створені масиви колоїдальних точок. Більш того, вхідні структури, що забороняють завантаження колоїдальних квантових точок носіями, недавно стали можливі для точок розмірами 6 нм.

Кероване затвердіння. Розглянемо яким чином відбувається кероване затвердіння плівки матеріалу А вирощеного на субстраті створеному з матеріалу В. Різниця між атомними розмірами А і В повинна бути достатньо великою. Приклади А/В пар включають InAs|GaAs і InP|GaInP. Якщо зупинити металоорганічне хімічне випаровування або молекулярно-променеве епітаксіальне зростання відразу перед об'єднанням острівців, можна отримати універсальний набір точок матеріалу А.

Форми цих точок сильно відрізняються. Вони з'являються у вигляді пірамід, але накраплення змінює форму і склад. Спектроскопічні і транспортні зміни цих точок розкрили мультіексітонні переходи (декілька електронів і декілька дірок розпадаються разом). Також були знайдені ефекти кулонівської блокади, де завантаження точки електронами викликає кулонівське відштовхування електронів від інших електронів. Отже електронне притягання вимагає підвищення вхідної напруги.

Флуктуації розмірів у квантових ямах. Флуктуації розмірів у квантових ямах порушують періодичність у двох розширених напрямках, таким чином викликаючи утворення точки. Керування формою і розміром є досить складним процесом, але дозволяє спостерігати надзвичайно точні спектроскопічні риси. Фактично, багато з недавніх досягнень одноточкової спектроскопії і наноядерного магнітного резонансу або нанофотолюменісценції були сфокусовані на цьому типі точок.

Нановиробництво. Нановиробництво квантових точок дає змогу вивчати транспортні властивостей, такі як спостереження переходу електронів поодиноці у точки. Це розкриває послідовність переходів та правила відбору в атомній фізиці в енергетичних масштабах міліелектронвольт (замість приблизно 10 eV). Аналогія з атомною фізикою (але із стисненням енергетичного масштабу в 10000 разів!) дозволяє вивчати «атомоподібну фізику», використовуючи магнітні поля, доступні у лабораторних умовах.

ФОТОННІ КРИСТАЛИ

Із загальної точки зору фотонний кристал є суперграткою (crystal superlattice) – середовищем, в якому штучно створено додаткове поле з періодом, що на порядки перевищує період основної ґратки. Для фотонів таке поле одержують періодичною зміною коефіцієнту заломлення середовища – в одному, двох або трьох напрямках (1D-, 2D-, 3D-фотонні структури відповідно). Якщо період оптичної суперґратки порівняний із довжиною електромагнітної хвилі, то поведінка фотонів кардинально відрізняється від їх поведінки у ґратці звичайного кристала, вузли якого знаходяться один від одного на відстані, багато меншій довжини хвилі світла. Тому такі ґратки і отримали особливу назву – фотонні кристали.

Першим застосуванням таких структур стало виготовлення діелектричних покриттів із унікальними оптичними характеристиками, вживаних для створення високоефективних оптичних спектральних фільтрів і зниження небажаного віддзеркалення, діелектричних дзеркал із коефіцієнтом віддзеркалення, близьким до 100%. Звичайна штрихова дифракційна ґратка – це теж приклад 1D-фотонних структур. Розповсюдження випромінювання у такій решітці визначається умовою максимуму інтерференції світла, розсіяного на вузлах, і залежить від кута між напрямом хвильового вектора і осями дифракційної ґратки – фотонного кристала.

На рис. 32 схематично показано явище дифракції променя світла на періодичних структурах різної розмірності. При розсіянні фотонів на 1D- і 2D- структурах завжди знаходяться такі напрями розповсюдження дифрагованого проміння, для якого умова максимуму інтерференції виконана. Для одновимірного кристала – нитки (а), такі напрями утворюють конічні поверхні, а у двовимірному випадку (б) – сукупність окремого, ізольованого один від одного проміння.

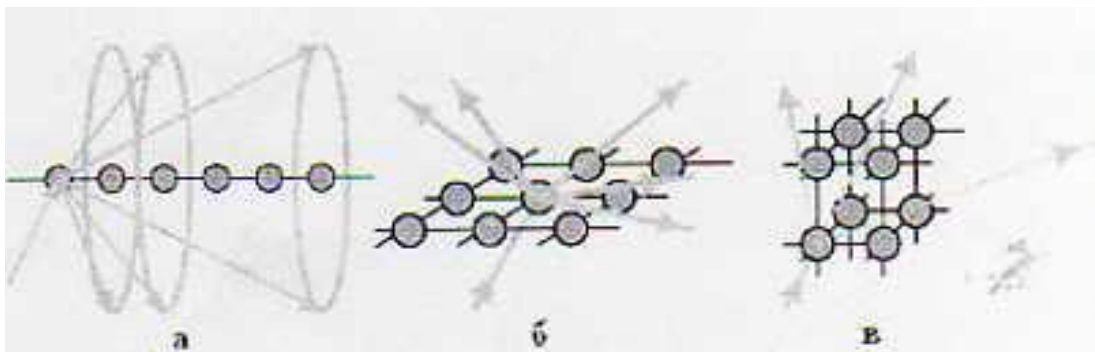


Рис. 32. Дифракція проміння на 1D-, 2D-, 3D-структурах

Тривимірний випадок (в) принципово відрізняється від одновимірного тим, що умова максимуму інтерференції для даної довжини хвилі світла може виявитися нездійсненою ні для одного з напрямів у просторі. Розповсюдження фотонів з такими довжинами хвиль у тривимірному кристалі неможливе, а відповідні їх енергії утворюють заборонені фотонні зони.

Історично склалося так, що теорія розсіяння фотонів на тривимірних ґратках почала інтенсивно розвиватися з області довжин хвиль $\sim 0,01-1$ нм, що лежать у рентгенівському діапазоні, де вузлами фотонного кристалу є самі атоми. А ось у НВЧ-області радіодіапазону кристалічну ґратку для фотонів можна «збирати руками» з об'єктів макроскопічного розміру. Перший фотонний кристал був створений Яблоновичем у 1990 році саме для роботи в НВЧ-діапазоні фрезеруванням шматка пластмаси розміром у декілька сантиметрів.

Фотонні кристали мають багато спільного з іншим цікавим фізичним об'єктом – квантовими кристалами. Останні

характеризуються тим, що амплітуда нульових коливань їх частинок за порядком величини порівняна з періодом кристалічної ґратки, і в них спостерігаються явища тунелювання та інтерференції. Причому, якщо спочатку до квантових кристалів відносили лише структури, побудовані з частинок одного сорту, то надалі з'ясувалося, що аналогічними властивостями володіють кристали, що містять розчинений водень, електрони, а також квазічастинки – екситони, дефектони та ін.

Традиційно оптичні та електричні середовища розглядалися незалежно один від одного. Правда, напівпровідникові оптичноелектронні прилади вже вимагали до себе особливої уваги через необхідність поєднання умов провідності електричного струму з можливістю розповсюдження світла.

Продовжуючи аналогію, фотонні кристали можна розділити на провідники, ізолятори, напівпровідники і надпровідники.

Фотонні провідники мають широкі дозволені зони. Це прозорі тіла, в яких світло проходить велику відстань, практично не поглинаючись.

Інший клас фотонних кристалів – фотонні ізолятори – мають широкі заборонені зони. Такій умові задовольняють широкодіапазонні багатошарові діелектричні дзеркала. На відміну від звичайних непрозорих середовищ, фотонні ізолятори світло не поглинають.

Щодо фотонних напівпровідників, то вони мають більш вузькі, у порівнянні з ізоляторами, заборонені зони. На рис. 33 показано співвідношення дозволених і заборонених енергетичних зон, що відповідають різним випадкам: фотонний провідник (а), фотонний ізолятор (б), фотонний напівпровідник (в), поглинач спонтанного випромінювання (г) і фотонний ідеальний провідник (надпровідник) (д). Тут E_b – ширина дозволеної фотонної зони, E_g – ширина забороненої фотонної зони, E_e – ширина забороненої електронної зони.

Фотонні кристали передбачається використовувати для створення оптичних інтегральних схем так само, як звичайні

напівпровідники, метали і діелектрики використовуються для створення електронних інтегральних схем.

Великий інтерес представляє синтез фотонних кристалів для роботи у видимій і, примикаючих до неї, ближній інфрачервоній та ультрафіолетовій областях спектру.

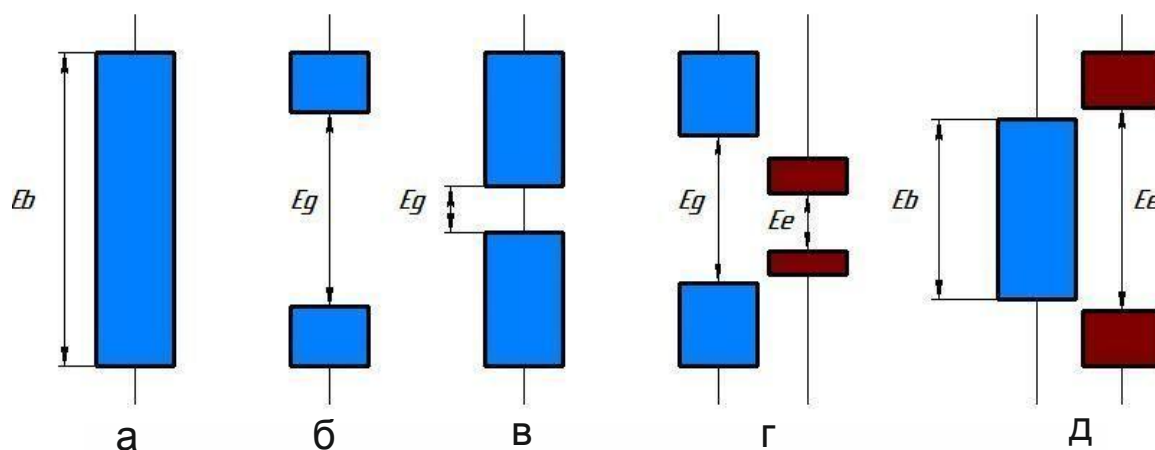


Рис. 33. Заборонені фотонні та електронні зони у кристалах

Фотонні кристали у природі – велика рідкість. Із стародавніх часів людину, що знайшла такий кристал, очаровувала в ньому особлива веселкова гра світла. Це оптичне явище, назване іризація, характерне для таких мінералів, як кальцит, лабрадор, опал. Від гри світла в останньому відбувається термін опалесценція, що позначає особливий, характерний тільки для цього кристала тип розсіювання випромінювання.

Штучні фотонні кристали

Кластерна супергратка опала є прототипом для створення штучних фотонних кристалів. Наприклад, в одній із найперших робіт по синтезу фотонних кристалів, виконаної у Фізико-технічному інституті (Санкт-Петербург) і МДУ у 1996 році, була створена

технологія отримання оптично досконалих синтетичних опалів за діаметром сфер, пористістю, показником заломлення.

Гратка, утворена щільно упакованими сферами з двооксиду кремнію (рис. 34, а), які містять пустоти, що займають до 25% від загального об'єму кристала, які можуть заповнюватися речовинами іншого сорту. Зміна оптичних властивостей опалів при наповненні пустот водою була відома уже вченим стародавнього світу: дуже рідкісний різновид опалу – **гідрофон (hydrophane)** стає прозорим при зануренні у воду.

У сучасних розробках цю властивість фотонного кристала намагаються використовувати для створення перемикача світла – оптичного транзистора.

Прикладом подібних робіт є дослідження, проведені в університеті Торонто, в яких використовувалася кремнієва гратка штучного опалу (рис. 34, б). Отриманий кристал не пропускав світло у вузькій смузі довжин хвиль від 1,38 мкм до 1,62 мкм. Додаткові властивості йому додали, покривши внутрішню поверхню вузлів – пустот – тонким шаром речовини з іншим коефіцієнтом заломлення (рис. 34, в).

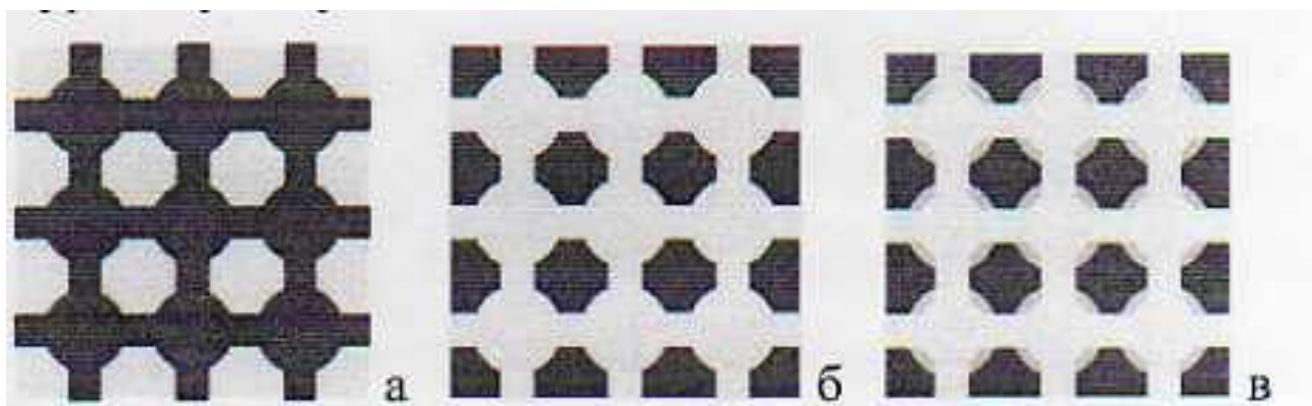


Рис. 34. Штучні фотонні кристали, створені на основі опалу

У Торонто для цього використовували рідкокристалічну композицію, це дозволило керувати положенням забороненої зони за допомогою магнітного і електричного полів і таким чином – маніпулювати світловими потоками у кристалі.

Дослідники з Sandia National Laboratories вирішили підійти до отримання фотонних кристалів із іншого боку і вибрали як основний інструмент оптичну літографію. Тип створюваних ними структур був названий дров'яним стесом (рис. 35).

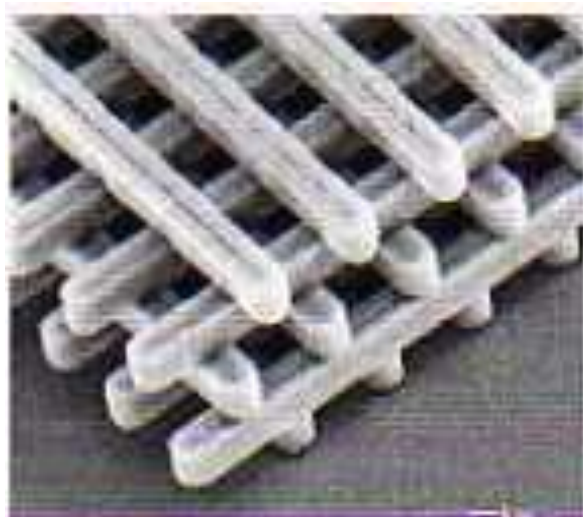


Рис. 35. Фотонний кристал створений у Sandia National Laboratories

Не дивлячись на явну відмінність цієї технології від тієї, що застосовується в університеті Торонто, мета отримання фотонних кристалів у лабораторіях Sandia та ж сама – створення мікропотужних лазерів, оптичних комп'ютерів і засобів зв'язку.

Методи оптичної літографії вдосконалюють також групи дослідників із Оксфордського університету (Англія) та університету Осаки (Японія).

Одна з цікавих можливостей – створення пасток для фотонів і, відповідно, пристроїв зберігання та обробки інформації на їх основі. Така пастка є областю у кристалі, вихід випромінювання з якої заборонений через відсутність в пастці матеріалів фотонної «зони провідності». Конструкція аналогічна зарядженому провіднику, оточеному з усіх боків діелектриком. З другого боку, замикання фотона, маса спокою якого рівна нулю, принципово відрізняється від замикання електрона, що має кінцеву масою. Тут ситуація формально схожа на зупинку світла, носієм якого є фотони.

Якщо зупинити фотон у вільних умовах, то він зникне, оскільки вся його енергія пов'язана з рухом. Але в даному випадку йдеться не про вільні фотони, а про квазічастинки, утворені когерентною

взаємодією світла з кристалом – фізики вже охрестили їх **важкими фотонами (heavy photons)**. Явище захоплення, або **полонення (confinement)**, випромінювання давно знайоме оптикам по ряду ефектів, що спостерігалися у спектрах газового розряду.

Захоплення випромінювання у фотонних кристалах – принципово нове явище, оскільки відбувається без процесу багатократного поглинання і випуску фотонів. Воно тут просто неможливе через певні співвідношення між параметрами фотонних і електронних енергетичних зон. Тому перенесення випромінювання при його полоненні у фотонному кристалі носить впорядкований характер, істотно відрізняючись від відомого раніше хаотичного руху у газовому середовищі.

У роботах, виконаних у дослідницьких центрах Гарвардського університету, також повідомлялося про «зупинку» світла. Тут хвильовий цуг, що займає у порожньому просторі декілька кілометрів, був стиснутий до розмірів у декілька міліметрів, що відповідає зниженню групової швидкості світла до сотні метрів у секунду. Експериментатори записували у вхідному світловому сигналі інформацію з частотою модуляції 1 кГц, а потім відновлювали її із стиснутого стану. Таким чином, було безпосередньо продемонстровано створення елементів пам'яті на важких фотонах.

У разі важких фотонів, чию швидкість можна знизити до надзвичайно малої величини, нелінійні процеси йдуть із великою ефективністю, і для реалізації нелінійного режиму потрібна набагато менша густина потужності випромінювання.

Згадувана Naval Research Laboratory виготовляє фотонні кристали з оптимальними властивостями, для конкретних приладів – оптичних перемикачів і переривачів світла, оптичних датчиків і підсилювачів, оптоелектронних компонентів ширококутового зв'язку та ін. Як вузли кристалічної ґратки тут застосовуються сильно витягнуті трубчасті утворення, заповнені оптичними матеріалами з різко вираженими нелінійними властивостями. А в

дослідницькому центрі NEC Institute (Прінстон, Англія) займаються розробкою нелінійних середовищ для фотонних кристалів.

На рис. 36 показана схема оптичного транзистора, принцип дії якого оснований на захопленні фотонів. Тут на довжині вхідних сигналів випромінювання закривається, забезпечуючи високу ефективність нелінійного перетворення випромінювання по частоті. Для результуючого випромінювання фотонний кристал є провідним, і воно виходить із транзистора по фотонному провіднику.

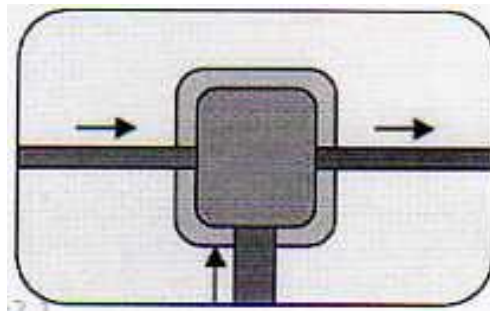


Рис. 36. Схема оптичного транзистора

Справжню революцію в оптоелектроніці здатні провести розробки низькопорогових (**low-threshold**) або навіть безпорогових (**thresholdless**) лазерів, що відкривають шлях для малосигнальної лазерної техніки — аж до однофотонних лазерів. Зразки лазерів на двовимірних фотонних кристалах створені, наприклад, у Кореї (Advanced Institute Science and Technology і Electronics and Telecommunications Research Institute). Лазер, що безперервно працює на довжині хвилі 1,604 мкм, збуджується 980-нанометровим InGaAs-лазером потужністю 9,2 мВт.

Ще одна унікальна властивість фотонних кристалів пов'язана з явищем надпровідності. Для фотонних кристалів, де інформація переноситься світлом, створення надпровідників, точніше, ідеальних фотонних провідників, по сусідству з фотонним ізолятором або фотонним напівпровідником не представляє принципових труднощів. Слід також відзначити, що звичайні надпровідники принципово не можуть працювати при дуже

великій частоті перемикання. На фотонні ідеальні провідники це обмеження не розповсюджується.

Ще одна можливість, що надається фотонним кристалам, – створення нового типу хвилеводів. Радіус кривізни звичайного скловолокна не може бути дуже маленьким, інакше світло покине хвилевід. Тому для зміни напрямку руху хвилі, наприклад, на кут 90 градусів потрібна відстань не менше десяти довжин хвиль (рис. 37, б). А у хвилеводі з фотонних кристалів потрібна буде відстань порядку однієї довжини хвилі і навіть менше (рис. 37, а). Така технологія вже реалізована на практиці у дослідницькому центрі Sandia National Laboratories у мікрохвильовому і ближньому інфрачервоному діапазоні.

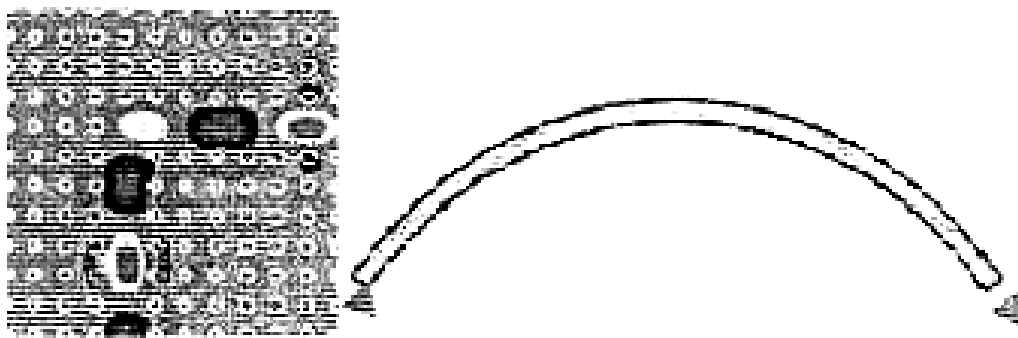


Рис. 37. Поворот променю у хвилеводі

Густина упаковки функціональних вузлів кристалофоніки нижче, ніж у електронних компонентів, проте можливість створення вже у найближчі роки оптичних компонентів, інтегральних схем нового типу, здатних до того ж використовувати весь об'єм кристала, а не тільки тонку плівку на його поверхні, є добрим стимулом для дослідників.

Вихід розробки фотонних кристалів оптичного діапазону на рівень комерційного застосування швидше за все відбудеться у сфері телекомунікацій. Пов'язано це з випереджаючим ходом досліджень 2D-фотонних кристалів, на основі яких можна створювати оптоволокно нового типу. Зразкова структура фрагмента центральної

частини одного з типів такого волокна показана на рис. 38, а. Кристал складається зі спечених скляних ниток, центральна з яких – порожниста. Таке волокно у поперечному перерізі є двовимірним кристалом із зонною структурою фотонного ізолятора.

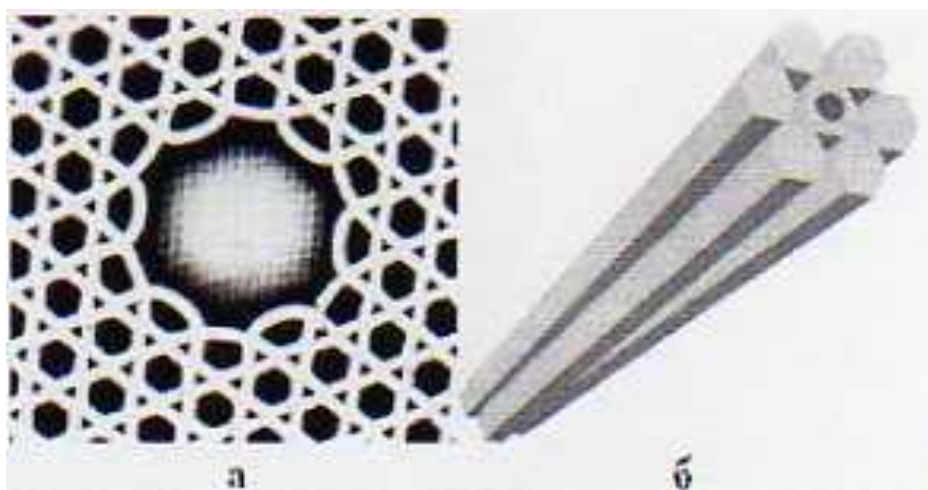


Рис. 38. Фотонні хвилеводи

При цьому у поздовжньому напрямі волокно є ідеальним провідником. Зображення торця хвилеводу, освітлюваного з протилежної сторони білим світлом, отримано за допомогою оптичного мікроскопа, період ґратки – приблизно 5 мкм, діаметр отвору у центральній частині – один мікрон. Експерименти показали, що такі кристалічні хвилеводи здатні передавати набагато більшу оптичну потужність, ніж звичайні волокна. На основі фотонних кристалів проводять технологічні розробки інших компонентів телекомунікаційної техніки, у першу чергу – пасивних оптичних фільтрів, переривачів і низькопорогових лазерів.

ГРАФЕН

Графен (англ. Graphene) – двовимірна модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, які знаходяться в sp^2 -гібридизації і з'єднані за допомогою σ - і π -зв'язків в гексагональну двовимірну кристалічну ґратку (рис. 39). Його можна представити як одну площину графіту, відокремлену від об'ємного кристала.

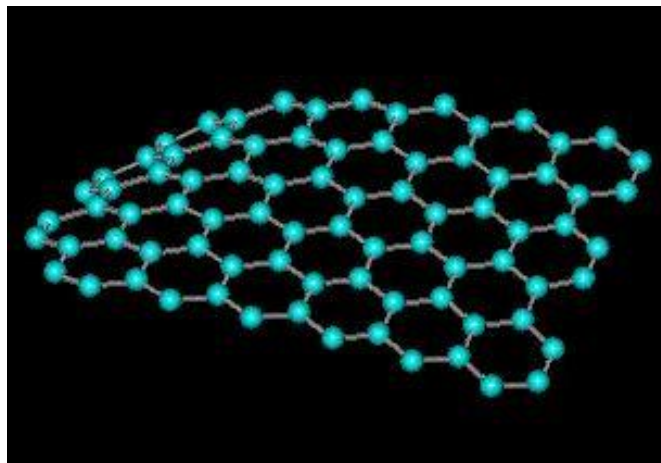


Рис. 39. Структура графену

За оцінками, графен має велику механічну жорсткість і має рекордно велику теплопровідність (~ 1 ТПа і $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ відповідно). Висока рухливість носіїв заряду (максимальна рухливість електронів серед усіх відомих матеріалів) робить його перспективним матеріалом, зокрема, як майбутню основу наноелектроніки і можливу заміну кремнію в інтегральних мікросхемах.

Основний з існуючих на сьогодні способів отримання графена в умовах наукових лабораторій заснований на механічному роз'єднанні шарів графіту від високоорієнтованого графіту. Такий метод дозволяє отримувати найбільш якісні зразки з високою рухливістю носіїв заряду. Інший відомий спосіб – метод термічного розщеплення підкладки карбіду кремнію.

За «передові дослідження з двовимірним матеріалом – графеном» А. К. Гейму і К. С. Новосьолову була присуджена Нобелівська премія з фізики за 2010 рік.

Якість графена для електротранспортних вимірювань характеризується таким параметром, як рухливість носіїв заряду, який характеризує силу відклику носіїв струму на прикладене електричне поле. Двовимірний електронний газ в напівпровідникових гетероструктурах має рекордну рухливість при температурах нижче 1 К. Ця рухливість являє собою один з основних параметрів, необхідних для створення швидкодіючих високочастотних транзисторів.

Унікальні властивості графена проявляються і в оптиці. Зокрема, графен дозволяє оком «побачити» постійну тонкої структури a , порівнюючи інтенсивність світла, яке пройшло через закриту графеном апертуру і яке пройшло вільно. Коефіцієнт проходження для графена в області видимого світла добре описується простою формулою $T \approx 1 - \pi\alpha \approx 97,7\%$. Постійна тонкої структури виявляється пов'язана з величиною кванта опору, який вимірюється в квантовому ефекті Холла. У цьому випадку точність її настільки висока, що дозволяє використовувати графен для створення еталона опору, $R_K = h/e^2 = 25\,812,807557\,(18)\,\text{Ом}$.

Завдяки сильним вуглецевим нековалентним зв'язкам графен інертний по відношенню до кислот і лугів при кімнатній температурі. Проте присутність певних хімічних сполук в атмосфері може призводити до легування графена, що знайшло застосування в рекордно чутливих сенсорах – детекторах окремих молекул.

Кристалічна ґратка графена являє собою площину, що складається з шестикутних осередків, тобто є двовимірною гексагональною кристалічною решіткою. В елементарній комірці кристала знаходяться два атоми. Відстань між найближчими атомами вуглецю в шестикутнику становить 0,142 нм. Постійна ґратки $a = 0,246$ нм. Ефективна маса електронів і дірок в графені дорівнює нулю, але в магнітному полі виникає інша маса, пов'язана з рухом електрона по замкнутих орбітах (циклотронна маса). Теоретично показано, що основне обмеження рухливості електронів і дірок в графені (на Si підкладці) виникає через заряджені домішки у діелектрику (SiO_2), тому зараз проводяться роботи по отриманню вільновисячих плівок графена, що повинні збільшити рухливість до $2 \cdot 10^6 \cdot \text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В даний час максимально досягнута рухливість становить $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Якщо взяти сильно леговану підкладку кремнію з діелектриком, то її можна використовувати як зворотній затвор, за допомогою якого можна управляти концентрацією носіїв заряду в графені і навіть змінювати його тип провідності.

Перспективи використання графену

Однією з важливих властивостей графена є його неймовірна міцність при дуже малій товщині. Чистий графен – це плоский шар з окремих атомів вуглецю, який в мільйон разів тонше людського волосся та міцніше сталі в 200 разів. Але чистий графен нестабільний (він згортається в трубку), через що довгий час виникали труднощі з його отриманням.

Американськими фізиками було з'ясовано, що пластик легко змішується з графеном. В результаті цього відкриття був отриманий дуже міцний матеріал, з якого будуть створювати не тільки прості технічні пристрої, але і космічні ракети.

Камера для смартфона. Нещодавно Nokia запатентувала світлочутливу матрицю, що складається з декількох шарів графену. Пізніше з'ясувалося, що використання матеріалу в датчиках камер дозволить збільшити їх світло-чутливість в тисячу разів, а енергії буде витрачатися набагато менше (рис. 40).

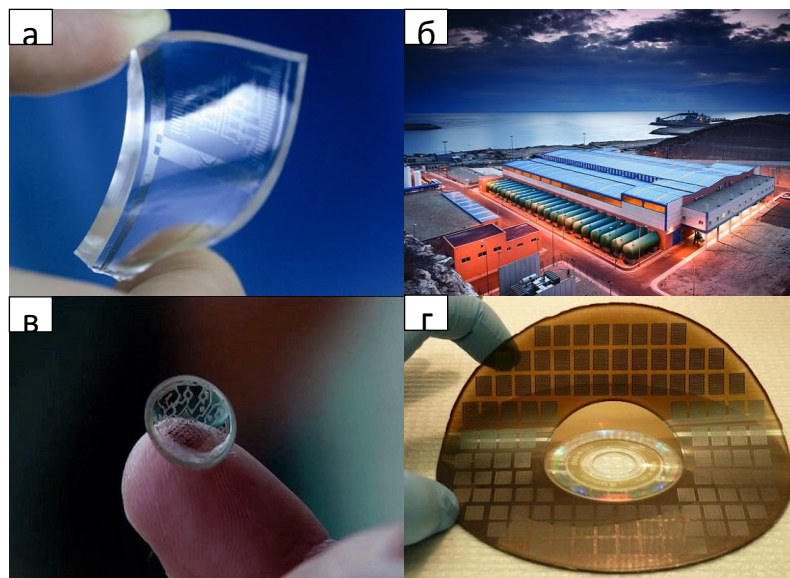


Рис. 40. Приклади практичного використання графену: а – світлочутлива матриця; б – опріснення морської води; в – контактні лінзи з вмонтованим дисплеєм; г – швидко зарядні акумулятори

Опріснення солоної води. За допомогою графена відбудеться здешевлення процесу перетворення морської води в прісну. Фільтр представляє собою графенову мембрану з найдрібнішими отворами. Ці отвори настільки малі, що не пропускають частинки солі. Пристрій буде міцним і довговічним, його можна буде використовувати для опріснення води у великих обсягах (рис.40, б).

Контактні лінзи. Корейські вчені представили прототип контактної лінзи з світлодіодом на основі графену. Завдяки розміру пристроїв на їх основі можна буде виготовляти дисплеї, які вживлюватимуться в око. Вважається, що саме такими гаджетами ми будемо користуватися після Google Glass (рис. 40, в).

Навушники з графена. У таких навушниках використовується мембрана з графена радіусом в 7 мм і товщиною в 30 нм. Навіть не оптимізований прототип цієї моделі видавав звук, порівнянний за якістю з навушниками дорогих і відомих брендів. Вчені стверджують, що якщо модифікувати і оптимізувати дану мембрану, то можна досягти вражаючих результатів.

«Вічні» флешки. З графена можна створювати флеш-пам'ять, яка буде зберігати інформацію тривалий час. Вчені показали, що звичайна флешка за 10 років втрачає половину записаної інформації, в той час як її графеновий аналог – лише 8%. Дана технологія може застосовуватися скрізь, де є необхідність у довготривалій флеш-пам'яті, наприклад, в процесорах.

Швидкозарядні акумулятори. Крім неймовірної міцності, графен має і відмінні провідні властивості. Вчені запропонували спосіб створення суперконденсатора за допомогою DVD-приводу. Відбувається це так: оптичний диск покривається шаром оксиду графіту, а потім лазером DVD-приводу випалюються обриси електродів. Під дією червоного лазера оксид графіту перетворюється на графен, електропровідність якого в 6 разів вище, ніж у вихідного матеріалу. Менш ніж за півгодини вдається отримати понад 100 графенових суперконденсаторів на одному диску, кожен з яких вже можна використовувати в якості акумулятора (рис. 40, г).

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК

Зараз існує ряд промислових методів одержання наночастинок різних матеріалів. Розглянемо фізичні основи деяких з них.

Газовий синтез (конденсація пари)

Наночастинки отримують випаровуванням металу, сплаву, напівпровідників в атмосфері інертного газу низького тиску з подальшою конденсацією пари на холодній підкладці або поблизу неї. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини швидко втрачають кінетичну енергію із-за зіткнення з атомами газу і утворюють сегрегації (кластери).

Перші роботи в цьому напрямі були виконані ще в 1912 році. Сучасні установки розрізняються способом введення випарованого матеріалу, способом підведення енергії для випаровування, робочим середовищем, організацією процесу конденсації, системою збору отриманого порошку. Метод ґрунтується на нагріванні речовини до її активного випаровування і конденсації парів на підкладки. Випаровування металу може походити з спеціального тугоплавкого тигля або самого металевого дроту. Інший випадок, коли металевий порошок упорскується в камеру в струмені рідини. Підведення енергії може здійснюватися безпосереднім нагрівом, пропусканням електричного струму через дріт, розрядом електродуги в плазмі, індукційним нагрівом струмами високої і надвисокої частоти, лазерним випромінюванням, електронно-променевим нагрівом. Випаровування і конденсація можуть протікати у вакуумі, в нерухомому інертному газі, в потоці газу чи струмені плазми.

Для отримання керамічні нанопорошки використовують спеціально розроблені методи конденсації. На рис.41 приведена схема установки для добування керамічних нанопорошків з металоорганічних прекурсорів. Тут випарником є трубчастий реактор, в якому прекурсор змішується з інертним газом, що несе, і

розкладається. Безперервний потік кластерів або наночастинок, що утворюється, потрапляє з реактора в робочу камеру і конденсується на холодному циліндрі, що обертається. Успішне проведення процесу забезпечується малою концентрацією прекурсора в інертному газі, швидким розширенням і охолодженням газового потоку при виході з реактора в робочу камеру, низьким тиском в робочій камері. Самостійне завдання – збирання наночастинок після конденсації. Їх осадження утруднене, оскільки вони беруть участь в броунівському русі. Для їх збору використовують спеціальні пристрої.

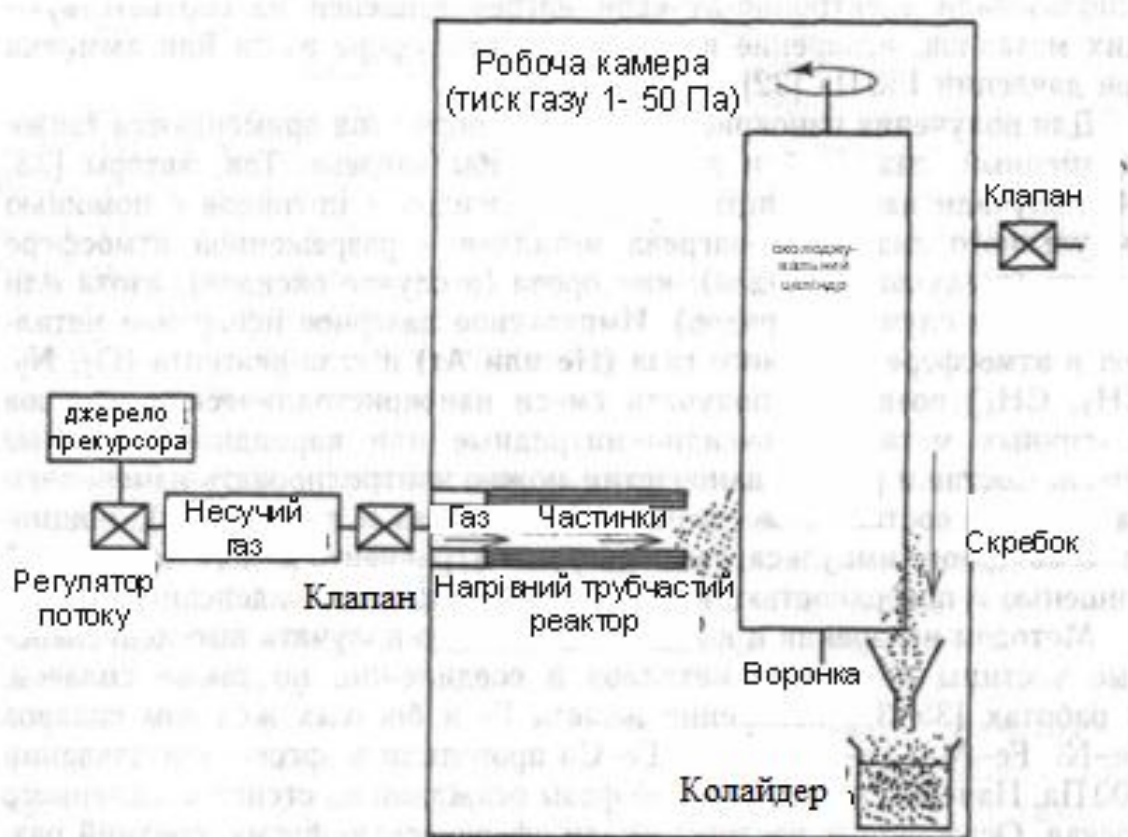


Рис. 41. Схема установки для одержання нанокристалічних керамічних порошків методом конденсації пару

Методом газового синтезу отримують наночастинок чистих речовин, сплавів, оксидів Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , нітрид і карбіди перехідних металів, нанокристалічні суміші оксидів металів, оксидно-нітридні і карбідно-нітридні суміші.

Нанокристалічні суміші оксидів металів, оксидно-нітридні і карбідно-нітридні суміші отримують при додаванні в інертну

атмосферу газів реагентів (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4). При зміні умов синтезу можна отримувати наночастинки розміром в середньому від 2 нм до декількох сотень з певним характером їх розподілу за розмірами. Дрібніші частинки контрольованого розміру (400-650 атомів) отримують методом розділення кластерів по масі в часопролітному мас-спектрометрі.

Частинки з розмірами менш 20 нм мають сферичну форму, а крупніші частинки можуть мати огранку. В ізольованих нанокластерах практично відсутні дислокації, проте можуть виникати більш енергетично вигідні дефекти для малих кристалів – дисклінації. Властивості ізольованих наночастинок великою мірою визначаються вкладом поверхневого шару. Високорозвинена поверхня ізольованих нанокристалічних частинок дуже збільшує їх реакційну здатність і, у свою чергу, сильно утрудняє їх вивчення.

Плазмохімічний синтез

Одним з найпоширеніших хімічних методів одержання ультрадисперсних порошків металів, нітриду, карбідів, оксидів, бориду, а також їх сумішей є плазмохімічний синтез. Для цього методу характерні дуже швидке (за $10^{-3} - 10^{-6}$ с) протікання реакції далеко від рівноваги і висока швидкість утворення зародків нової фази за відносно малої швидкості їх росту.

При плазмохімічному синтезі використовують низькотемпературну (400-800K) азотну, аміачну, вуглеводневу, аргонову плазму, яку створюють за допомогою електричної дуги, електромагнітного високочастотного поля або їх комбінації в реакторах, званих плазмотронами. У них потік вихідних речовин (газоподібних, рідких або твердих) швидко пролітає крізь зону плазми і отримує від неї енергію для проведення реакцій хімічного перетворення. Плазму може утворювати і сама вихідна речовина.

Принципова схема апарату з електродуговим генератором плазми приведена на рис. 42. Реактор включає такі основні вузли: електроди 7, патрубки 1 для входу плазмоутворюючого газу, котушки

електромагнітів 2, для підтримки плазмової дуги, патрубки 3 для введення реагентів, пристрої введення холодного газу 4, приймальний пристрій продуктів синтезу 6, стовп дуги, що утворюється між електродами 8 утворює потік плазми 5; при цьому в реакторі досягається температура 1200 – 4500К.

Характеристики одержаних порошків залежать від використовуваної сировини, технології синтезу і типу плазмотрона. Їх частинки є монокристалами і мають розміри 10-100 нм і більше. Для цього методу є характерним широкий розподіл наночастинок за розмірами і як наслідок цього наявність досить великих (до 1-5мкм) частинок, а також високий вміст домішок у порошку.

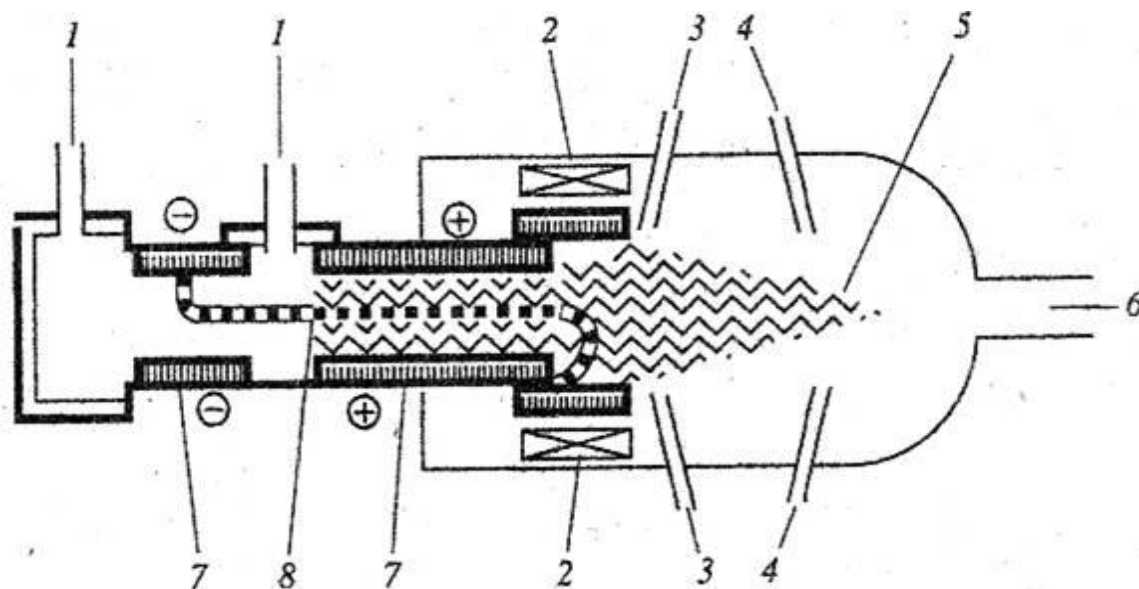


Рис. 42. Схема реактора з електродуговим плазмотроном

Часто використовують реактори, де в потік реакційної суміші через спеціальне вікно вводиться лазерне випромінювання. У частині їх перетину виникає реакційна зона, де відбувається утворення частинок. Розмір частинок залежить від тиску реактора і інтенсивності випромінювання лазера, яким легко керувати. Це дозволяє отримувати більш вузький розподіл частинок за розмірами. У такий спосіб отримують, наприклад, порошок нітриду кремнію з розмірами частинок 10-20 нм.

Після відкриття вуглецевих нанокластерів – фулеренів у 1985 році, зусилля учених були направлені на одержання нових молекулярних кластерів інших речовин. У 1992 році методом плазмохімічного газофазного синтезу отримані молекулярні заряджені кластери $\text{Ti}_8\text{C}_{12}^+$ у формі пентадодекаедра (рис. 43).

У якості інертного газу використовувався гелій, а реагентами були вуглеводні (метан, етилен ацетилен пропилен і бензол) і пари титану (тиск газу в реакторі складав 0,7мм.рт.ст.)

Пізніше були виявлені інші кластери M_8C_{12} таких перехідних металів як Zr, Hf, V, Cr, Mo, Fe. Висока стабільність цих кластерів пояснюється особливостями їх геометричної і електронної структури.

Отримані кластери одержали назву металокарбони. Дослідження показали, що кластери Ti_8C_{12} інертні до неполярних молекул, наприклад азоту і кисню. Кристали з кластерів утворені за рахунок сил Ван-дер-Ваальса повинні бути стійкі на повітрі.

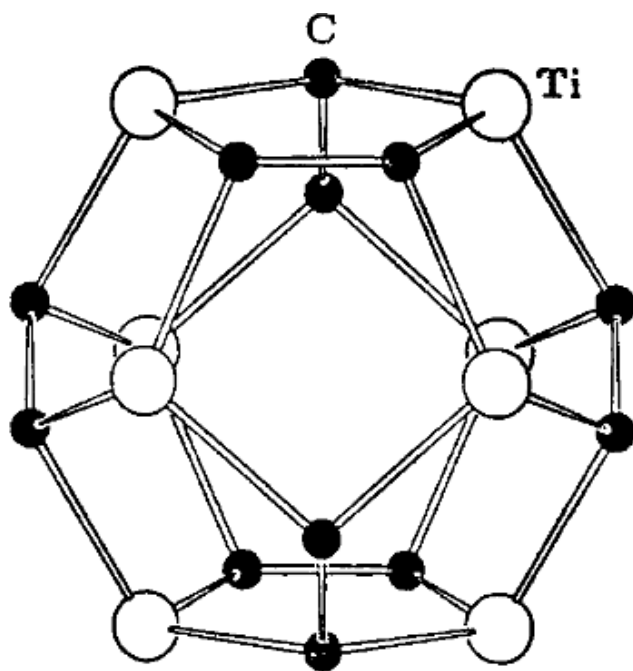


Рис. 43. Додекаедрична структура молекулярного кластера Ti_8C_{12}

Слід зазначити, що використання плазмохімічного синтезу забезпечує формування лише карбідних фаз з ГЦК структурою, тоді як газофазний синтез (із застосуванням лазерного нагріву плазми) забезпечує формування, як карбідних частинок, так і металокарбонів. Підвищення вмісту вуглецю в плазмі і підвищення потужності лазерного підігріву сприяє утворенню кластерів M_8C_{12} і здвоєних додекаедрів типу $M_{13}C_{22}$.

Зараз плазмохімічний синтез з різними способами створення плазми є одним з перспективних методів одержання різних нанокристалічних матеріалів.

Осадження із колоїдних розчинів

Спосіб одержання наночастинок з колоїдних розчинів полягає в їх синтезі з вихідних реагентів розчину. В певний момент часу реакція переривається і дисперсна система переводиться з рідкого колоїдного стану в дисперсний твердий. Наприклад, нанокристалічний сульфід кадмію може бути отриманий при осадженні з розчину перхлората кадмію і сульфиду натрію. Зростання розмірів наночастинок переривають різким підвищенням pH рівня розчину.

На відміну від інших методів одержання ізольованих наночастинок, метод осадження з колоїдних розчинів дозволяє отримувати частинки з дуже вузьким розподілом за розмірами. Основною проблемою методу є запобігання коалесценції наночастинок. Так, наприклад, стабілізація металевих кластерів досягається введенням молекул полімеру. Отримані в такий спосіб металеві кластери золота, платини, паладію можуть містити від 300 до 2000 атомів, з ГЦК або ГЦП структурою. В кластерах, стабілізованих молекулами полімеру, можна виділити ядро з металу, в якому найближчими сусідами атома металу є лише металеві атоми,

та зовнішню оболонку з металевих атомів, які частково пов'язаних з молекулами полімеру.

Для здобуття колоїдних частинок оксидів використовують гідроліз солей металів. Наприклад, оксиди титану, цирконію, алюмінію, ітрію можна отримати гідролізом відповідних хлоридів або гіпохлоридів. Для стабілізації колоїдних розчинів, щоб уникнути коагуляції наночастинок, використовують поліфосфати, аміни, гідроксильні іони.

Для здобуття високодисперсних порошків з колоїдних розчинів застосовується також криогенна сушка. Розчин розпиляється в камеру з криогенним середовищем і замерзає у вигляді дрібних частинок. Потім тиск газового середовища знижують так, щоб він був меншим за рівноважний тиск над замороженим розчинником. У подальшому матеріал нагрівають при безперервному відкачуванні для сублімації розчинника. У результаті утворюються пористі гранули, які прожарюють і отримують порошки.

До методів осадження можна віднести спосіб одержання нанокристалічних композицій з карбіду вольфраму і кобальту, призначених для виготовлення твердих сплавів. Колоїдні розчини солей вольфраму і кобальту висушують розпиленням, потім одержаний порошок піддають низькотемпературному карботермічному відновленню у зваженому шарі, завдяки чому зберігається висока дисперсність. Для гальмування зростання зерен і зменшення розчинності карбіду вольфраму в кобальті в суміш додають нестехіометричний карбід ванадію в кількості до 1 мас%. Кожна наноконпозиційна частинка WC-Co розміром біля 75 мкм складається з мільйонів нанокристалічних зерен WC розмірами менш 50 нм розподілених в матриці кобальту. Спіканням порошку отримують тверді сплави. Вони помітно стійкіші до утворення тріщин в порівнянні із звичайними крупнокристалічними сплавами того ж складу.

Термічне розкладання і відновлення

При термічному розкладанні використовують складні елементно- і металоорганічні сполуки; гідроксиди, карбоніли, форміати, нітрати, оксалати, амідні металів, які при певній температурі розпадаються з утворенням речовини, що синтезується, і виділенням газової фази. Наприклад, піролізом форміатів заліза, кобальту, нікелю, міді у вакуумі або інертному газі при температурі 470-530 К утворюються дисперсні порошки металів з розміром частинок 100-300 нм.

Широко вживані металеві каталізатори часто отримують просоченням пористого матеріалу розчином гідрооксиду або іншого з'єднання необхідного металу. Просочений пористий носій сушать, а потім прожарюють в атмосфері водню для відновлення металу. При цьому в порах носія утворюються каталітично активні дрібні металеві частинки.

Механосинтез

Методи механічного подрібнення наноматеріалів часто називають механосинтезом. Основою механосинтеза є механічна обробка твердих речовин. Механічний вплив при подрібненні матеріалів є імпульсним, тобто виникає поле напруг, яке потім релаксує не протягом усього часу перебування частинок в реакторі, а тільки в момент зіткнення часток і в короткий час після нього. Механічний вплив є локальним, так як відбувається не у всій масі твердого речовини, а там, де виникає і потім релаксує поле напруг. Завдяки локальності в невеликих областях матеріалу протягом короткого часу зосереджуються великі навантаження. Це призводить до виникнення в матеріалі дефектів, напруг, смуг зсуву, деформацій, тріщин. В результаті відбувається подрібнення речовини, прискорюється масоперенесення і перемішування компонентів,

активується хімічна взаємодія твердих реагентів. В результаті механічного стирання і механічного сплавлення може бути досягнута більш висока взаємна розчинність деяких елементів в твердому стані, ніж вона є в рівноважних умовах.

Дрібнення проводиться в кульових, планетарних, вібраційних, вихрових, гіроскопічних, струменевих млинах. Подрібнення в цих пристроях відбувається в результаті ударів і стирання.

Різновидом методу механічного подрібнення є механохімічний спосіб. При тонкому подрібненні суміші різних компонентів між ними прискорюється взаємодія. Крім того, можливе протікання хімічних реакцій, які при контакті, що не супроводжуються подрібненням, взагалі не спостерігаються при таких температурах. Ці реакції називаються механохімічними.

З метою формування наноструктури в об'ємних матеріалах використовують спеціальні механічні схеми деформування, які дозволяють досягти великих спотворень структури зразків при відносно низьких температурах.

Відповідно, до інтенсивної пластичної деформації відносяться наступні методи:

- Кручення під високим тиском;
- Рівноканальна кутова витяжка;
- Метод «пісочного годинника»;
- Метод інтенсивного тертя ковзанням.

В даний час більшість результатів отримано першими двома методами.

Останнім часом розробляються методи отримання наноматеріалів з використанням механічної дії різних середовищ. До цих способів відносяться кавітаційно-гідродинамічний, вібраційний способи, спосіб ударної хвилі, подрібнення ультразвуком і детонаційний синтез. Кавітаційно-гідродинамічний метод служить для отримання суспензій нанопорошків в різних дисперсійних середовищах.

Кавітація – від лат. слова «порожнеча» – утворення в рідині порожнин (кавітаційних бульбашок або каверн), заповнених газом,

паром або їх сумішшю. В ході процесу кавитаційні ефекти, викликані утворенням і руйнуванням парогазових мікропухирців в рідині протягом $10^{-3} - 10^{-5}$ с при тиску порядку 100 – 1000 МПа, призводять до розігрівання не тільки рідин, але і твердих тіл. Цей вплив викликає подрібнення частинок твердої речовини.

Подрібнення ультразвуком також засновано на розклинюється дії кавітаційних ударів.

Детонаційний синтез

Для одержання наноматеріалів застосовують детонацію вибухових речовин. За рахунок енергії ударної хвилі відбувається диспергування матеріалів з великими зернами, у яких можливі фазові перетворення.

Наночастки алмаза можна отримувати детонаційними синтезом. У способі використовується енергія вибуху, при цьому досягається тиск в сотні тисяч атмосфер і температури до декількох тисяч градусів. Ці умови відповідають області термодинамічної стійкості фази алмазу. Основна доля частинок алмазу має розмір 4-5 нм, що є наслідком того, що при малих розмірах наночастинок алмаз, а не графіт стає більш термодинамічно стабільною фазою вуглецю.

Електровибух

Одним з методів одержання порошків є електровибух провідника діаметром 0,1-1мм при проходженні по ньому потужного імпульсу струму тривалістю 10^4 - 10^6 с і з густиною 10^4 - 10^6 А/мм². На стадії вибуху коли температура металу стає вищою за температуру плавлення, розширення провідника йде з швидкістю до $5 \cdot 10^3$ м/с і перегрітий метал дуже швидко диспергує. Тиск на фронті виникаючої ударної хвилі досягає декількох сотень тисяч атмосфер, а температура стає порядку 10^4 К. Регулюючи умови вибуху, можна

отримати частинки розміром від 100 мкм до 50 нм. Середній розмір частинок монотонно спадає із зростанням густини струму і з скороченням тривалості імпульсу. Електровибух в інертній атмосфері дозволяє отримати порошки металів і сплавів, а при введенні в реактор додаткових реагентів (повітря, суміші кисню і інертного газу, азоту, води, парафіну, декану $C_{10}H_{22}$, технічного масла) можна отримати дисперсні порошки оксидів, нітридів, карбідів або їх сумішей. Особливістю дисперсних порошоків, що отримують методом електричного вибуху дроту є наявність дуже великої надлишкової енергії, яка лише частково є поверхневою енергією частинок. Ці ефекти зараз не знаходять пояснення.

Таблиця 2

Деякі типи нанопорошків, що отримують методом електровибуху у вакуумі і в різних середовищах

Метал	Вакуум $<1,3 \cdot 10^{-6}$ Па	Повітря	Азот N_2	Вода H_2O	Декан $C_{10}H_{22}$	Парафін
Al	n-Al	n-Al, покритий оксидом	n-AlN	n-Al(OH) ₃ або γ - Al ₂ O ₃	n- Al ₄ C ₃	Карбіди
Fe	n-Fe	n-Fe, покритий оксидом		n-FeO	n-FeC	Суміш карбідів
Ti	n-Ti	n-Ti, покритий оксидом	n-TiN _y	n-Ti ₂ O ₃	n-TiC _y	Суміш карбідів
W	n-W	n-W, покритий оксидом		n-WO ₂	n-WC _y	n-WC
Cu	n-Cu	n-Cu, покритий оксидом		n-Cu ₂ O		

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНООБ'ЄКТІВ

Від оптичної до електронної мікроскопії

Протягом багатьох років нездійсненою мрією і великим бажанням вчених (і не тільки вчених) було безпосереднє спостереження окремих атомів на поверхні твердого тіла та вивчення процесів за участю атомів чи їх невеликих груп. На сьогодні це стало реальністю, мрією, що здійснилася.

Людина з давніх давен пізнає світ через органи чуття. Одним з найголовніших з них є зір. Відсутність зору позбавляє людину можливості споглядати навколишній світ та пізнавати реальність. Око людини є природною оптичною системою, роздільна здатність якої, тобто відстань між двома точками які ми бачимо окремо, для нормального зору (на відстані найкращого бачення 25 см) складає близько 0,1-0,2 мм. Розміри мікроорганізмів, клітин та інших мікроструктур й наноструктур значно менше цієї величини, отже дослідження та вивчення подібних об'єктів було б неможливим без використання мікроскопів.

Мікроскоп-прилад для отримання зображення об'єктів, невидимих неозброєним оком, надав дійсно революційні можливості для розвитку багатьох наук. Історично першою виникла оптична мікроскопія, яка розвивається вже протягом останніх більш ніж 300 років. Ще в 1609 – 1610 рр. Галілео Галілеєм був створений один із перших мікроскопів, який складався із системи двох лінз – окуляра та об'єктива. Об'єктив, розташований близько до досліджуваного об'єкту, дає перше збільшення, яке потім ще раз збільшується окуляром, який поміщають близько до ока дослідника.

Внаслідок заломлення світла виникає збільшення зображення, яке проходить скрізь скляну лінзу, що в залежності від форми може розсіювати або фокусувати світловий пучок. Приладом, що демонструє це явище, є звичайна плоско-опукла лінза – лупа. Коли на порозі XVII століття було створено перший мікроскоп навряд чи хтось міг уявити майбутні успіхи та численні галузі застосування

мікроскопії. Цей винахід знаменував собою щось більше, ніж створення нового пристрою, оскільки людина вперше отримала можливість побачити раніше невидиме. Мікроскоп був не тільки новим приладом, але й новим прогресивним методом дослідження.

Так, нідерландський натураліст та конструктор мікроскопів Антоні ван Левенгук роздивляючись краплю води, побачив найпростіших живих організмів. Досліднику вдалось роздивитись не лише їх будову, а й способи пересування та навіть розмноження. Згодом ним були описані червоні кров'яні тільця еритроцити та у 1677 році, разом зі своїм учнем, він відкрив сперматозоїди. У 1773 році, майже через 100 років після спостережень А. Левенгука, датський зоолог О.Ф. Мюллер настільки добре дослідив бактерії, що зміг детально описати контури та форми більш ніж 370 їх видів. На початку ХІХ сторіччя мікроскопи давали збільшення до 1000 разів завдяки удосконаленню підгонки та шліфовці лінз. Отримані оптичним мікроскопом зображення різноманітних матеріалів дозволяють легко здійснювати аналіз стану їх поверхні, але він має суттєвий недолік: роздільна здатність обмежена дифракцією світла, коли зображення точки ми бачимо як кружок, світлу пляму, оточену кільцями. Неможливість отримати роздільну здатність менш ніж половину довжини хвилі ($\lambda/2$) світла була сформульована Релеєм:

$$r \geq \frac{\lambda}{2 n \sin \Theta},$$

де r – роздільна здатність мікроскопа; λ – довжина хвилі світла; n – показник заломлення лінзи; Θ – апертурний кут лінзи. Ця нерівність показує, що два об'єкти можливо розділити просторово тільки тоді, коли відстань r між ними буде більша чи рівна половині довжини світлової хвилі. У більшості реальних випадків другий множник формули близький до одиниці. Оскільки довжина оптичної хвилі близько 0,5 мкм, то гранична роздільна здатність оптичних мікроскопів r становить близько 0,25 мкм. Отже, класична оптична мікроскопія досягла своєї граничної роздільної здатності, що

звичайно не влаштовувало більшість дослідників. Спостерігати за допомогою такого мікроскопа нанооб'єкти не можливо.

Наступним кроком було створення електронної та іонної оптики. Її розвиток пов'язаний зі створенням у кінці XIX століття електронно-променевої трубки. У першій осцилографічній електронно-променевій трубці, виготовленій у 1897 році К. Брауном, електронний пучок відхилявся магнітним полем. Відхилення за допомогою електростатичного поля було реалізовано у дослідях з визначення відношення заряду електрона до його маси Дж. Томсоном, який відкрив у 1897 році електрон. У 1899 році німецький фізик І. Віхерд використав для фокусування електронного пучка в електронно-променевій трубці котушку з ізолюваного дроту, по якій протікав електричний струм. Але лише у 1926 році німецький учений Х. Буш теоретично розглянув рух заряджених частинок у магнітному полі такої котушки і показав, що її можна використати для одержання правильних електронно-оптичних зображень і вона є електронною лінзою. Наступна розробка електронних лінз (магнітних та електростатичних) відкрила шлях до створення електронного мікроскопа, електронно-оптичного перетворювача і деяких інших приладів, у яких формуються правильні електронно-оптичні зображення об'єктів, які випромінюють електрони або певним чином впливають на електронні пучки.

Однак перспективність використання електронної оптики стала зрозумілою лише після того, як у 1924 році французький фізик Луї де Бройль висунув гіпотезу про хвильову природу мікрооб'єктів, яка була експериментально підтверджена у 1927 році К. Девісоном і Л. Джермером у США та Дж. Томсоном у Англії. Тим самим була показана аналогія, яка дозволила побудувати електронний мікроскоп за законами оптики. Історично першим був виготовлений просвічуючий електронний мікроскоп (ПЕМ), в якому електрони після проходження через об'єкт потрапляють в електронну лінзу, що формує збільшене зображення об'єкта. Оптична схема ПЕМ повністю еквівалентна відповідній схемі оптичного мікроскопа, в якому світловий промінь замінюється електронним променем, а оптичні

лінзи або системи лінз замінюються електронними лінзами або системами електронних лінз. Перевагою ПЕМ є велика роздільна здатність. Основний же недолік пов'язаний з тим, що об'єкт дослідження повинен бути дуже тонким (зазвичай тоншим, ніж 0,1 мкм). Крім того, у ПЕМ використовують електрони великої енергії. Залежно від досліджуваного матеріалу електрони прискорюють до кінетичних енергій у діапазоні від кількох кеВ до кількох МеВ. Це призводить до нагрівання зразка, навіть до руйнування і випаровування.

У 1931 році Р. Руденберг подав патентну заявку на просвічуючий електронний мікроскоп, а у 1932 році М. Кноль і Е. Руска побудували перший такий мікроскоп, у якому використали магнітні лінзи для фокусування електронів. Цей прилад був попередником сучасного ПЕМ. За свою працю Е. Руска був винагороджений тим, що став лауреатом Нобелівської премії з фізики (1986 р.). Паралельно у 1934 році Л. Мартон у США також побудував електронний мікроскоп і одержав перші електронно-мікроскопічні зображення. У 1938 році Е. Руска і Б. фон Борріс побудували прототип промислового ПЕМ для фірми «Сіменс-Гальське» у Німеччині; цей прилад зрештою дозволив досягти роздільної здатності 100 нм. Кількома роками пізніше А. Пребус і Дж. Хіллер побудували перші ПЕМ високої роздільної здатності у Торонтському університеті (Канада). Завдяки використанню електронів, які рухаються з великою швидкістю, у наукових дослідженнях відкрилася нова ера – ера надмікроскопії.

Широкі можливості ПЕМ практично відразу стали очевидними. Його промислове виробництво було розпочате одночасно фірмою «Сіменс-Гальське» у Німеччині та корпорацією RCA у США. Наприкінці 40-х років минулого століття такі прилади стали випускати й інші компанії.

У Радянському Союзі з 1948 року по 1950 рік було випущено 432 мікроскопи ЕМ-3 Красногорським електромеханічним заводом. У 1957 році розпочали будувати завод електронних мікроскопів в

Україні у м. Суми (пізніше ВАТ «Selmi»), де у 1959 році був випущений перший мікроскоп ЕМ-5.

Зображення формується магнітними та електричними полями так само, як світлове оптичними лінзами. Тому, в електронному мікроскопі пристрої розсіювання й фокусування електронного пучка називають «електронними лінзами».

Магнітне поле котушки діє як розсіювальна або збиральна лінза. Для концентрації магнітного поля закривають котушку спеціальним нікель кобальтовим сплавом, залишаючи тільки вузький зазор на внутрішній частині, тим самим створюється дуже сильне магнітне поле, яке в 10 або навіть 100 тис. разів сильніше за поле Землі.

Більшість приладів використовують для дослідження деталей, розміри яких більше за міжатомну відстань. А для вимірювання відстаней на рівні міжатомних використовують не прямі спостереження, а дифракційні методи, які набагато точніші. Сучасні електронні мікроскопи можуть працювати як у режимі мікроскопічного зображення, так і у режимі мікродифракції, також використовуються спеціальні прилади – електронографи.

Одним з недоліків просвічуючих електронних мікроскопів є те, що досліджувані зразки повинні мати товщину до 100нм (0,1 мкм). Такі тонкі об'єкти створюються або штучно (тонкі плівки), або ж методом стоншення (механічно або хімічно) тонкої фольги. Підвищення прискорюючої напруги для електронів приводить до розширення діапазону товщин досліджуваних об'єктів. Уже за прискорюючої напруги 200-400 кВ вдається досліджувати зразки набагато більших товщин близько 1 мкм. Електронні мікроскопи з такою прискорюючою напругою відносять до класу приладів з надвисокою роздільною здатністю.

Найбільш популярним серед великої кількості типів електронних мікроскопів є растровий електронний мікроскоп (РЕМ). Він дозволяє отримати інформацію, за аналізом пучок електронів, відбитих від поверхні досліджуваного зразка. РЕМ у його сучасній формі був створений у 1952 році Ч. Отлі.

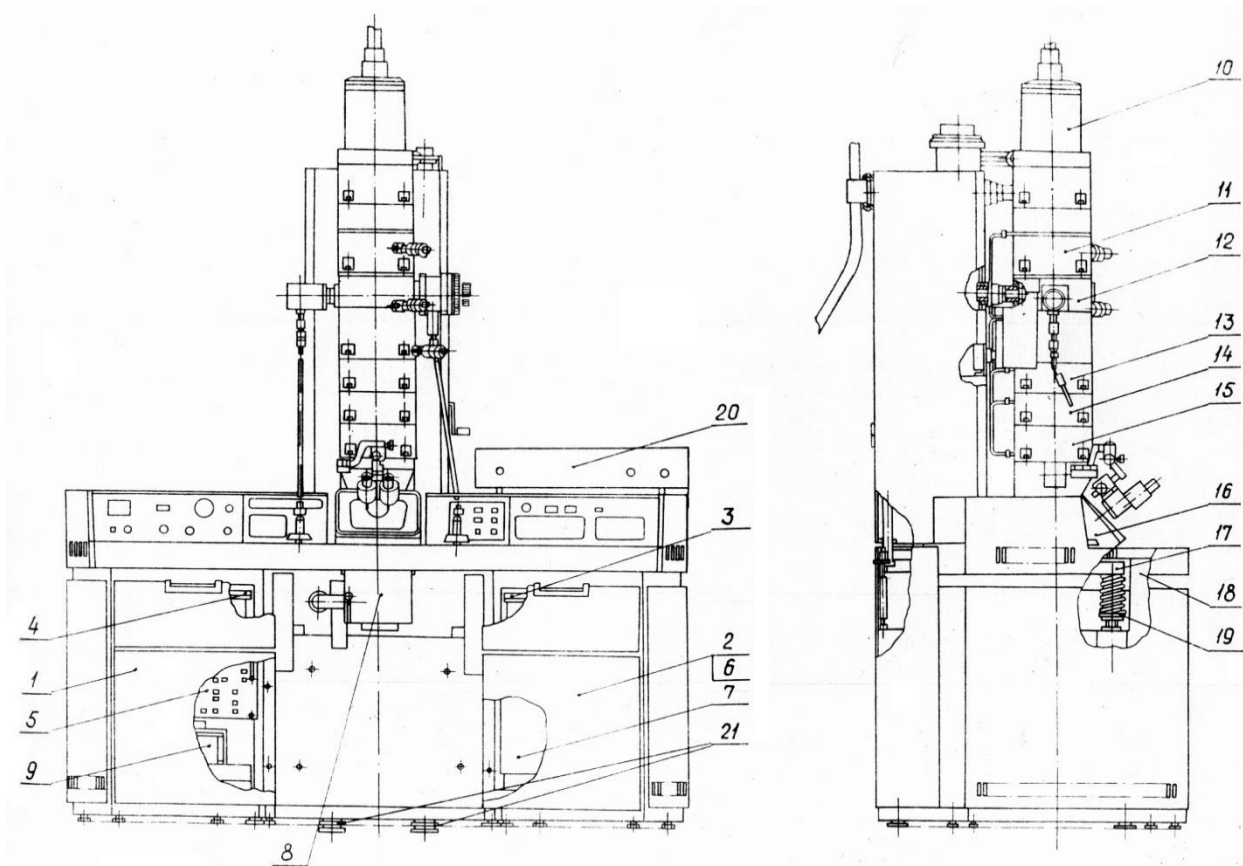


Рис. 44. Принципова схема та зовнішній вигляд просвічуючого електронного мікроскопа EM-125:

- 1 – ліва стійка;
- 2 – права стійка;
- 3-5 – пульти керування;
- 6-7 – юстувальна шафа;
- 8 – фотокамера;
- 9 – вакуумна камера;
- 10 – джерело електронів;
- 11 – конденсорний блок;
- 12 – лінза об'єктивна;
- 13 – лінза дифракційна;
- 14 – лінза проміжна;
- 15 – лінза проекційна;
- 16 – тубус; 17 – плита;
- 18 – станина;
- 19 – амортизатори;
- 20-21 – блок керування нахилом об'єкта

У такому мікроскопі тонкий промінь електронів з діаметром пучка близько 10 нм сканує зразок точка за точкою, та синхронно передає сигнал на кінескоп. Джерелом електронів слугує метал, зазвичай вольфрам, з якого, завдяки термоелектронній емісії, при нагріванні виходять електрони. У растровому електронному мікроскопі добре сфокусованим електронним пучком (зондом) сканують за допомогою магнітної або електростатичної відхиляючої системи частину поверхні об'єкта дослідження.

При взаємодії електронів пучка з об'єктом виникає кілька видів випромінювання – вторинні і відбиті електрони; електрони, що пройшли через об'єкт (якщо він тонкий); рентгенівське випромінювання тощо. Будь-яке з цих випромінювань може реєструватися відповідним детектором, що перетворює випромінювання в електричні сигнали, які після підсилення модулюють пучок електронно-променевої трубки. Всі ці процеси реєструються спеціальними детекторами і виводяться на екран монітору, створюючи картинку досліджуваного об'єкта. Завдяки тому, що довжина хвилі електрона набагато менша, ніж фотона, в сучасних РЕМ збільшення досягає 15 мільйонів разів, що дозволяє візуалізувати молекули та атоми на нанорівні.

Різноманіття галузей застосування РЕМ пов'язано з різними механізмами взаємодії електронів з кристалічними твердими тілами. Реєстрована детектором інтенсивність потоку розсіяних електронів залежить від того, у яке місце щодо нерівностей поверхні зразка падає пучок у процесі сканування.

Сьогодні налічується більше десяти промислових виробників РЕМ на трьох континентах і десятки тисяч таких приладів, які використовуються в лабораторіях усього світу.

Зараз у світі до випуску електронних мікроскопів причетні близько 90 фірм у Японії, США, Німеччині, Великобританії, Франції. Ці прилади стали незамінними для фундаментальних наукових досліджень структури речовини, особливо у галузі біології та фізики твердого тіла.

Методи електронної мікроскопії, що були винайдені талановитими вченими порівняно нещодавно, дозволяють працювати з субмікронним і навіть атомарним розділенням, забезпечуючи високу швидкість і точність вимірювань.

Перехід від «мікро» до «нано» – не кількісний, а якісний і означає стрибок від маніпуляції з речовиною до маніпуляції окремими атомами.

Іншим напрямком щодо дослідження нанооб'єктів було створення скануючої зондової мікроскопії.

З історії відкриття скануючої зондової мікроскопії

Ще в 1928 році російський фізик – теоретик Георгій Гамов вперше теоретично обґрунтував можливість подолання частинкою енергетичного бар'єру у випадку, коли її енергія менше його висоти. Нове явище, яке отримало назву тунелювання, дозволило пояснити раніше незрозумілі процеси, що експериментально спостерігалися. Отримане обґрунтування було застосовано для пояснення процесів, що відбуваються, коли частинка залишає ядро. Це стало основою атомної науки і техніки, в тому числі нанотехнологій. На думку багатьох вчених, результати робіт Г. Гамова, що стали основою для багатьох наук, потрібно було відзначити кількома Нобелівськими преміями.

Розвиток електроніки призвів до використання процесів тунелювання лише майже через 30 років, в середині 50-х років, коли з'явилися тунельні діоди, сконструйовані японським вченим Л. Єсакі, що став Нобелівським лауреатом. Ще через 5 років Юрій Тиходєєв, запропонував перші розрахунки параметрів і варіанти застосування приладів на основі багатошарових тунельних структур, що дозволяють досягти рекордних за швидкістю результатів. В середині 70-х років їх було з успіхом реалізовано.

В 1959 році американський фізик, Нобелівський лауреат Річард Фейнман сказав те, що зараз сприймається, як пророцтво: «Принципи

фізики не забороняють маніпулювати речовиною на рівні окремих атомів». Звичайно, схожі думки існували і раніше, але серед вчених такого рівня він був першим, хто вказав на таку можливість.



Рассел Янг

Лекція, в якій прозвучала наведена цитата, була присвячена світові тонких матерій і мала назву «Як багато місця там, знизу». В ній йшла мова про такі, на той час фантастичні, застосування нанотехнологій як виготовлення речовин фізиком на замовлення хіміка за допомогою переміщення окремих атомів на «потрібні» позиції. Однак рівень розвитку науки і техніки 50-х років не дозволяв говорити про можливий цілеспрямований вплив на окремі атоми.

В 1966 році американський фізик Рассел Янг, що працював у той час в Національному бюро стандартів, винайшов п'єзодвигун, який застосовується нині в скануючих тунельних мікроскопах і для позиціонування наноінструментів з точністю до 0,01 ангстрем. В 1971 році Рассел Янг запропонував світові ще один свій винахід – прилад топографіметр (topografiner), що став прообразом скануючого зондового мікроскопу. Але «вибух» стався у 1981 році.



Герд Бінніг

В 1981 році Герд Бінніг і Хайнріх Рорер, вчені зі швейцарського відділу фірми IBM, створили скануючий тунельний мікроскоп, – прилад, що дозволяє діяти на речовину на атомному рівні. За допомогою тунельного мікроскопу стало можливим «підчепити» атом і помістити його у потрібне місце, тобто, маніпулювати атомами і, теоретично, збирати з них будь-який предмет. В 1986 році вченим було присуджено Нобелівську премію.



Хайнріх Рорер



Вчені в лабораторії

В 1986 році Герд Бінніг створив атомно – силовий мікроскоп, що дозволяє, на відміну від тунельного, працювати не лише з провідними, а й з будь-якими матеріалами і не обов’язково у вакуумі.

З 1994 року почалося застосування нанотехнологічних методів скануючої зондової мікроскопії в промисловості. У наш час відбувається стрімкий розвиток науки і техніки на основі розвинутих нанотехнологій – наноіндустріальна революція. Значну роль в цьому процесі відіграють саме скануючі зондові мікроскопи.

Україна за масштабами досліджень в цій області відстає від розвинених країн світу.

СКАНУЮЧА ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ

У наш час створене велике сімейство скануючих зондових мікроскопів: скануючий тунельний мікроскоп, атомно-силовий, магнітний силовий. Це зумовлено тим, що майже будь-яка взаємодія зонда з поверхнею (механічна, магнітна і т.д.) може бути перетворена за допомогою відповідних приладів і комп’ютерних програм в зображення поверхні.

Не дивлячись на різноманіття видів і застосувань сучасних скануючих мікроскопів, в основу їх роботи покладено схожі принципи, а їх конструкції мало розрізняються між собою. На рис. 45 зображено узагальнену схему скануючого зондового мікроскопа (СЗМ).

Принцип його роботи полягає в наступному. За допомогою системи грубого позиціонування вимірювальний зонд підводиться до поверхні досліджуваного зразка. При наближенні зразка і зонда на відстань менше сотень нанометрів останній починає взаємодіяти з поверхневими структурами поверхні, що аналізується. Переміщення зонда вздовж поверхні зразка здійснюється за допомогою скануючого пристрою, який забезпечує сканування поверхні голкою зонда. Звичайно він є трубкою з п’єзокераміки, на поверхню якої нанесено три пари розділених електродів. Під дією прикладених до

п'єзотрубки напруг U_X і U_Y вона згинається, забезпечуючи тим самим переміщення зонда відносно зразка по осях X та Y , під дією напруги U_Z – стискається або розтягується, що дозволяє змінювати відстань голка – зразок.

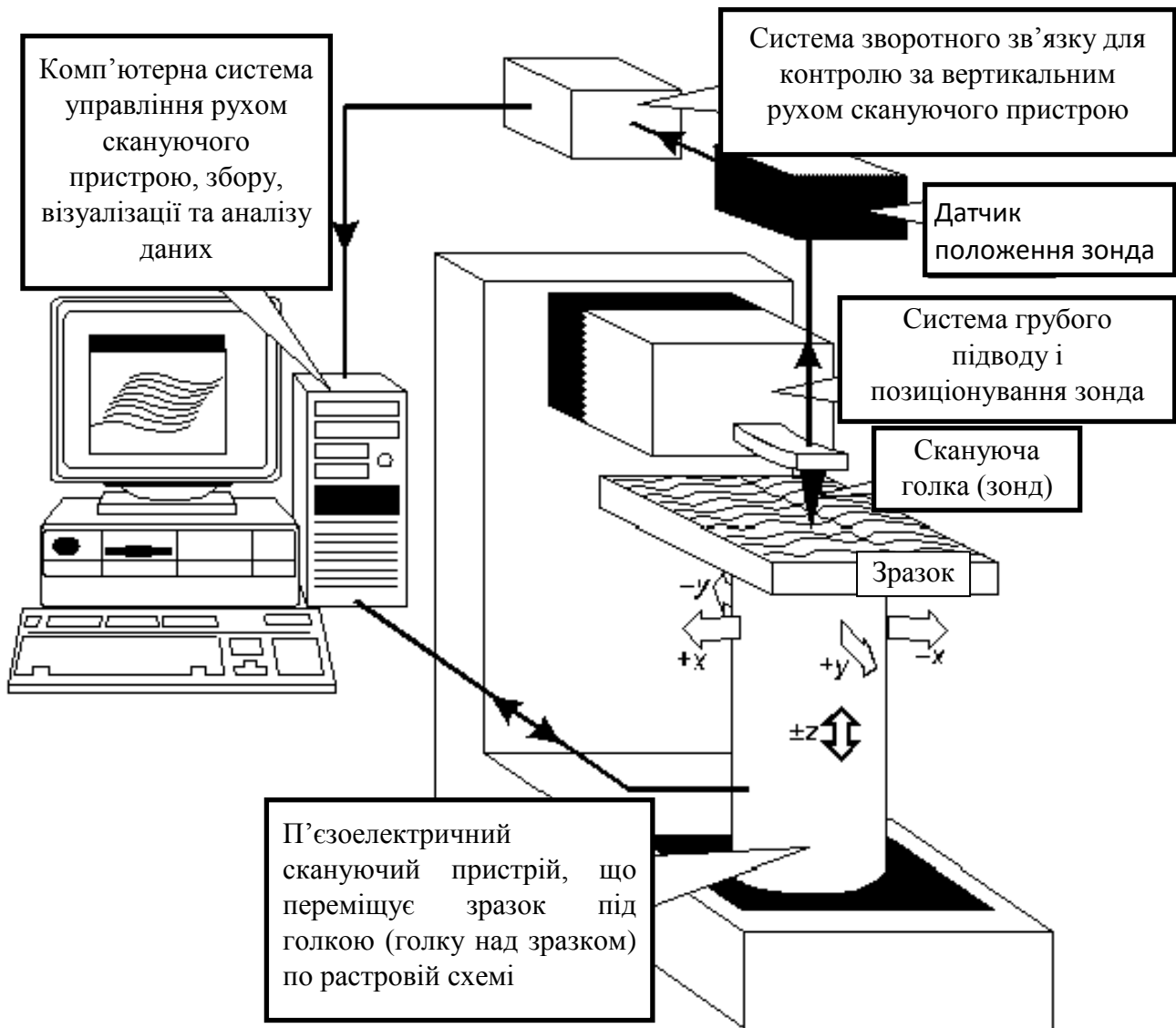


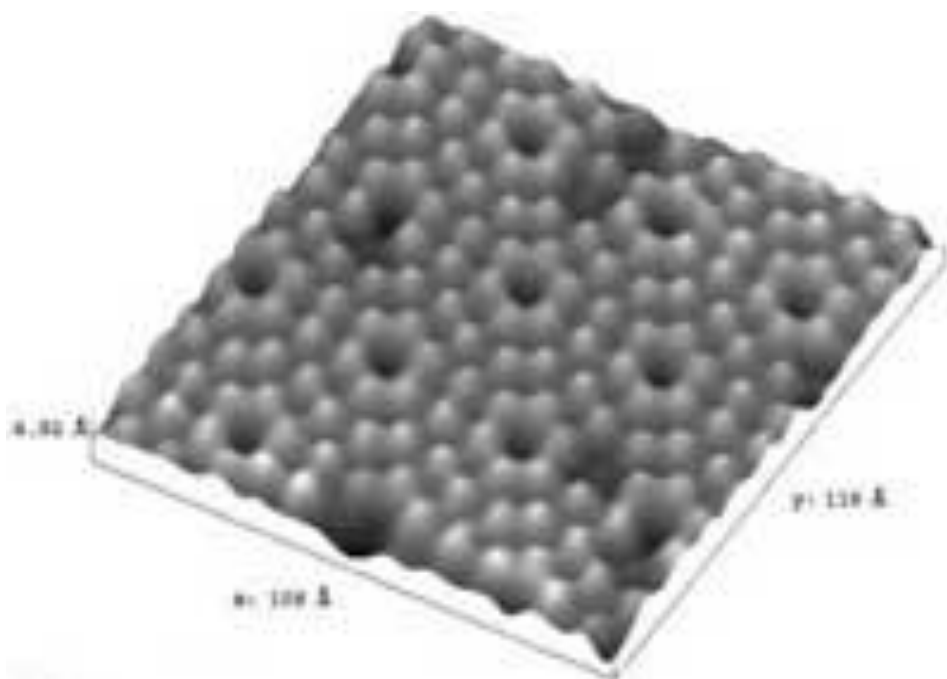
Рис. 45. Узагальнена структурна схема скануючого зондового мікроскопа

Датчик положення зонда безперервно відстежує позицію зонда відносно зразка і через систему зворотного зв'язку передає дані про неї в комп'ютерну систему, яка керує рухом сканера. Для реєстрації сил взаємодії зонда з поверхнею звичайно використовують метод, заснований на реєстрації відхилення променя напівпровідникового лазера, відбитого від кінчика зонда. В мікроскопах такого типу

відбитий пучок світла падає в центр двух- або чотирьохсекційного фотодіода, включеного за диференціальною схемою. Диференціальний метод реєстрації відхилення відбитого лазерного променя дозволяє реєструвати відхилення консолі величиною всього 10^{-2} нм. Комп'ютерна система служить, окрім управління сканером, також для обробки даних від зонда, аналізу і відображення результатів дослідження поверхні.

Як бачимо, структура мікроскопа досить проста. Основний інтерес викликає взаємодія зонда з досліджуваною поверхнею. Саме тип взаємодії, що використовується конкретним скануючим зондовим мікроскопом, визначає його можливості і сферу застосування.

Першим прототипом скануючих зондових мікроскопів став скануючий тунельний мікроскоп (СТМ), винайдений в 1981 році вченими дослідницької лабораторії ІВМ в м. Цюріх Гердом Біннігом і Хайнріхом Рорером. З його допомогою вперше були отримані реальні зображення поверхонь на атомарному рівні, зокрема реконструкція 7×7 на поверхні кремнію (рис. 46).



*Рис. 46. СТМ – зображення поверхні монокристалічного кремнію.
Реконструкція 7×7*

СКАНУЮЧИЙ ТУНЕЛЬНИЙ МІКРОСКОП

З моменту свого винаходу скануючий тунельний мікроскоп широко використовується вченими різноманітних спеціальностей, що охоплюють майже всі природничо-наукові дисципліни, починаючи від фундаментальних досліджень в області фізики, хімії, біології і до конкретних технологічних процесів. Принцип дії скануючого тунельного мікроскопа настільки простий, а потенційні можливості такі великі, що неможливо передбачити його вплив на науку і техніку навіть найближчого майбутнього.

Оточуючий нас світ складається з атомів. До такого висновку прийшли ще стародавні греки (достатньо пригадати Демокріта). Правда, атоми (в перекладі з грецької – неподільні) виявилися тими, що складаються з протонів, нейтронів і електронів. І властивості цих, так званих елементарних, частинок виявилися достатньо далекі від всього того, до чого звикла людина в своєму макросвіті. Настільки далекі, що для опису їх поведінки з'явилася самостійна наука – квантова механіка – яка оперує абсолютно іншими поняттями, ніж класична. Один з численних квантових ефектів – тунельний ефект.

Поведінка всіх елементарних частинок, у тому числі електронів, у великій мірі визначається їх енергією. Уявіть собі високу гору, біля підніжжя якої стоїть людина. Енергії (інакше кажучи, сил) на те, щоб подолати цю гору, у неї просто немає. Але якби вона якимсь чином «перестрибнула» через гору, вона могла би продовжити шлях далі по дорозі. В нашому макросвіті на таке чудо розраховувати не доводиться. Але в мікросвіті ситуація абсолютно інша. Якщо гора достатньо вузька (хай навіть і дуже висока), електрон може абсолютно спокійно виявитися на іншій стороні гори (як би пройти крізь неіснуючий тунель в горі). Тому ефект і отримав назву тунельного. Роль гір в мікросвіті виконують, наприклад, діелектрики, які взагалі не проводять електричний струм. Проте, при достатньо малих розмірах електрони можуть «перескакувати» з одного провідника на інший, створюючи абсолютно несподівані ефекти.

Будова і принципи роботи скануючого тунельного мікроскопа

Скануюча тунельна мікроскопія – це один з видів скануючої зондової мікроскопії (СЗМ). За допомогою цього методу можна одержувати тривимірне зображення поверхні з розділенням аж до частин ангстрема.

В конструкцію скануючого тунельного мікроскопа входять зонд, п'єзоелектричні двигуни для переміщення зонда, електронний ланцюг зворотного зв'язку і комп'ютер для управління процесом сканування, отримання і обробки зображень (рис.47).

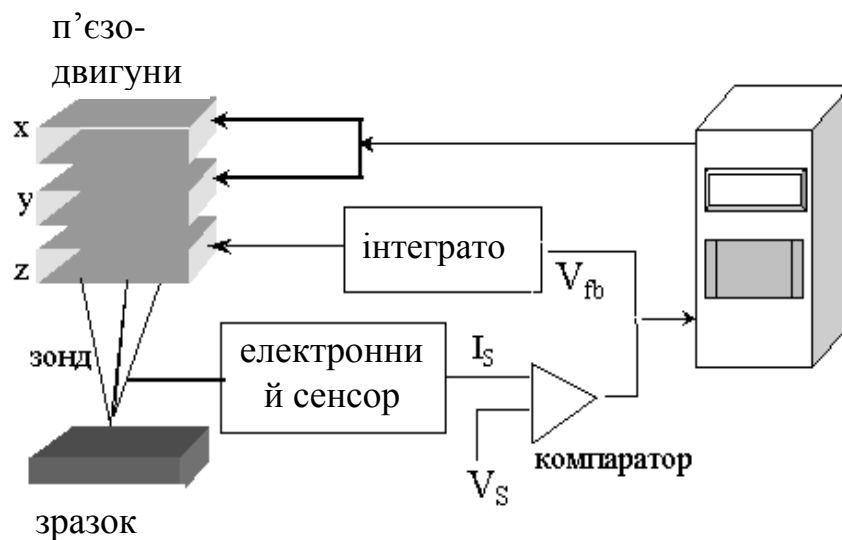


Рис. 47. Схема скануючого зондового мікроскопа.

Як зонд в скануючому тунельному мікроскопі використовується гострозаточена провідна голка, закріплена на гнучкій консолі (рис.48).

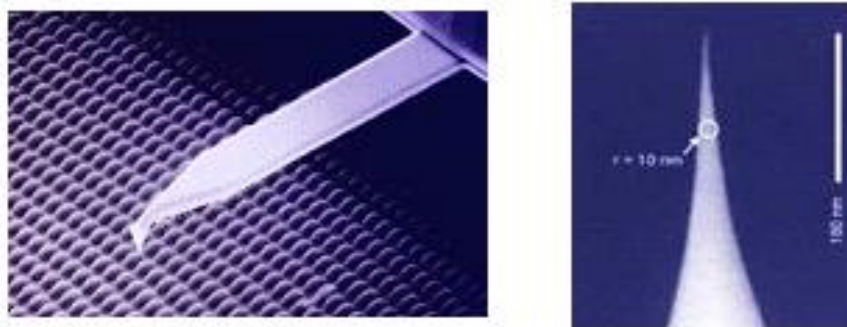


Рис. 48. а – промислова консоль; б – вістря голки.

Якщо між голкою і зразком прикласти напругу зсуву, то при наближенні вістря голки до зразка на відстань порядку 1 нм між ними виникає тунельний струм, величина якого залежить від відстані «голка – зразок», а напрям – від полярності напруги (рис. 49).

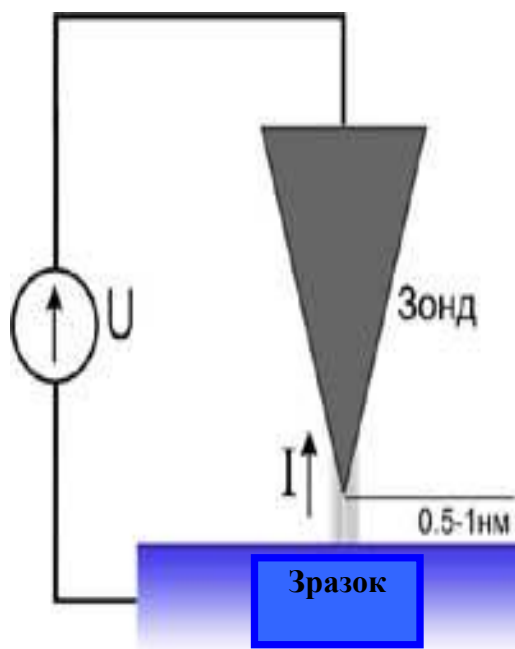


Рис. 49. Схема роботи скануючого тунельного мікроскопа

При віддаленні вістря голки від досліджуваної поверхні тунельний струм зменшується, а при наближенні – зростає. Таким чином, використовуючи дані про тунельний струм в деякій множині точок поверхні, можна побудувати зображення топографії поверхні.

Граничне просторове розділення скануючого тунельного мікроскопа визначається в основному радіусом закруглення вістря (яке може досягати часток нанометра) і його механічною жорсткістю.

Якщо механічна жорсткість в поздовжньому і поперечному напрямках виявляється достатньо малою, механічні, теплові і квантові флуктуації голки можуть істотно погіршити розділення мікроскопа. Як матеріал для зонда звичайно використовуються метали з високою твердістю і хімічною стійкістю: вольфрам або платина.

Головною частиною мікроскопа є сенсор з високим просторовим розділенням (рис. 50).

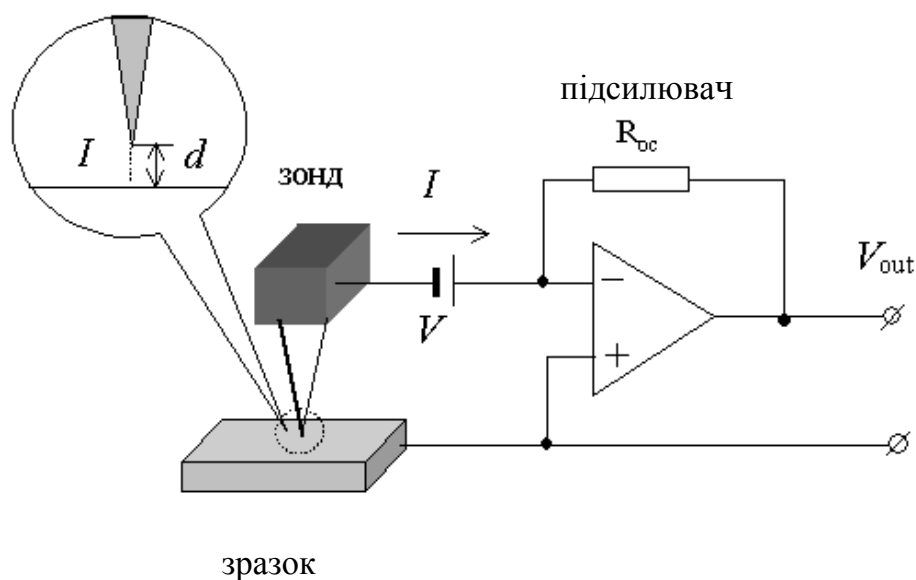


Рис. 50. Схема тунельного сенсора

Тунельний сенсор вимірює струм, що протікає між металевим вістря і зразком. Записані сигнали піддаються додатковій комп'ютерній обробці, що дозволяє представити тунельні зображення в режимі так званої сірої шкали, в якому контраст зображення корелює з рельєфом поверхні: світлі плями відповідають більш високо розташованим областям і навпаки.

Режими роботи скануючого тунельного мікроскопа

Залежно від вимірюваного параметра – тунельного струму або відстані між голкою і поверхнею – можливі два режими роботи скануючого тунельного мікроскопа: режим постійної висоти і режим постійного струму.

В режимі постійної висоти вістря голки переміщується в горизонтальній площині над зразком, а тунельний струм змінюється залежно від відстані до нього (рис. 51, а). Інформаційним сигналом в цьому випадку є величина тунельного струму, виміряна в кожній точці сканування поверхні зразка. На основі отриманих значень тунельного струму будується образ топографії.

В режимі постійного струму система зворотного зв'язку мікроскопа забезпечує постійність тунельного струму шляхом підбору відстані «голка – зразок» в кожній точці сканування (рис. 51, б). Вона відстежує зміни тунельного струму і керує напругою, прикладеною до скануючого пристрою, так, щоб компенсувати ці зміни. Іншими словами, при збільшенні сили струму система зворотного зв'язку віддаляє зонд від зразка, а при зменшенні – наближає його. В цьому режимі зображення будується на основі даних про величину вертикальних переміщень скануючого пристрою.

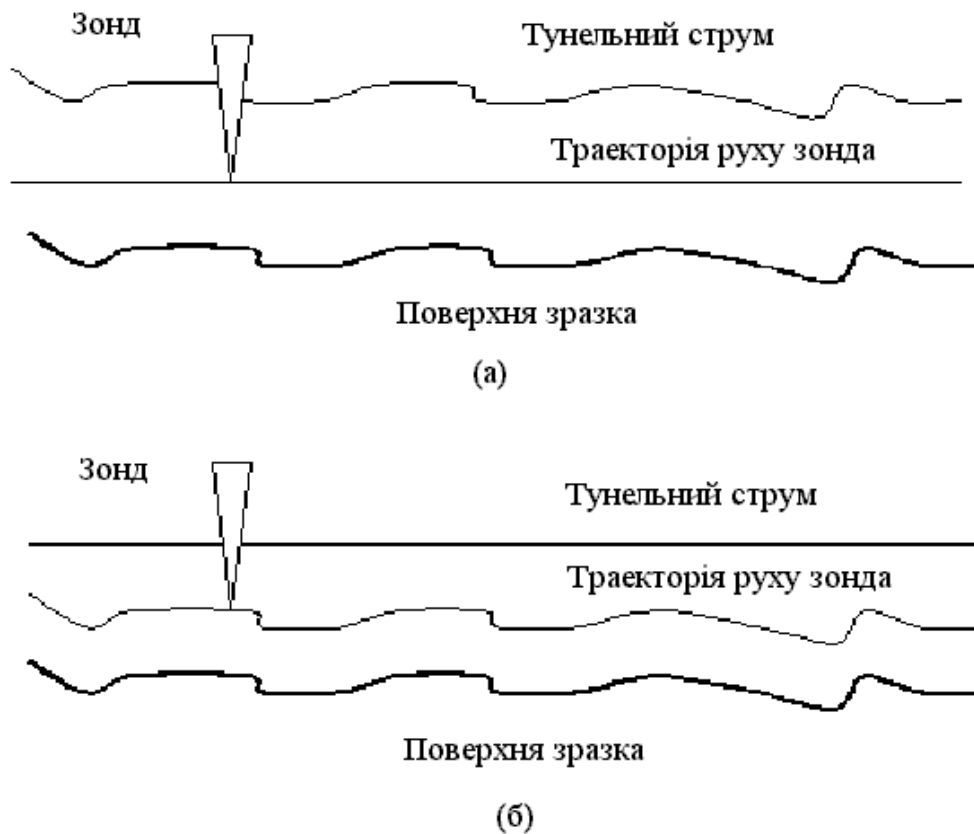


Рис. 51. Переміщення вістря голки: а) в режимі постійної висоти, б) в режимі постійного струму

Режими мають свої переваги і недоліки. В режимі постійної висоти можна швидше отримати результати, але тільки для відносно гладких поверхонь. В режимі постійного струму можна з високою точністю вимірювати нерегулярні поверхні, але вимірювання займають більше часу.

АТОМНО-СИЛОВИЙ МІКРОСКОП

Тунельний мікроскоп є унікальним приладом, в можливостях якого переконалися дослідники всього світу. Цей прилад дає можливість роздивитися поверхню речовини з великою роздільною здатністю – атом за атомом.

Проте у скануючого тунельного мікроскопа є недоліки: з його допомогою можна вивчати тільки матеріали, що добре проводять електричний струм. Таке обмеження витікає з самого принципу роботи скануючого тунельного мікроскопа – для ефективного тунелювання електронів через проміжок між поверхнею досліджуваного зразка і чутливим елементом приладу (голкою) на поверхні повинно бути багато електронних станів. Тому, коли дослідники взялися вивчати за допомогою скануючого тунельного мікроскопа непровідні речовини, вони були вимушені покривати такі речовини металевою плівкою або «пришивати» їх до поверхні провідника, наприклад, золота. Безліч інших труднощів також ускладнюють дослідження зразків.

В кінці 1986 року той же Герд Бінніг запропонував конструкцію приладу нового покоління, який теж дозволяє досліджувати поверхні з безпрецедентною детальністю, але вже зовсім не обов'язково електропровідні, причому, в атмосферних умовах. Новий прилад був названий атомно-силовим мікроскопом. Атомно-силовий мікроскоп використовує ті самі сили взаємодії між зразком і вістрям, які так заважають у випадку використання скануючого тунельного мікроскопа, і сьогодні саме він становить найбільший інтерес для дослідників.

Переваги і недоліки атомно-силової мікроскопії

Принциповою властивістю електронної, оптичної, ядерної мікроскопії є те, що кожна частинка, що провзаємодіяла зі зразком, будь то атом або субатомні об'єкти, є зондом. Проте, у даного методу є свої мінуси і плюси. Квантовий принцип невизначеності свідчить

про те, що одночасне визначення імпульсу і координати об'єкту дослідження можливе тільки з певною точністю, тому даний факт примушує збільшувати імпульс реєструючих частинок (енергію), що пов'язане зі створенням спеціальних технологій. Збільшення імпульсу реєструючих частинок (наприклад, електрони в електронній мікроскопії, що просвічує, досягають енергій до 1000 кеВ) створює проблеми з стійкістю об'єкту до руйнування. Так само важливим недоліком даного виду мікроскопій є обов'язкова умова відносного вакууму, для отримання більш-менш якісного зображення. Плюсом в даному випадку є той факт, що одночасно можна отримати інформацію відразу з відносно великої ділянки поверхні, що дозволяє використовувати даний метод для in-situ досліджень.

Атомно-силова мікроскопія дозволяє одержувати інформацію щодо поверхневого заряду, поверхневої ємності, поверхневої провідності, магнітних властивостей. Вона дозволяє вимірювати ці параметри не тільки у вакуумі, але і в атмосфері, наперед заданому газі і навіть крізь плівку рідини, що стало безперечним успіхом для розвитку біологічної мікроскопії.

Проте, головним її недоліком є відсутність одночасної інформації про всю поверхню, – в кожний момент часу ми маємо інформацію тільки від ділянки, безпосередньо реєстрованої зондом. Це не дозволяє використовувати in-situ методику.

Принципи і режими роботи атомно-силового мікроскопа

Принцип дії атомно-силового мікроскопа заснований на використанні сил атомних зв'язків, діючих між атомами речовини. На малих відстанях між двома атомами (близько 1 ангстрема) діють сили відштовхування, а на великих – сили притягання. Абсолютно аналогічні сили діють і між будь-якими тілами, що зближуються. В скануючому атомно-силовому мікроскопі такими тілами є досліджувана поверхня і вістря, що ковзає над цією поверхнею.

На рис. 52 схематично представлена крива залежності міжатомної сили від відстані між вістрям голки і зразком. У міру наближення голки до поверхні атоми голки починають все сильніше

притягуватися до атомів зразка. Ця сила зростатиме до тих пір, поки атоми не зблизяться настільки, що їх електронні хмари почнуть відштовхуватися електростатично. При подальшому зменшенні міжатомної відстані електростатичне відштовхування експоненціально послаблює силу притягання. Ці сили врівноважуються у випадку, коли відстані між атомами становлять порядку двох ангстрем.

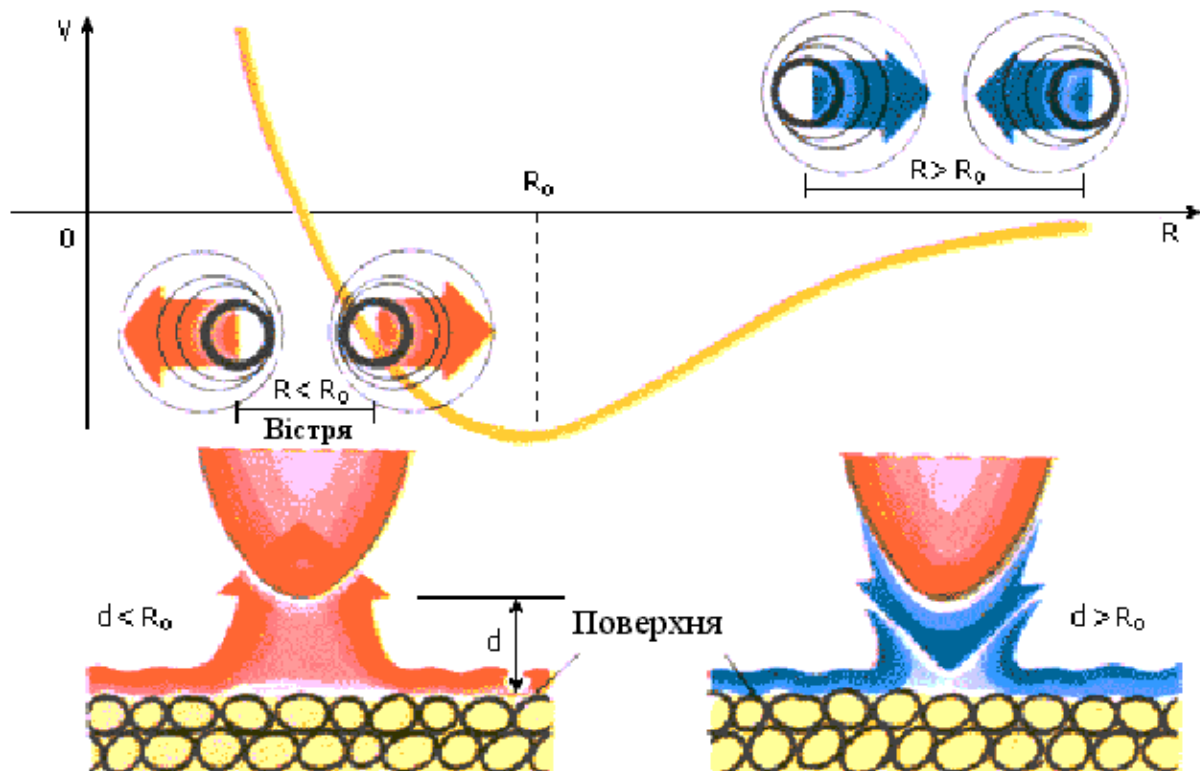


Рис. 52. Залежність сили міжатомної взаємодії від відстані між вістря і зразком

Сили взаємодії зонда з поверхнею розділяють на короткодійчі і далеко діючі.

Короткодійчі сили виникають на відстані порядку 1-10 А при перекритті електронних оболонок атомів вістря голки і поверхні і швидко падають із збільшенням відстані. В короткодійчу взаємодію з атомами поверхні вступає тільки декілька атомів (в ідеалі – один) вістря голки. При отриманні зображення поверхні за допомогою цього типу сил атомно-силовий мікроскоп працює в контактному режимі.

Виникнення далекодіючих сил обумовлено ван-дер-ваальсовою, електростатичною або магнітною взаємодією. Такі сили характеризуються більш слабкою залежністю від відстані і виявляються при величині відстані голка – зразок від одиниць до декількох тисяч ангстрем. Істотно, що в далекодіючу взаємодію, через її порівняно слабкий спад із збільшенням відстані, створюють внесок значне число атомів, що складають вістря голки зонда. Дослідження поверхні при використанні далекодіючих сил проводиться в безконтактному режимі.

Залежно від типу взаємодії атомно-силовий мікроскоп може працювати в одному з описаних режимів (рис. 53). В контактному режимі (відповідає області відштовхування на графіку міжатомних сил) зонд притискається до зразка і його відхилення викликано взаємним відштовхуванням атомів вістря голки і поверхні в результаті перекриття їх електронних оболонок і кулонівського відштовхування ядер. В безконтактному режимі (відповідає області притягування на графіку міжатомних сил) атомно-силовий мікроскоп відстежує притягуючі ван-дер-ваальсові сили між вістрям скануючої голки і зразком. Відстань між вістрям і зразком звичайно складає 5-10 нм.

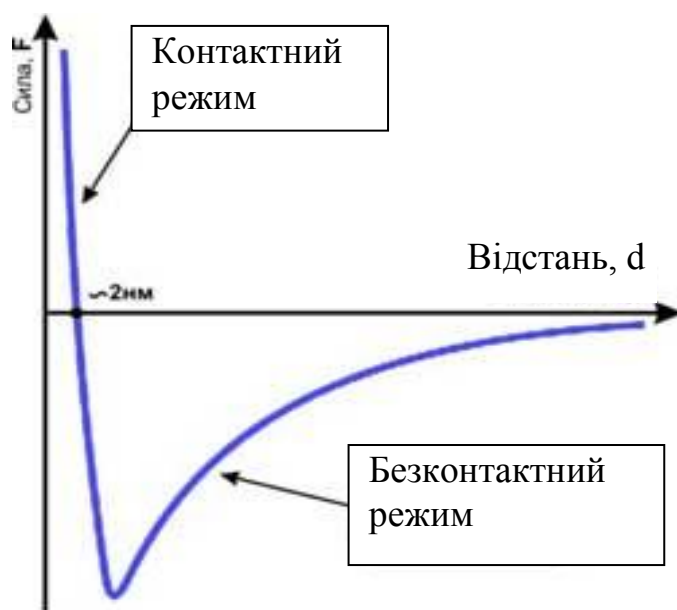


Рис. 53. Режими роботи атомно-силового мікроскопа

Проміжне положення між контактним і безконтактним займає режим періодичного короткочасного контакту голки з поверхнею в процесі сканування, так званий режим «обстукування» (tapping mode). В цьому режимі консоль коливається на власній резонансній частоті з високою амплітудою порядку 50-100 нм. При таких амплітудах голка стикається з поверхнею у момент максимального відхилення консолі вниз від положення рівноваги, що істотно змінює частоту, фазу і амплітуду його коливань. Режим «обстукування» характеризується більш високим розділенням в горизонтальній площині в порівнянні з контактним режимом.

Атомно – силовий мікроскоп є потужним метрологічним інструментом, що використовується для вивчення різних неорганічних, органічних і біологічних об'єктів з атомарним розділенням.

Можливості атомно-силового мікроскопа при роботі в різних режимах:

Контактний режим:

1. Топографія. $F = \text{const}$.
2. Вимірювання сил. $Z = \text{const}$.
3. Вимірювання сил тертя.
4. Вимірювання локальної жорсткості (модуляційна методика).
5. Вимірювання опору розтікання.

Резонансний режим (режим «обстукування»):

1. Топографія.
2. Фазовий контраст.
3. Магніто-силова мікроскопія.
4. Електростатична мікроскопія.

Безконтактний режим:

Літографія:

- механічна
- електрична

Будова атомно – силового мікроскопа

Скануюча зондова мікроскопія – це метод дослідження поверхні, заснований на взаємодії мікрозонда з поверхнею зразка. У випадку атомно-силового мікроскопа – це кантилевер. Розглянемо систему реєстрації відхилення зонда саме на прикладі атомно-силового мікроскопа.

Мікрозонд або кантилевер (з англійської – балка) є кремнієвою пластинкою (3 x 1.5 x 0.3 мм) з розташованою на ній балкою (як прямокутної, так і трикутної форми), – на кінці балки знаходиться шпилька, кінець якої і зондує поверхню. Процес сканування мікрозондом поверхні, як вже було сказано, може відбуватися як в атмосфері або наперед заданому газі, так і в вакуумі, і навіть крізь плівку рідини. Вимірюється як нормальне до поверхні відхилення зонда (субангстремне розділення) так і латеральне – одночасно. Для детектування відхилення використовується напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 670 нм і оптичною потужністю 0,9 мВт. Лазерний промінь спрямовується на зворотну по відношенню до поверхні сторону кантилевера – на самий кінчик. Поверхня вкрита спеціальним алюмінієвим дзеркальним шаром для якнайкращого відбиття, і відбитий промінь потрапляє в спеціальний чотирьохсекційний фотодіод.

Отже, відхилення кантилевера призводять до зміщення променя лазера відносно секцій фотодіода, – зміна різницевого сигналу з фотодіода і показуватиме амплітуду зміщення кантилевера в ту або іншу сторону. Така система дозволяє вимірювати відхилення лазера в куті $0,1^\circ$, що відповідає відхиленню кантилевера на кут $2 \cdot 10^{-7}$ рад.

Сканування поверхні може відбуватися двома способами, – сканування кантилевером і сканування підкладкою. Якщо в першому випадку вздовж досліджуваної поверхні рухається кантилевер, то в другому – відносно нерухомого кантилевера рухається сама підкладка. Для збереження режиму сканування кантилевер повинен знаходитися поблизу поверхні. Залежно від режиму, будь то режим постійної сили в атомно-силовому мікроскопі, або постійної висоти в

скануючому тунельному мікроскопі, існує система, яка могла б зберігати такий режим під час процесу сканування. Для цього в електронну схему мікроскопа входить спеціальна система зворотного зв'язку, яка пов'язана з системою відхилення кантилевера від первинного положення. Рівень зв'язку (робоча точка) кантилевер – підкладка задається наперед, і система зворотного зв'язку відпрацьовує так, щоб цей рівень підтримувався постійним, незалежно від рельєфу поверхні. Тому сигнал, що характеризує величину відробітку, і є корисним сигналом детектування.

Зразок (поверхня) і кантилевер зближуються за допомогою крокового двигуна до тих пір, поки поверхня і кантилевер не почнуть взаємодіяти, що призведе до такого зміщення лазерного променя на секціях фотодіода, а значить до такого різницевого струму, що зворотний зв'язок припинить зближення.

Кантилевер безпосередньо пов'язаний з чотирьохобкладковою п'єзотрубкою. Подаючи напругу на протилежні обкладки, можна відповідно міняти вигин трубки, а значить і область сканування кантилевера (горизонтальне відхилення п'єзотрубки) вздовж відповідно осі абсцис і осі ординат. У середині трубки знаходиться також п'єзоелемент, який відповідає за зміщення кантилевера уздовж нормалі до поверхні, тобто осі аплікату. При скануванні поверхні задається робоча точка, фізичне значення якої є величина висунення п'єзотрубки по відношенню до максимальної амплітуди (звичайно близько 50%). Зворотний зв'язок відпрацьовує величину висунення п'єзотрубки для підтримки режиму (постійної сили або постійної висоти, а у разі скануючого тунельного мікроскопа – постійного тунельного струму) сканування. У разі сканування основою така система приєднана до підкладки.

Контактний, безконтактний і напівконтактний або резонансний режими сканування поверхні реалізуються так. Контактний метод полягає в тому, що кантилевер безпосередньо торкається поверхні і повторює її форму у міру проходження поверхні. Безконтактний і напівконтактний режим характеризуються додатковою умовою сканування, яка дозволяє здійснити більш «лагідне» і більш «тонке»

сканування поверхні. Кантилевер жорстко зв'язується з окремим п'єзоелементом і коливається зі своєю резонансною частотою. При взаємодії з поверхнею порушується фаза, і спеціальний синхронний детектор прагне вирівняти частоту за допомогою сигналу зворотного зв'язку. Таким чином, тепер детектується окрім відхилення амплітудного також відхилення фазове. В цьому режимі кантилевер наче постукує по поверхні. Схема атомно-силового мікроскопа подана на рис. 54.

Звичайно в приладі використовується алмазна голка, яка плавно ковзає над поверхнею зразка (як то кажуть, сканує цю поверхню). При зміні сили F , діючої між поверхнею і вістрям, пружина Π , на якій воно закріплено, відхиляється, і таке відхилення реєструється датчиком D . Як датчик в атомно-силовому мікроскопі можуть використовуватися будь-які особливо точні і чутливі – прецизійні – вимірювачі переміщень, наприклад оптичні, ємнісні або тунельні датчики.

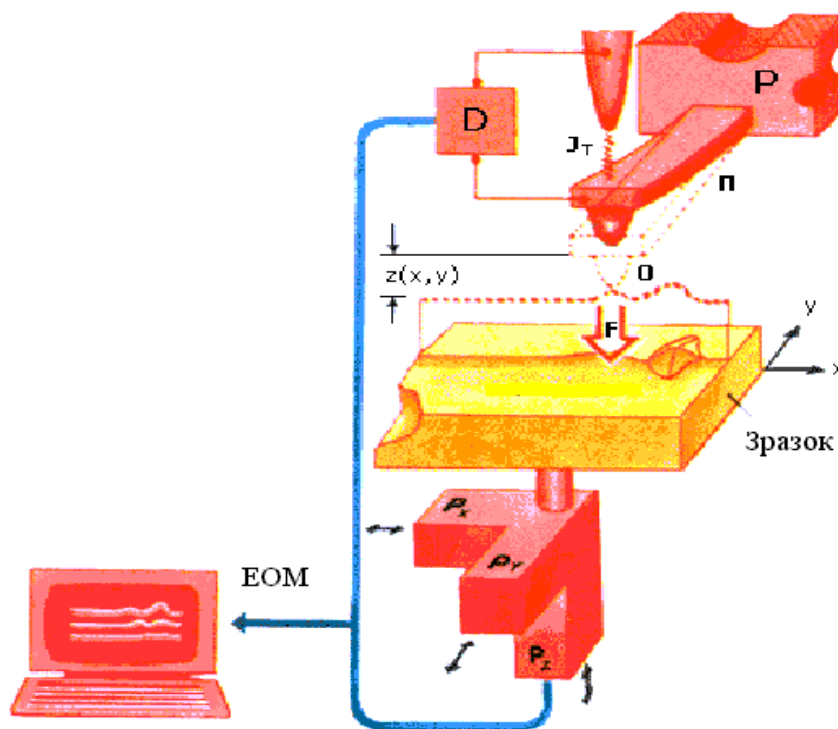


Рис. 54. Схема атомно-силового мікроскопа: O – вістря (голка), Π – пружина, на якій воно закріплене; P , P_x , P_y , P_z – п'єзо-електричні перетворювачі. При цьому P_x і P_y служать для сканування зразка під голкою, а P_z керує відстанню від вістря до поверхні. D – тунельний датчик, який реєструє відхилення пружини з вістрям

На рис.55 показаний саме останній тип датчика, – фактично це така ж голка, яка застосовується в скануючому тунельному мікроскопі. Величина відхилення пружного елемента (пружини) несе інформацію про висоту рельєфу – топографію поверхні і, крім того, про особливості міжатомних взаємодій. Можна сказати, що в атомно-силовому мікроскопі сканування досліджуваного зразка відбувається по «поверхні постійної сили», тоді як в скануючому тунельному мікроскопі – по поверхні постійного тунельного струму. Принципи ж прецизійного управління, заснованого на зворотному зв'язку, що реєструють найменші зміни рельєфу поверхні, в скануючому тунельному мікроскопі і атомно-силовому мікроскопі практично однакові.

Атомно-силовий мікроскоп може використовуватися для визначення мікрорельєфу поверхні будь-яких речовин (рис. 54), як провідних так і непровідних; з його допомогою можна спостерігати недосконалість структури, локалізовану на поверхнях, що вивчаються, наприклад, дислокації або заряджені дефекти, а також усілякі домішки.

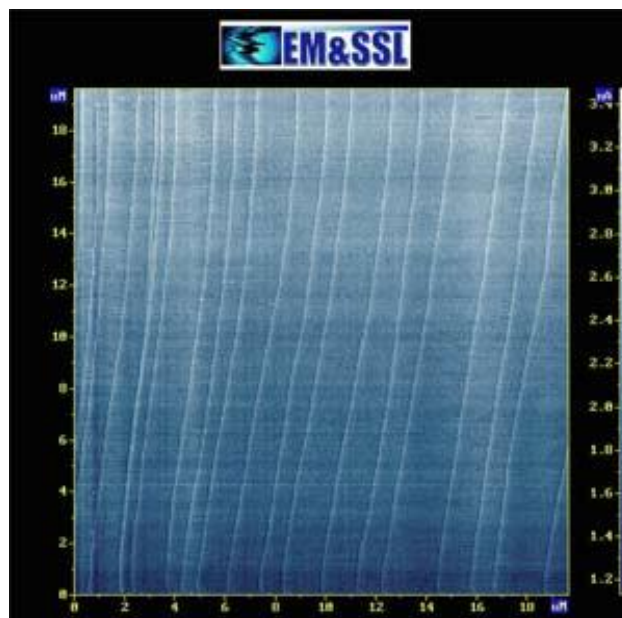


Рис. 55. Моноатомні ступені на поверхні кремнію

Крім того, атомно – силовий мікроскоп дозволяє виявити межі різних блоків в кристалі, зокрема доменів.

Останнім часом за допомогою атомно-силового мікроскопа фізики почали інтенсивно вивчати біологічні об'єкти, наприклад, молекули ДНК і інші макромолекули, головним чином для цілей, судячи з усього, надзвичайно перспективного напрямку — біомолекулярної технології. Дуже широкий розвиток вона отримала в дослідженнях вірусів, клітин, генів в біології, — там з нею пов'язують великі надії. Фахівці лабораторії Lindsay Florida Institute Technology активно досліджують ДНК і РНК за допомогою методу атомно-силової мікроскопії. Фахівці Institute Applied Physics and Microstructure Research Center, University Hamburg досліджують плівки фулеренів C_{60} на різних поверхнях. В Laboratory Applied Physics, Linkoping University (Швеція) вивчається взаємодія в поліелектролітах. Проводяться подібні дослідження і в Російській Федерації. Фахівці з Massachusetts Institute Technology і Stanford University запропонували терабітну густину запису для запам'ятовуючих пристроїв за допомогою АСМ-технології при кімнатній температурі і на повітрі (локальне окислення на поверхні титана). Фахівці фірми IBM розробили спеціальну матрицю кантилеверів 32×32 штуки, що дозволяє одночасно проводити літографію тисячею кантилеверів. Метод дозволяє дізнатися про якісно нову інформацію не тільки щодо поверхні але і щодо приповерхневих шарів, — це призведе до розвитку діагностики в різних напрямках, — магнітна діагностика, електростатична, електропровідна і т. п.

Цікавою є можливість використовувати атомно-силовий мікроскоп для літографії, — як механічного дряпання поверхні голкою, так і окислення поверхні під голкою при подачі на голку потенціалу. Це відкриває великі можливості щодо використання самого методу скануючої зондової мікроскопії для потреб нанолітографії.

Атомно-силовий мікроскоп дозволяє вирішувати не тільки прикладні задачі, але і глобальні проблеми фундаментальної фізики. Зокрема, визначивши з його допомогою поведінку міжатомних сил і константи взаємодій між атомами поверхні

і вістря, можна зробити досить точні висновки про існування або відсутність нових фундаментальних взаємодій і навіть про структуру фізичного вакууму.

Магнітний силовий мікроскоп

Для вивчення з субмікронним розділенням магнітних властивостей і полів розсіяння феромагнітних зразків використовуються методи магнітної силової мікроскопії – однієї з багатьох модифікацій атомно-силової мікроскопії. По суті, магнітний силовий мікроскоп є атомно-силовим мікроскопом, що діє в безконтактному режимі. Відмінність полягає в тому, що для магнітного силового мікроскопа голка покрита тонкою феромагнітною плівкою.

В основу магнітної силової мікроскопії покладено далекодіючу взаємодію магнітного зонда з локальним магнітним полем зразка. Зображення формується при скануванні голкою досліджуваної поверхні і одночасному вимірюванні сили магнітної взаємодії як функції положення голки.

Зображення, що приймається магнітною голкою, містить інформацію, як про топографію, так і про магнітні властивості поверхні. Який з ефектів домінуватиме, залежить від відстані від голки до поверхні, оскільки міжатомна магнітна сила зберігається для більших відстаней «голка – зразок», ніж ван-дер-ваальсова сила. Якщо голка розташовується близько до поверхні, де використовується стандартна безконтактна атомно-силова мікроскопія, переважатиме зображення топографії. При збільшенні відстані «голка – зразок» відображаються магнітні властивості зразка. Тому реєстрацію магнітних сил звичайно проводять з використанням двохпрохідної методики. Суть цієї методики полягає в тому, що голка проходить над однією і тією ж ділянкою двічі: під час першого проходу відбувається дотикання з поверхнею, профіль якої запам'ятовується, а під час другого проходу голка піднімається на

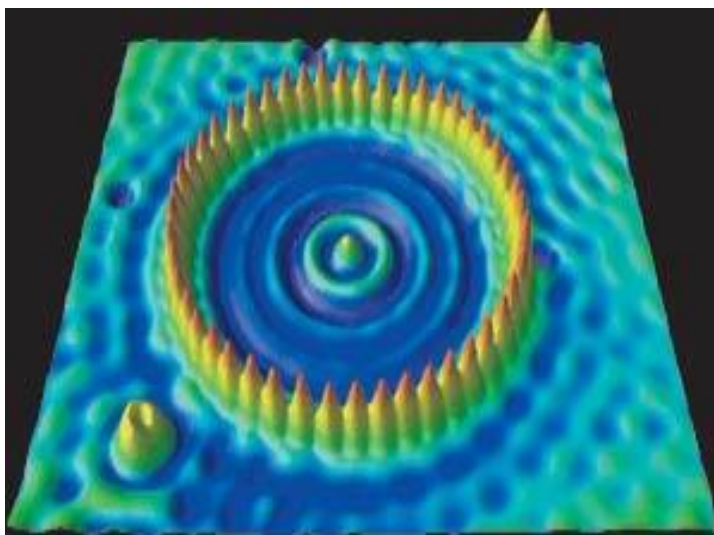
задану висоту і рухається по траєкторії, що зберігається в пам'яті, реагуючи вже тільки на магнітні взаємодії. Ця висота повинна бути достатньо великою, щоб уникнути дії ван-дер-ваальсових сил. Одержуваний магнітний контраст відповідатиме карті сил магнітної взаємодії між поверхневими структурами і голкою. При роботі за такою методикою можна одержувати одночасно і топографію ділянки поверхні досліджуваного зразка, і магнітний образ тієї ж ділянки.

Використання скануючої зондової мікроскопії на практиці

Скануючі зондові мікроскопи давно вийшли за рамки наукових експериментів. Вони широко застосовуються для вивчення неорганічних і синтетичних матеріалів, біологічних об'єктів, наноструктур, в методах неруйнуючого контролю, діагностики і модифікації поверхонь.

В 1985 році Герд Бінніг з колегами подали патентну заявку на використання скануючого тунельного мікроскопа для технологічних цілей. В Росії дослідження в області скануючої тунельної мікроскопії і нанотехнологій (до речі, «нанос» в перекладі з грецького означає карлик) велися практично паралельно із зарубіжними, перші результати з масопереносу в нанометровому діапазоні були отримані в 1988 році в м. Зеленоград.

Значення зондової мікроскопії (цим поняттям об'єднують і скануючий тунельний мікроскоп, і атомно – силовий мікроскоп, і деякі інші схожі типи приладів) для вивчення структури речовини на атомному рівні важко переоцінити. Але ще більш цікавий скануючий зондовий мікроскоп тим, що з його допомогою стало можливим не тільки дослідження, але і зміна поверхонь на рівні окремих атомів. Приклавши дещо більшу, ніж при скануванні, напругу між підкладкою і голкою, можна добитися того, що до голки «приклеїться» декілька атомів (в ідеалі – один-єдиний), які можна підняти і перенести на інше місце (рис. 56, 57, 58).



*Рис. 56. Коло з 48 атомів заліза, викладено на мідній підкладці.
Кораловий острів наносвіту радіусом 71,3 А*

В 1990 році за допомогою скануючого тунельного мікроскопа, побудованого фірмою IBM, Дональд Эйглер і його співробітники намалювали три букви (IBM) з 35 атомів ксенону на грані монокристала нікелю (рис. 57).

Цей експеримент мав характер наукової сенсації, оскільки присутність або відсутність на підкладці стороннього атома можна у принципі інтерпретувати як логічний символ (TRUE або FALSE). Разом з тим, експеримент, проведений в умовах глибокого вакууму при криогенній температурі, мав суто демонстраційний характер: всі 35 атомів, будучи хімічно не пов'язаними з підкладкою, «втекли» з своїх місць на нікелі. Подальші роботи, проведені у тому числі в Росії, упевнено підтвердили можливість валентного «закріплення» атомів на поверхнях, виконаних з різних матеріалів без якого-небудь застосування криогенної техніки.

Рух вістря при створенні наноструктур з окремих атомів нагадує прийоми хокеїста при просуванні шайби ключкою. Становить значний інтерес створення комп'ютерних алгоритмів, що встановлюють нетривіальний зв'язок між рухами вістря і переміщеннями атомів на основі відповідних математичних моделей.

Моделі і алгоритми необхідні для розробки автоматичних «складальників» наноконструкцій.

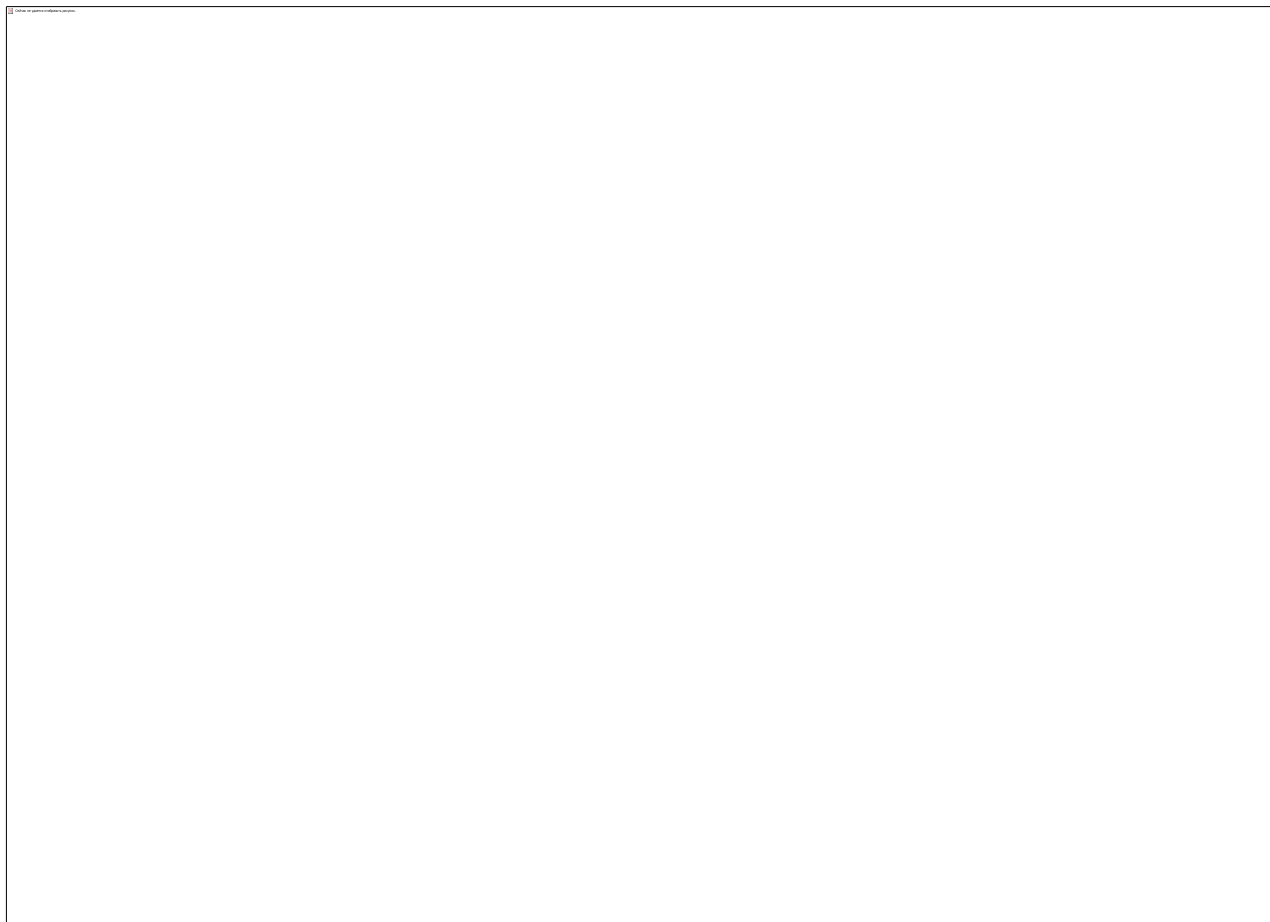


Рис. 57. Створення напису «IBM» з окремих атомів ксенону на грані (110) монокристала нікелю

Після 5-ї Форсайтівської конференції, в 1997 році було ясно, що прогноз Дрекслера щодо можливості «складання» атомів виправдовується на декілька десятиріч раніше, і це «складання» можливе вже в найближчі роки.

Використовуючи скануючий тунельний мікроскоп, науковець Уцугі в Японії повторив їх трюк – зобразив сріблом аббревіатуру NTT на плівці Ag_2Se , але, проявивши при цьому японську винахідливість, домігся не лише галасливої популярності в наукових колах, але і комерційного успіху. Уцугі використовував скануючий тунельний мікроскоп в режимі постійного струму. Чим ближче кінчик голки до поверхні досліджуваного зразка, тим більша сила струму. Це сигнал

комп'ютеру для коректування траєкторії руху голки. Достатньо наперед задати ЕОМ певне значення сили струму (в досліді Уцугі воно склало 0,1 А), що відповідає конкретному, і вона без втручання людини витримуватиме відстань між голкою і поверхнею. Голка рухається над зразком, в точності повторюючи всі його нерівності. А комп'ютер по зміні сили струму фіксує рельєф поверхні.

Для роботи на такому інструменті японському вченому знадобилися тверда рука і вірне око. Уцугі виводив штрихи своєї мікрокартини зі швидкістю 0,2 нанометра в мілісекунду. Тобто за годину голка скануючого тунельного мікроскопа пройде відстань 0,72 мм. Ширина букв склала 40 нм, висота – 70 нм, а ширина канавок – всього 13 нм при глибині 3 нм. Нанометр – це одна мільярдна частка метра, мілісекунда дорівнює одній тисячній частці секунди, а розмір найменшого атома, водню, – 0,16 нм. Таким чином, з винайденням скануючого тунельного мікроскопа фахівці отримали в своє розпорядження «мілкоскоп», який розрізняє окремі атоми: полірована поверхня буде для нього чимось на зразок Гімалаїв, а окрема молекула – купиною на рівнині.

Недаремно творці скануючого тунельного мікроскопа Герд Бінніг і Хайнріх Рорер за винахід такого досконалого інструменту були удостоєні Нобелівської премії в 1986 році. Правда, тоді ще ніхто не міг собі уявити, яким чином практично використовувати мікроскоп, крім, звичайно, чисто наукового інтересу – вивчення поверхні матеріалів. І ось, після ефектного експерименту Уцугі, для скануючого тунельного мікроскопа відкрилися абсолютно несподівані області застосування.

Подаючи на голку позитивну напругу в 3 В, Уцугі використовував всім відомий принцип кулонівського відштовхування однаково заряджених тіл – іонів срібла (Ag^+) і кінчика голки. Під дією електричної сили молекули Ag_2Se розділилися – іони срібла виявилися в глибині матеріалу, а на поверхні залишилися іони селену.

Після «утрамбовування» намічених ліній поверхню обробили молекулярним воднем. Він, об'єднавшись з селеном, утворив газ

H_2Se , який випарувався. На місці іонів селену залишилися канавки глибиною 3 нм. Дно канавок було викладено одноатомним шаром чистого металу – відновленого срібла. Селен належить до тієї ж групи, що кисень і сірка, тому газ з хімічної точки зору ідентичний воді або сірководню. Цей газ легко розкласти на складові частини для вторинного використання водню і селену в промисловому мікрохімічному процесі.

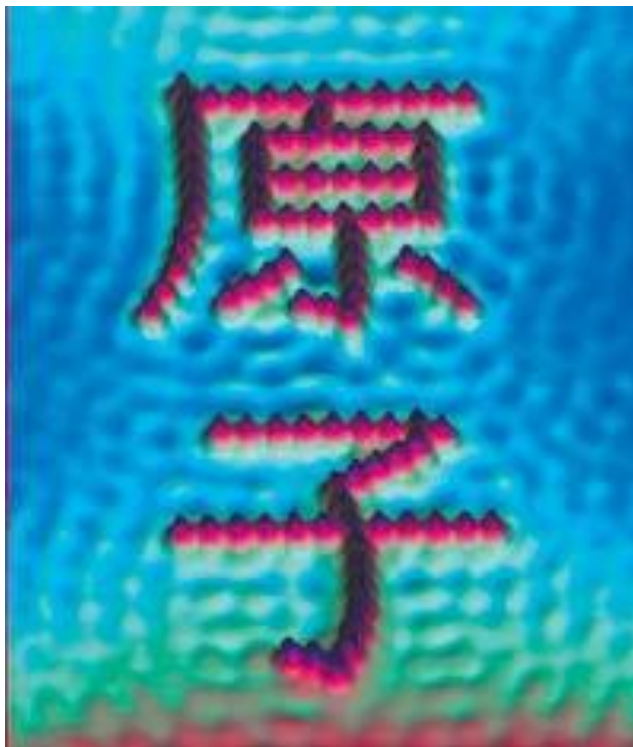


Рис. 58. 3 атомів заліза на міді викладено ієрогліфи, що позначають слово «атом»

По суті, йдеться про перетворення іонів металів або інших елементів в атоми, тобто в провідники або напівпровідники. Уцугі сподівається, що відкрити ним технологію незабаром застосовуватимуть в електронній промисловості для виробництва дешевих і високоякісних мікросхем. І неабиякою мірою тому, що їх отримання не потребує застосування небезпечних для людей електронних і рентгенівських пучків або токсичних речовин для протруювання хімічно інертного кремнію.

А поки що електронна промисловість використовує і те, і інше. Вона є однією з найбільш екологічно агресивних галузей. Виготовлення мікросхем «по Уцугі» дозволить їй перейти в розряд «чистих» виробництв. Японського ученого і його технології чекає прекрасне майбутнє – технологія рано чи пізно впроваджуватиметься. Це не викликає сумнівів.

В своєму експерименті Уцугі використовував селенід срібла, але з таким же успіхом, вважає він, можна обробляти, наприклад, систему германій – селен. А германій вже показав себе з якнайкращої сторони при записі рентгенівських голограм. Таким чином з'являється можливість зберігати інформацію не тільки на поверхні (як в магнітній стрічці або грамплатівці), але і в тривимірному просторі матеріалу.

Нова екологічно безпечна і мікроскопічно точна технологія обіцяє змінити обличчя світу – з її допомогою і до того мініатюрна японська електроніка може стати практично невидимою.

Атомно-силовий мікроскоп, на відміну від скануючого тунельного, може працювати на повітрі і навіть в рідині. Це дозволяє досліджувати біологічні об'єкти в їх природному середовищі або у фізіологічному розчині, не проводячи трудомісткі і тривалі процедури підготовки зразків до дослідження, пов'язані з фіксацією, обезводненням і напиленням провідного шару. Атомно-силовий мікроскоп дає можливість вивчати динаміку фізико-хімічних процесів, наприклад, зростання кристалів з рідкої фази, послідовно скануючи одну і ту ж область в процесі формування кристала.

Привабливою особливістю атомно – силового мікроскопа є можливість працювати в режимі вимірювання сил взаємодії об'єкт-зонд. Модифікувавши зонд, тобто «пришивши» до нього біологічну або іншу частинку, ми можемо виміряти силу взаємодії між нею і поверхнею, що вивчається. Безперечним «плюсом» мікроскопа є отримання інформації у вигляді файлу, що дозволяє зберігати і обробляти дані про взаємодію зонда з поверхнею в кожній точці по всій області сканування. Зокрема, це можуть бути топографічні параметри, сила тертя, еластичні властивості поверхні.

В контактному режимі зонд сканує поверхню з деякою заданою силою. Залежно від топографії сила взаємодії змінюється, що реєструється приладом. Окремо вимірюється горизонтальна складова сили взаємодії, що дає інформацію про локальну силу тертя в точці. В модуляційному режимі зонд вібрує з частотою близькою до резонансної, а як сигнал використовується зміна частотних характеристик при взаємодії зонда із зразком. Прилад дозволяє проводити дослідження в напівконтактному і безконтактному режимі, що дозволяє уникати навіть мінімальних пошкоджень.

Незабаром після появи зондових мікроскопів їх впровадження в різні галузі науки набуло лавиноподібний характер. Щодо можливостей застосування атомно – силового мікроскопа в біології на даний час опубліковано більше 1000 робіт. Ще більше публікацій, які стосуються фізичних і хімічних досліджень.

Скануючі зондові мікроскопи удосконалюються і адаптуються для нових задач. В Державному Російському науковому центрі вірусології і біотехнології «Вектор» в даний час запущений перший за Уралом атомно-силовий мікроскоп вітчизняної фірми NT-MDT (м. Зеленоград), придбаний на кошти Міністерства науки і технологій Російської Федерації. За своїми характеристиками він не поступається зарубіжним аналогам. Прилад дозволяє проводити вивчення плоских поверхонь в контактному і напівконтактному режимах з можливістю реєстрації топографії поверхні або силових характеристик взаємодії зонда із зразком. Це можуть бути кристали, вирощені або сорбовані на поверхні плівки, або частинки. Точність вимірювання по висоті в межах декількох ангстрем. Розділення по площині визначається формою зонда, що використовується. Придбаний мультимодовий скануючий зондовий мікроскоп Solver-P47BIO дає можливість вивчати об'єкти in-situ, у фізіологічному розчині або в будь-якій неагресивній рідині, з можливістю попереднього вибору ділянки в інвертованому оптичному мікроскопі. Прилад оснащений достатньо потужним програмним апаратом для обробки отриманих зображень, що дозволяє вимірювати розміри об'єкту, представляти об'єкти в тривимірному зображенні. На основі атомно-силового мікроскопа

планується створити регіональний центр зондової мікроскопії для обслуговування всіх зацікавлених організацій на базі Відділу ультраструктурних досліджень і патоморфології ГНЦ ВБ «Вектор» (м. Кольцово, Новосибірської обл.).

Дотепер дослідникам не вдавалося точно виміряти тертя, що виникає між деталями мікроскопічних моторчиків, насосів і редукторів, які можуть бути елементами крихтих медичних імплантантів для роботи, наприклад, в організмі людини. Такі пристрої – мікроелектромеханічні системи (MEMS) – часто містять деталі розміром в декілька нанометрів (мільярдних часток метра), тому точно зміряти тертя між цими крихтливими елементами надзвичайно важко. А без знань про силу тертя неможливо визначити потрібний тип та в'язкість мастила.

Дослідники університету штату Огайо Бхарат Бхушан і Ховард Уїнбіглер розробили метод прямого вимірювання тертя між мікроскопічними деталями, що дозволяє, на відміну від існуючих непрямих методів, одержувати в два рази більш точні результати. Крім того, ними запропоновано спосіб нанесення мастила на деталі MEMS при температурах до 150 градусів Цельсія для покриття поверхонь рівномірним тонким шаром.

При дослідженні характеру тертя в мініатюрному електродвигуні з 8-лопастевим силіконовим гвинтом, що розробляється для застосування в біомедицині, учені застосували атомно – силовий мікроскоп (AFM, atomic force microscope). В ході експериментів за допомогою мікроскопа вдавалося виявляти нерівності ротора розміром від 11 до 100 нм. Потім учені досліджували можливості одного з найсучасніших змащувальних засобів Z-DOL по зменшенню тертя в мікроскопічних силіконових механізмах. Просте занурення пристрою в мастило не дало результатів. Мікромоторчик просто заклинювало. Тоді дослідники знайшли новий технологічний хід – нанесли мастило шаром завтовшки 1 нм по всій поверхні деталей, що труться, нагріваючи їх до 150 градусів. Пряме вимірювання показало, що коефіцієнт тертя знизився вдвічі.

Отриманий досвід може виявитися корисним при розробці нових мікробіологічних пристроїв. В даний час група Бхушана працює у напрямі прямого вимірювання зусиль розриву найтонших силіконових волокон.

В даний час скануючі зондові мікроскопи дозволяють проводити маніпуляції з речовиною на рівні окремих атомів і молекул. Перші паростки промислового використання скануючої зондової мікроскопії як одного з напрямів нанотехнологій вже міцно увійшли до буденного життя. Наприклад, виробництво DVD-дисків стало б практично неможливим, якби був відсутній спосіб контролю поверхні матриці майбутнього диска з нанометровим розділенням. Матриці виготовляють з нікелю, який через свої магнітні властивості не піддається контролю з використанням електронної мікроскопії (рис. 59).

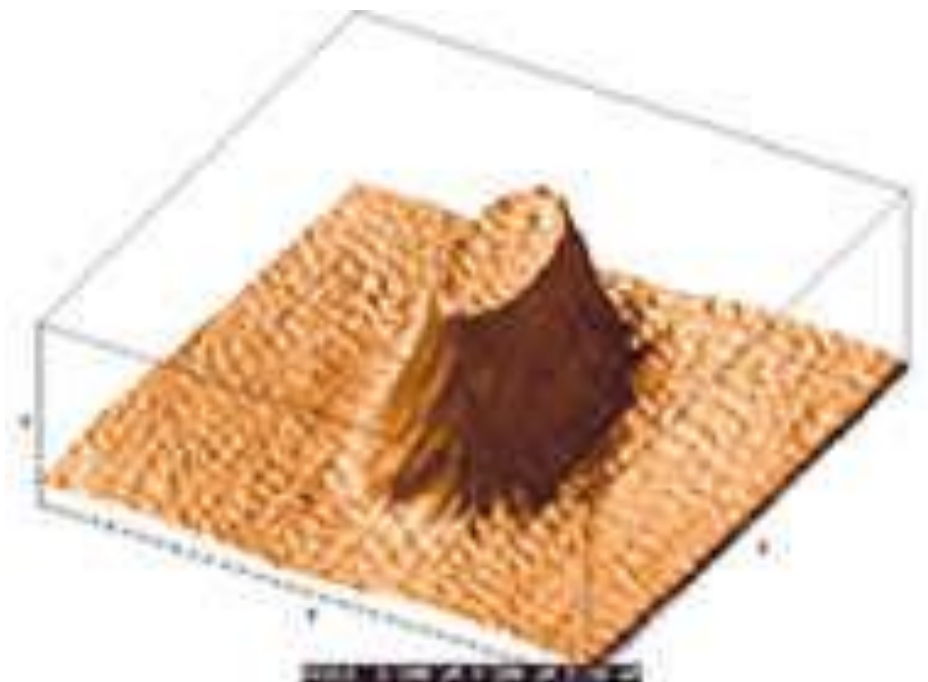


Рис. 59. Поверхня нікелевої матриці для виробництва DVD-дисків

Нанометровий контроль поверхні увійшов до виробництва таких далеких від комп'ютерів речей як контактні лінзи. Контактні лінзи не повинні мати мікротріщин, інакше в тріщинах акумулюються хвороботворні мікроби, здатні негативно вплинути на здоров'я людини. Зондові мікроскопи, що випускаються серійно, можуть бути оснащені спеціальними рідинними комітками для контролю лінз.

Методи скануючої зондової мікроскопії для дослідження поверхонь накопичувачів інформації і відновлення даних

Нові технології з переходом в область субмікронних і нанометрових масштабів вимагають відповідного діагностичного інструментарію, що дозволяє забезпечувати контроль параметрів і діагностику робочих поверхонь та інших елементів накопичувачів. Останнє десятиріччя позначено швидким зростанням ємності накопичувачів інформації і, відповідно, густини запису.

За даними компанії IBM, поверхнева густина запису на жорсткі магнітні диски збільшилася з 100 Мб/кв. дюйм на початку 90-х років до 20 Гб/кв. дюйм в сучасних масових вінчестерах і продовжує неухильно зростати. При такій густині запису розміри одного біта складають всього 0,052 мкм у довжину і 0,62 мкм завширшки. Крім того, з'являються і нові технології запису інформації, що все більш і більш «стискують» розміри біта. Так, диски Blu-Ray діаметром 12 дюймів і об'ємом 27 Гб, в яких використовується оптичний запис синім лазером, мають довжину одного біта 0,138 мкм (для порівняння – довжина біта звичайного компакт-диска 1,6 мкм).

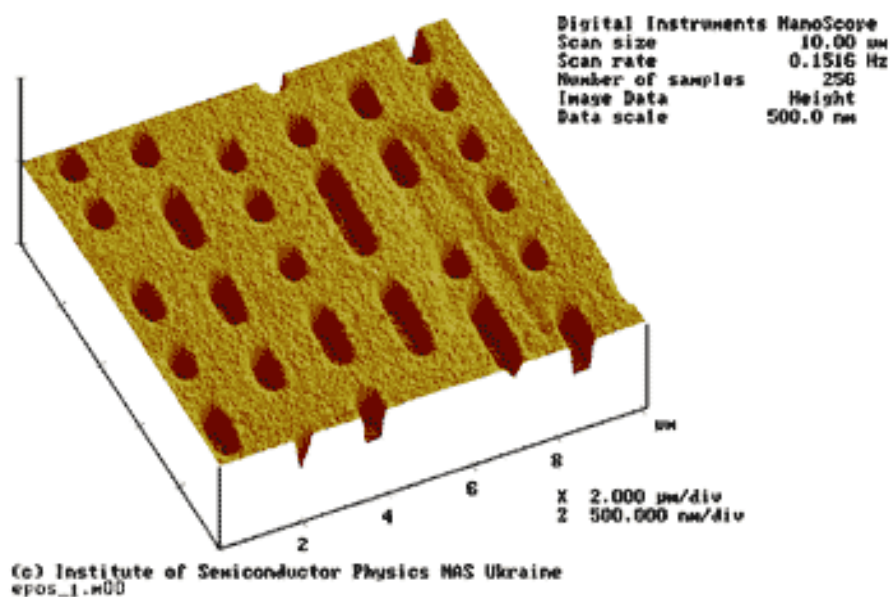
Але справжнім проривом в підвищенні густини запису інформації може стати анонсована все тією ж IBM технологія Millipede. Використовуючи принципи прочитування, подібні перфокартам або вініловим пластинкам, вона обіцяє довести густину запису до 1 Тб/кв. дюйм. Діаметр комірки зберігання складе в цьому випадку всього 10 нм.

Винайдені порівняно нещодавно методи скануючої мікроскопії дозволяють працювати з субмікронним і навіть атомарним розділенням, забезпечуючи високу швидкість і точність вимірювань. Тому недивно, що в даний час вони широко використовуються для дослідження, діагностики і модифікації поверхонь, у тому числі і робочих поверхонь носіїв запису.

Знайшли вони своє застосування і в техніці запису інформації. Наприклад, атомно-силові мікроскопи успішно використовуються при перевірці технології виготовлення компакт-дисків. На

зображенні поверхні основи компакт-диска (рис. 60) добре помітні всі дефекти, що виникають при виготовленні диска.

В даний час, у зв'язку із підвищеним інтересом до захисту авторських прав і боротьби з піратством, ведуться роботи по розробці методики ідентифікації компакт-дисків. Дрібні дефекти існують завжди, і практично не впливають на якість роботи диска. Проте вони унікальні для кожної матриці, з якої виготовлений даний диск. Тому, аналізуючи розподіл дефектів, можна однозначно визначити матрицю, з якою був виготовлений диск.



*Рис. 60. Дефекти на поверхні основи CD-ROM
(Вимірювання виконані за замовленням компанії ЕПОС в
НАН України)*

Магнітні силові мікроскопи відразу викликали інтерес як прилади з великими потенційними можливостями для діагностики магнітних характеристик робочих поверхонь накопичувачів інформації з субмікронним розділенням.

Як вже говорилося раніше, сучасні технології магнітного запису досягли надвисокої густини запису і для контролю технологічних параметрів жорстких дисків вже недостатньо існуючих раніше методів. Магнітні силові мікроскопи широко використовуються,

наприклад, для візуалізації сервоінформації, записаної на вінчестер. Магнітний рельєф поверхні жорсткого диска, отриманий за допомогою магнітно-силового мікроскопа виглядає так, як показано на рис. 61.

Крім того, в даний час проводяться дослідження можливості за допомогою магнітних силових мікроскопів відновлювати інформацію з жорстких дисків. Теоретично така можливість доведена, проте на практиці викликає ряд труднощів. По-перше, розмір одного «скана» складає звичайно 10x10 мкм, в мікроскопах з складнішими конструкціями сканера – до 100x100 мкм.

Тому після отримання серії даних щодо магнітного рельєфу різних ділянок диска ці дані необхідно «зшити» для отримання повного зображення. По-друге, перед записом на диск дані піддаються спеціальному перетворенню (RLL-кодування).

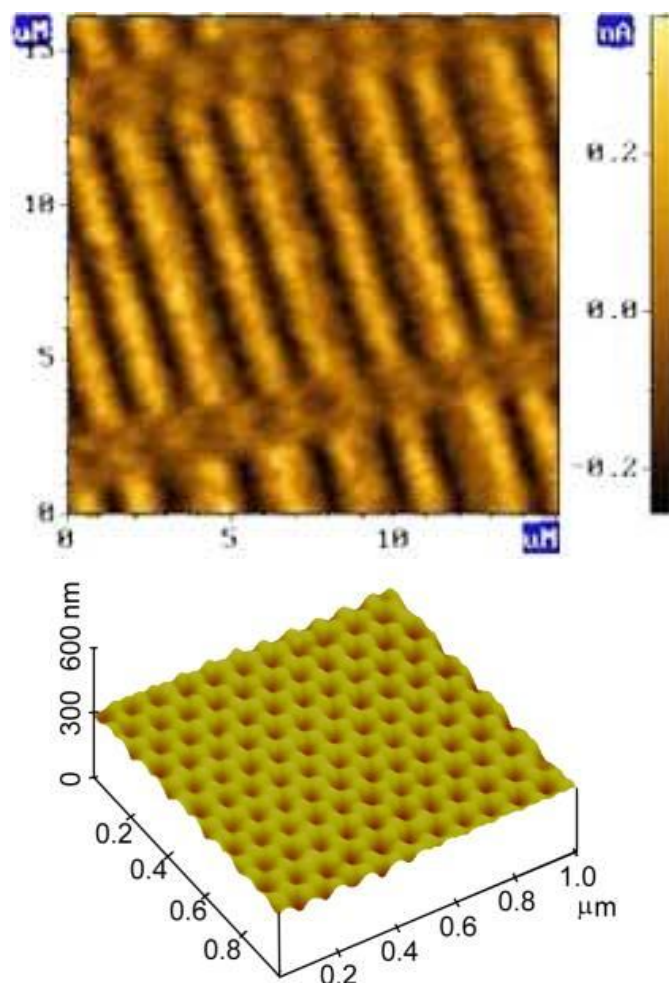


Рис. 61. Магнітний рельєф поверхні жорсткого диска

Варіантів такого кодування існує дуже багато, і в жорстких дисках різних моделей навіть одного виробника вони можуть відрізнятися. Тому задача «витягнення» інформації з отриманого магнітного рельєфу поверхні також не відрізняється простотою. Проте, розробивши спеціальне програмне забезпечення і використовуючи високі обчислювальні потужності сучасних комп'ютерів, таку задачу цілком можливо вирішити.

Можливості магнітного силового мікроскопа можуть застосовуватися і для несанкціонованого отримання інформації. Траєкторія руху записуючої головки жорсткого диска ніколи точно не співпадає з доріжкою (рис. 62). Тому між доріжками залишаються залишки від попередніх циклів запису.

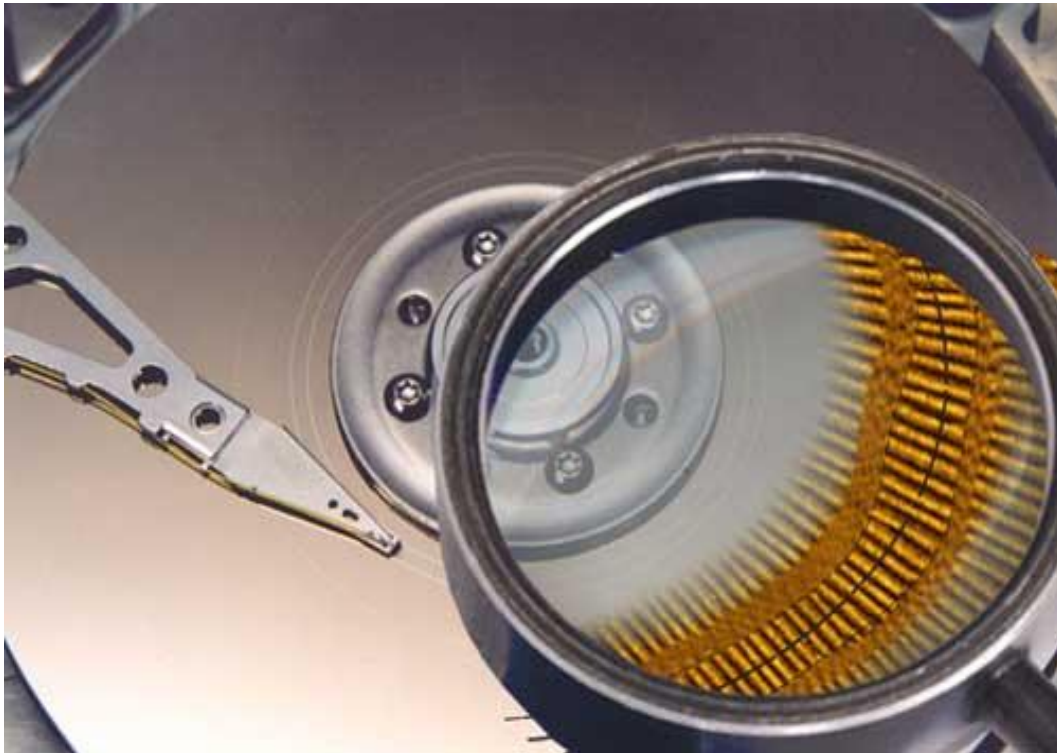


Рис. 62. Відхилення траєкторії головки запису від центру доріжки

Для нормальної роботи жорсткого диска це не має значення, оскільки у сучасних вінчестерів ширина головки зчитування менше ширини головки запису. Проте по магнітному рельєфу поверхні, отриманому за допомогою магнітно-силового мікроскопа можна відновити знищені дані, у тому числі і якщо на місце знищуваних

даних записана нова (несекретна або просто випадкова) інформація. Тому для гарантованого знищення надсекретних даних використовуються спеціальні пристрої.

Оригінальне застосування методам атомно – силової мікроскопії знайшла група дослідників компанії IBM, до складу якої ввійшов і винахідник атомно-силової мікроскопії Герд Бінніг.

В 2002 році вони запропонували світові проект із цікавою назвою «Багатоніжка» (Millipede). Розроблений запам'ятовуючий пристрій з високою густиною запису (400 Гб/кв.дюйм у представленого чипа, до 1 Тб/кв.дюйм в перспективі) використовує принципи атомно-силової мікроскопії для запису, зчитування і видалення інформації. «Багатоніжка» використовує новий термомеханічний зондовий метод запису, зчитування і видалення даних. Він заснований на механічному скануванні масивом кремнієвих АСМ – зондів тонкої полімерної плівки, нанесеної на кремнієву підкладку.

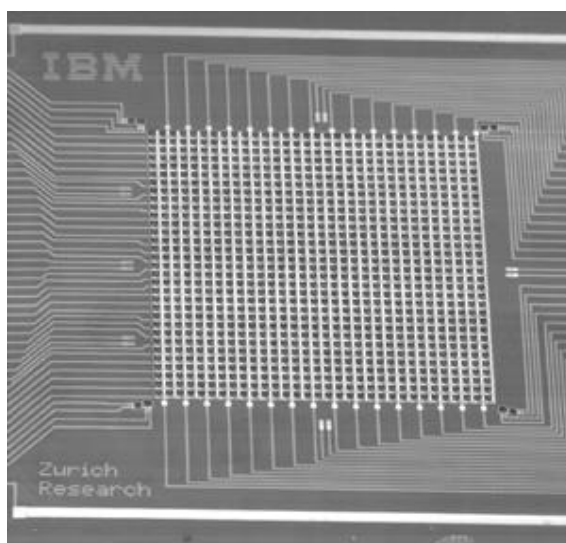


Рис. 63. «Багатоніжка». Масив АСМ зондів

В процесі запису голка нагрівається до температури 400 градусів і плавить полімерну плівку, роблячи в ній отвір діаметром 40 нм. При зчитуванні голки сканують так звану «область зберігання» і, досягнувши отвору, утоплюються в нього. При цьому частина тепла вістря голки передається в підкладку, її температура падає, а опір

змінюється. Зафіксована зміна опору відповідає реєстрації записаної одиниці. Для стирання голка знову нагрівається до високої температури, але не плавить отвір, а розігріває ділянку навкруги нього, примушуючи його зникнути.

Представлений чип використовує двовимірний масив з 1024 (32x32) АСМ зондів (рис. 63). Швидкість запису/зчитування складає 32 кб/с. IBM обіцяє удосконалити «Багатоніжку», підвищивши густину запису і швидкість передачі даних.

ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Розглянемо розробки нанопристроїв по галузям: електроніка, енергетика, медицина, промисловість.

Електроніка

Власні нанопрограми розвивають практично всі провідні розробки електроніки – IBM, Hewlett-Packard, Hitachi, Lucent, Misubishi, Motorola, NEC та ін. Фахівці Intel спільно з ученими університету Берклі продемонстрували одноелектронний транзистор на базі фулеренів. А у ряді фірм уже проектується одноелектронні логічні схеми.

Millipede

Компанія IBM представила нову технологію зберігання інформації, за допомогою якої можна буде добитися густини запису порядку трильйона біт на квадратний дюйм. У новій технології Millipede (багатоніжка) компанії IBM – все незвичайно: і підхід до організації зберігання даних, і час «народження» нової технології, і небувала кількість циклів запису/перезапису.

Ноу-хау компанії IBM лише «відлуння» давно забутих перфокарт, із єдиною лише різницею у тому, що технологія реалізована на мікроскопічному рівні і не є «одноразовою по відношенню до носія інформації».

Основний елемент Millipede – масив кремнієвих кронштейнів завдовжки 70 мкм і завтовшки 0,5 мкм, на кожному з яких знаходиться мікроскопічна голка завдовжки 2 мкм. У представленому компанії IBM демонстраційному зразку використовувався масив 32 x 32 із розмірами всього 3 x 3 мм.

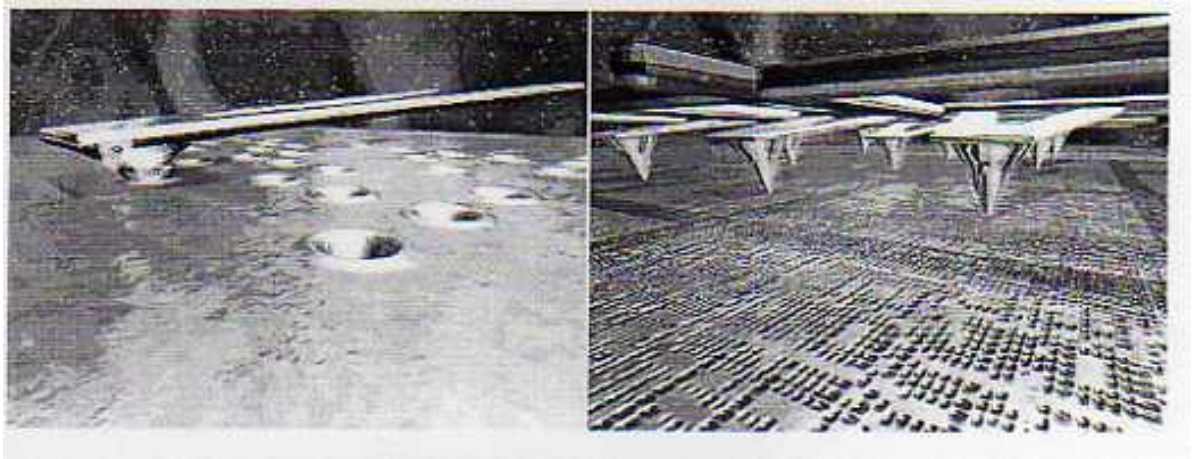


Рис. 64. Схема роботи Millipede

Представлений зразок «мікроскопічної перфокарти» є дуже тонким шаром полімерного матеріалу на кремнієвій підкладці. Запис на нього проводиться методом схожим із випалюванням, таким чином, що наконечник кожного кремнієвого кронштейна з розміщеною на ньому голкою, будучи зоною підвищеного опору, при подачі на нього імпульсу електричного струму розігрівається (до 4000°C), і голка, здійснюючи поступальний рух, «випалює» на поверхні носія воронку. Воронка має орієнтований діаметр 10 нм, що набагато більше максимальних нерівностей матеріалу перфокарти, тобто легко може бути інтерпретована як біт інформації. Після подачі імпульсу кронштейн займає початкове положення, а поверхня з мікрОВИБІОІНОЮ і сама голка охолоджується.

Читання даних проводиться аналогічним методом. Різниця полягає лише у тому, що скасування площі накопичувача проводиться під дією імпульсу струму, дещо меншого від імпульсу, який використовується при записі. У результаті голка кронштейна прогрівається до більш низької температури, що

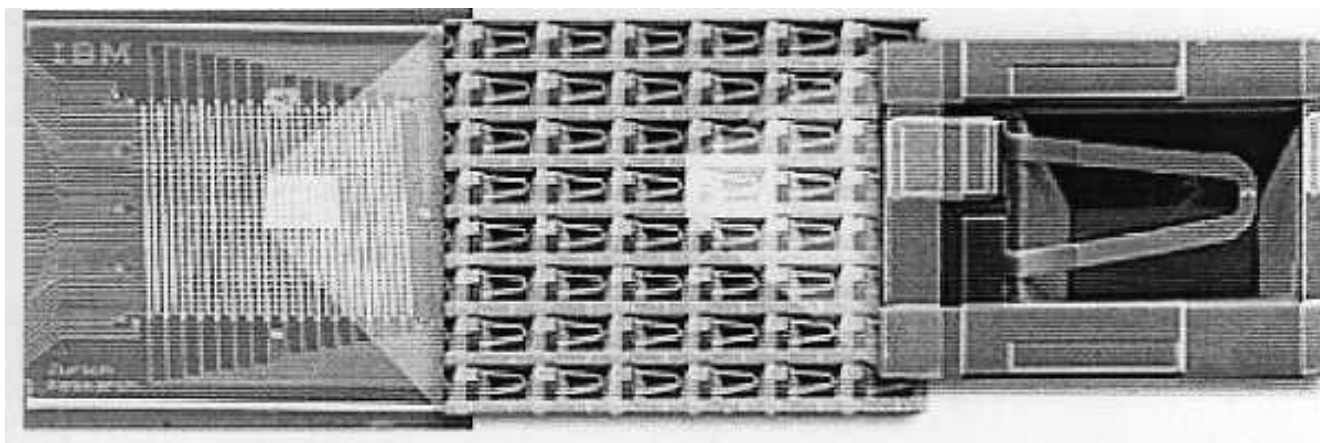
дозволяє нахилити кронштейн, але не дати можливість голці залишити на поверхні носія слід. У разі попадання голки у заглибину (раніше залишену воронку) інтенсивність теплообміну від неї різко збільшується, а температура зменшується. Необхідно відмітити, що температура і тепловий потік є функціями електричного (і термічного) опору, іншими словами – при попаданні у воронку, реєструюча логіка «бачить» різкий стрибок опору, розпізнаючи у ньому біт інформації.

Особлива цінність ноу-хау компанії IBM полягає у його «багаторазовості». Якби нова технологія не мала такої можливості, вона б не володіла такими перспективами на сучасному ринку пристроїв зберігання даних. Досягається «багаторазовість» у технології Millipede використанням полімеру, який в області воронки знаходиться у метастабільному стані. З цього стану можна легко вивести зовнішньою дією. У даному випадку – розігріванням до температури дещо перевищуючої температуру утворення воронки. Цього ефекту можна досягти, наприклад, шляхом проходження гарячого плоского мініатюрного спеціалізованого нагрівача над воронкою.

Застосування такої техніки очищення за свідченнями фахівців IBM складає 100 тисяч циклів запису/перезапису.

Що стосується управляючої ланки голчатих кронштейнів, то вона заснована на електронних ланцюгах із тимчасовим мультиплексуванням, аналогічних тим, що використовуються у мікросхемах DRAM. Переміщення носія уздовж масиву забезпечується електромагнітним приводом, що дозволяє одній голці покривати площу розміром 100 x 100 мкм.

Відносно прогнозованої швидкості роботи пристроїв на основі технології Millipede висловлюються припущення, що вона складе порядку 1-2 Мб/сек. На тестовому зразку були показані дещо скромні показники – одиниці кілобітів на одну голку.



*Рис. 65. Електронна фотографія масиву кронштейнів і одиничного осередку
Millipede*

Енергоспоживання у перспективі варіюватиметься залежно від матеріалу накопичувача, що використовується, проте навряд чи перевищить 100 мВт, тобто приблизно дорівнює енергоспоживанням flash- карт.

Представлений зразок продемонстрував густину запису 200 Гб на квадратний дюйм, а потенційна місткість пристроїв на базі існуючої технології – 0,5 Гб. Нова мета компанії IBM – створення пристрою, що використовує масив кронштейнів 64 x 64, розміром 7 x 7мм.

Проте, представлена технологія нанокронштейнів, не єдине її потенційне застосування. Якщо консолі оснастити не голками, а сенсорами, то технологія з успіхом може застосуватися як діагностуючий або аналізуючий прилад у медицині або відстежуючий чистоту речовини у хімічній промисловості.

Нанoeлектронний чип пам'яті

У лабораторії квантових досліджень Hewlett-Packard (Quantum Science Research Labs) досягли найвищої густини на даний момент і навіть готові продемонструвати 64-біт чип енергозалежної пам'яті, в якому роль елементів пам'яті відіграють окремі молекули. Цей чип уміщається на площі в один квадратний мікрон. Крім того НР вдалося сумістити елементи, що запам'ятовують і керують, в одному

молекулярному пристрої. Найдивніше, що у компанії HP уже розроблена методика виробництва нанолітографічного друку, що дозволяє робити копії чипів на пластинах, подібно тому, як робляться копії сторінок із оригінал-макету у друкарнях.

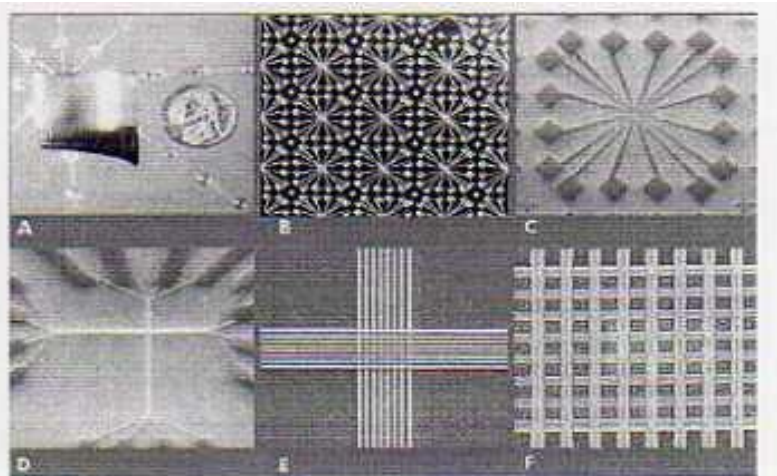


Рис. 66. Схема і електронні фотографії нанопам'яті HP

Даний чип виготовляється таким чином: спочатку створюється форма- прес із восьми паралельних ліній, кожна шириною 40 нанометрів, після чого прес притискається до полімерного шару на напівпровідниковій пластині для створення поглиблень, які потім заповнюються платиною і грають роль провідників. На поверхню заготовки, що вийшла, наноситься мономолекулярний шар молекул, стан яких змінюється подачею зовнішніх електричних полів. Потім зверху наносяться провідники, що йдуть під прямим кутом до вже існуючих.

У результаті, у кожній із 64 точок перетину паралельних і перпендикулярних провідників між ними знаходиться близько 1000 молекул, що грають роль комірки, що запам'ятовує. Запис одиниці відбувається імпульсом струму, що змінює опір комірки. Читання проводиться вимірюванням опору при різниці потенціалів, меншій рівня запису одиниці.

Логічні управляючі пристрої для зв'язку створюваних елементів пам'яті з електронною інфраструктурою вносяться пізніше (складаються з молекулярних ключів у перетинах провідників) і грають роль демультіплексора.

Описані наноструктури можуть бути використані на початку свого використання як одноразові носії інформації. Проте перспективи технології високі, місткість яких при менших розмірах буде значно вищою за будь-які оптичні пристрої.

Елемент логічного заперечення «NOT»

Вченим підрозділу IBM Research вдалося отримати вуглецеву мономолекулярну структуру у вигляді нанотрубки, яка повністю реалізує елемент логічного заперечення «NOT», що перетворює двійкову одиницю у нуль, і навпаки. При цьому наголошується ще одна особливість створення елемента: вихідний сигнал у нього вище, ніж вхідний, приблизно у півтора рази.

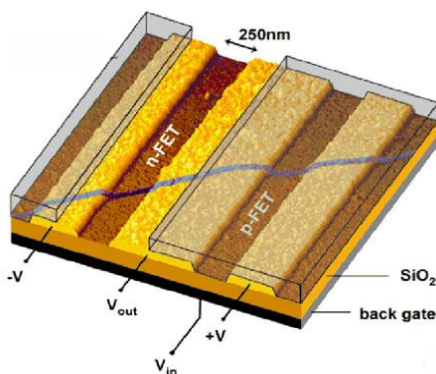


Рис. 67. Перший логічний елемент «NOT p-типу» з використанням нанотрубки і його транзисторна характеристика, що демонструє коефіцієнт підсилення більше 1

ІЧ-світлодіод із нанотрубки

Дослідникам із корпорації IBM вдалося створити найменший у світі світлодіод. Раніше вже повідомлялося про створення мономолекулярного транзистора на основі вуглецевої нанотрубки. Цей перспективний матеріал використовувався і при створенні інфрачервоного світлодіода. Випромінюване світло має довжину хвилі 1,5 мкм, що дуже важливо з погляду практичних застосувань, бо саме такі довжини хвиль найбільш поширені в оптичних системах зв'язку.

При створенні світлодіода учені реалізували трьохконтактну конфігурацію польового транзистора, використовуючи підкладку SiO_2 в якості бази.

Значну увагу нанотехнологи приділяють напряму мікроелектромеханіки MEMS (Micro-ElectroMechanical Systems) – мініатюрним промисловим системам, з'єднаним із чіпами. Але на зміну терміну MEMS, що недавно з'явився, вже поспішає новий – NEMS (наноелектромеханіка), і MEMS-виробники обіцяють на базі нанотехнологій випустити через рік-два розумні радіодатчики RFID із мікроантенами.

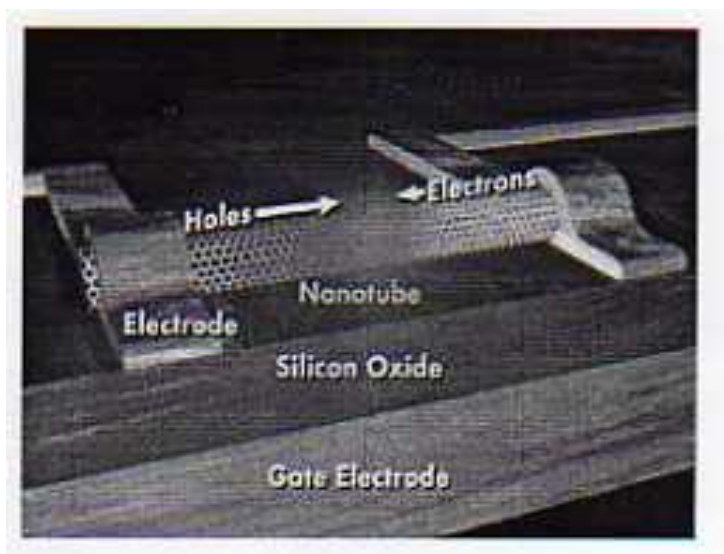


Рис. 68. Схема ІЧ світлодіода з нанотрубки

Військове наукове агентство DARPA на базі MEMS готує мікролітак завдовжки 15 см і масою 50 г, здатний триматися у повітрі 60 хв, підійматися на висоту 10 км і рухатися зі швидкістю 30 км/г. Він обладнаний відео- та інфрачервоними камерами і радаром, а його бортовий мікрокомп'ютер забезпечує самостійний рух по заданому маршруту.

Очікується створення надшвидкодійних комп'ютерів не лише зі звичайною архітектурою, але і нейрокомп'ютерів, надшвидкодійних функціональних пристроїв із рекордною продуктивністю. В оптоелектроніці будуть синтезовані давно очікувані випромінювачі з перебудованим спектром і широкосмугові фотоприймачі з високими ККД.

Елемент живлення

Компанія – (NEC) спільно з Japan Science and Technology Corporation і Institute Research and Innovation повідомили про розробку елементів живлення для мобільних пристроїв, які забезпечують як мінімум десятиразовий приріст часу роботи порівняно з літєвими батареями. Особливість цих елементів у тому, що вони працюють на суміші водню і кисню і в якості електродів вони використовують саме вуглецеві нанотрубки. Платиновий каталізатор осідає на поверхні цих трубок у дуже дрібному вигляді (дане явище, за словами учених, поки що повністю не пояснено), а розмір частинок каталізатора якраз і є однією з основних характеристик, що визначають ефективність батареї.

Наночастиники різних матеріалів служать відмінним каталізатором. Так, додане в сиру нафту нанозолото значно підвищує якість процесу її очищення. А присадка до палива на основі вуглецевих трубок приводить до його більш повної утилізації, знижуючи до того ж рівень шкідливих викидів.

В університеті Берклі запущений електричний однолопатовий ротор розміром 300 нм. Лопать прикріплена до валу, зробленого з вуглецевої трубки.

Основними причинами, стримуючими широке впровадження нанотехнологій, залишається висока вартість нових розробок і їх впровадження, – наприклад, в області енергетики (паливні елементи, накопичувачі водню, сонячні батареї), сфери нових інформаційних технологій, мікро- і нано- електроніки, нових функціональних покриттів і матеріалів, нових систем енергозбереження і очищення, каталізаторів, сенсорів і в інші області .

Медицина

На зміну проекту «Геном людини» прийшов проект «Геном епітаксіального шару людини», що фіксує хімічні процеси, здатні запускати або зупиняти роботу різних людських генів. Таку роботу можна виконати тільки на базі сучасних нанодосягнень.

Мінохоронздоров'я Росії за допомогою нанотехнологій вдалося розшифрувати генетичний код вірусу атипічної пневмонії, отриманого у єдиного хворого на неї російського громадянина.

В університеті Лос-Анжелеса створений зонд, що складається з однієї молекули завдовжки 20 нм і здатний утворювати тимчасові зв'язки з окремими ділянками молекули ДНК. Структуру ДНК можна при цьому фіксувати у процесі томографічного сканування зразків розчинників, що містять такі молекулярні комплекси. Інститут аналітичного приладобудування РАН розробив ДНК-аналізатор «Нанофори 03-з», який визначає послідовності молекул і виконує фрагментний аналіз ДНК із роздільною здатністю в один нуклеотид.

Компанія Putgers працює над наномотором (проект Viral Protein Nano Motor) для пристрою, що переміщається по кровоносній системі людини і поновлює пошкоджену клітинну структуру. Сьогодні всі найбільші фармацевтичні компанії займаються створенням систем клітинної доставки ліків, що являють собою перенесення нанороботами цілющих молекул прямо до шкідливих бактерій.

Кардинальні зміни відбудуться у зв'язку з реалізацією можливостей генної інженерії, створенням ефективних молекулярних діагностичних пристроїв і відповідних біосинтезаторів. Радикально перетвориться хімічна індустрія, підприємства якої перетворяться з гігантів у практично персональні синтезатори .

Промисловість

Відмінність властивостей малих частинок від властивостей масивного матеріалу відома вже достатньо давно і використовується в різних областях техніки. Прикладами можуть служити широко вживані аерозолі, фарбувальні речовини, отримання кольорового і теплозберігаючого скла. Наночастинки і нанопилюшки, що широко застосовуються у виробництві сучасних мікроелектронних пристроїв, є достатньо добре вивченими неоднорідними наноструктурами — надрешітками, в яких чергуються тверді надтонкі шари (товщиною 1-50 нм) двох різних речовин. Використання ефекту розмірного

квантування в таких наноструктурах дозволяє створювати електронні пристрої з підвищеною швидкістю та інформаційною ємністю. Як окремий розділ фізичної хімії відомий гетерогенний каталіз хімічних реакцій, що використовує каталізатори з тонкодисперсних порошків. Широко застосовуються наноматеріали і нанопилюнки при роботі в умовах підвищених температур, тертя і зносу (деталі, інструмент і ін.). Надпластичність керамічних наноматеріалів дозволяє отримувати з них вироби складної конфігурації з високою точністю розмірів, які застосовуються в аерокосмічній техніці. Нанокераміка на основі гідроксіапатіта, завдяки своїй біосумісності і високій міцності, використовується в ортопедії для виготовлення штучних суглобів і в стоматології. Нанокристалічні феромагнітні сплави знаходять застосування як трансформаторні магнітотоківі матеріали з дуже низькою коерцитивною силою і високою магнітною проникністю.

Метод охолодження, що розробляється фірмою Cool Chips, знаходиться на абсолютно іншому, більш глибокому фізичному рівні, ніж класичні методи, які використовують термоелектронний ефект. Хоча роботи, що покладені в його основу, широко відомі завдяки Томасу Едісону ще з 1883 року, їх розробка відносно охолодження розпочата лише зовсім недавно. Відправною точкою у дослідженнях стали роботи Едісона щодо термоіонного ефекту, який полягає у виникненні електричного струму в зазорі між двома електродами внаслідок відриву вільних електронів розігрітого катода. Таким чином, термоіонний охолоджувач – це термоіонний перетворювач, в якому під дією напруги відбувається відведення електронів із великою енергією від охолоджуваної поверхні.

Перспективність дослідження в даній області була оцінена ще у 50-60-х роках, проте дослідження припинилися у 70-х роках. Як виявилось прийнятну роботу виходу – порядку 1 еВ – мають лужні і лужноземельні метали, тоді як у більшості інших цей показник у 4-5 разів вище, тобто вимагає розігрівання до температур порядку 2000 °С. Мало того, щоб позбутися шкідливого впливу електронної хмари, яка утворюється у просторі між електродами,

останні необхідно розмістити на відстані 1-10 мкм, що пов'язано зі значними труднощами.

Інженери Cool Chips дали технології нове життя шляхом залучення квантово-механічних ефектів. Як відомо, для подолання потенціального бар'єру, існування якого пов'язано з виходом із металу і наявністю між катодом і анодом просторового заряду, електронам необхідно мати велику енергію. Щоб уникнути подібних неймовірних витрат енергії, фахівцями Cool Chips пропонується використовувати тунельний ефект. Тунельний ефект є явищем специфічно квантовим, не має аналогів у макросвіті. Вірогідність проходження частинки через потенціальний бар'єр дуже швидко зменшується із зростанням ширини цього бар'єру. У зв'язку з цим основною задачею при підході Cool Chips стає зближення електродів на дуже малу відстань – 1-10 нм. Якщо розв'язати цю проблему, то матеріали з малою роботою виходу не будуть потрібні, а проблема електронної хмари відпаде автоматично. Крім того, такий підхід дозволяє електродам (охолоджувачу) мати негативну температуру.

Проблема створення ідеально гладких поверхонь достатньо серйозна, адже навіть найгладші поверхні на сьогодні мають шорсткість порядку 0,5 мкм на сантиметр довжини. Інженери Cool Chips припускають розв'язати дану проблему шляхом упровадження косокутних поверхонь, для проектування електродів із відповідним один одному рельєфом.

Роль першого електроду буде відігравати кремнієва пластина, а роль другого – та ж пластина з мідним напиленням із застосуванням свинцевого прошарку, який потім видаляється за допомогою рідкого азоту.

Що стосується готових продуктів на основі термоіонного ефекту, то вони будуть невеликими фішками, розкладеними у масив необхідного розміру. Очікувана ефективність розробки Cool Chips, включаючи всі втрати (навіть відтік тепла через провідники) складе порядку 70-80%, при теоретичній інтенсивності тепловідводу порядку 5 кВт/см^2 . Якщо порівнювати нову технологію з приведеними вище методами охолодження, то ККД компресорних систем рівний

40-50%, термоелектричних – 8%, у кращому разі при великому науковому прориві – приблизно 20-30%.

Концерн BMW розробляє на базі нанопорошків автомобільні поверхні, що самоочищаються, а в Audi такі порошки застосовують для створення міцних дзеркал і відбивачів, стійких до подряпин. Процесори Intel і AMD поліруються нанопорошком, що дозволяє уникнути забруднення поверхні мікроскопічними порошинками. Активно використовуються порошки при виготовленні DVD-дисків.

У Каліфорнійському університеті створена легка піна, що містить наночастинки скла, що перетворюється після затвердіння у високоміцний матеріал. Інша знахідка цих учених – матеріал, поверхня якого є безліччю голок завдовжки декілька нанометрів, – застосовуватиметься для покриття корпусів підводних човнів. Він дозволить понизити рівень тертя корпусу об воду і зробить субмарини безшумними. А ще одне досягнення Каліфорнії, джерело когерентного випромінювання на базі одного атома цезію, спростить управління майбутніми квантовими комп'ютерами.

Учені з російського Інституту загальної фізики РАН і Інституту нанотехнологій Міжнародної фундації «Конверсія» виростили на поверхні алюмінію з хромовим покриттям за допомогою установки нанолітографії «Луч-2» вуглецеві об'єкти розміром 3 нм.

У Прінстонському університеті розроблений електропровідник, який можна розтягувати у два рази. Він є провідним шаром із золота завтовшки 25 нм. Тепер з'являється можливість створювати переносні надувні комп'ютерні мережі і шкіру для роботів, здатну передавати «відчуття» і спрощувати управління периферійними системами.

Поки що найприбутковішим товаром на ринку наноматеріалів залишаються вуглецеві трубки. Компанія Carbon Nanotechnologies продає їх за ціною 500 дол. за 1 г, а в день вона виготовляє близько 1 кг трубок. Невеликі об'єми виробництва пояснюються не тільки обмеженими потужностями. Фірми, які випускають товари масового попиту, не поспішають використовувати нанотрубки перш за все тому, що їх поки не можна закупляти у великих кількостях.

Інститут кристалографії РАН представив технологію керованого вирощування ниткоподібних кристалів кремнію. Радіус закруглення на вершинах кристалів складає всього 2 нм, що дозволяє використовувати їх у нанoeлектроніці як точкові джерела електронів. Ще один проект ДІК РАН – підготовка трекових наномембран із порами 50-5000 нм, що використовуються у проектах виділення вірусів, тонкого очищення повітря або рідини і в безлічі інших задач.

Створений у ДІК РАН комп'ютерний програмний комплекс BARD (базовий аналіз рефлектометричних даних) дозволить визначати електронну структуру тонких (у тому числі нано-) плівок, аналізуючи різні види розсіюваного ними випромінювання.

Можливі перспективи

На даний момент можливо передбачити деякі перспективи використання наноматеріалів. В окремих областях вони виглядатимуть наступним чином:

1. Промисловість.

Заміна традиційних методів виробництва збіркою молекулярними роботами предметів споживання безпосередньо з атомів і молекул, навіть до персональних синтезаторів і копіюючих пристроїв, що дозволять виготовити будь-який предмет.

Термін реалізації: ХХІ століття.

2. Медицина.

Створення молекулярних роботів-лікарів, які «жили» б усередині людського організму, усуваючи або запобігаючи всі виникаючі пошкодження, включаючи генетичні.

Термін реалізації: перша половина ХХІ століття.

3. Кібернетика.

Відбудеться перехід від нині існуючих планарних структур до об'ємних мікросхем, розміри активних елементів будуть зменшуватися до розмірів молекул. Робочі частоти комп'ютерів досягнуть терагерцових величин. Набудуть поширення схемні

рішення на нейроноподібних елементах. З'явиться швидкодіюча довготривала пам'ять на білкових молекулах, місткість якої вимірюватиметься терабайтами. Стане можливим «переселення» людського інтелекту в комп'ютер.

Термін реалізації: перша – друга чверть XXI століття.

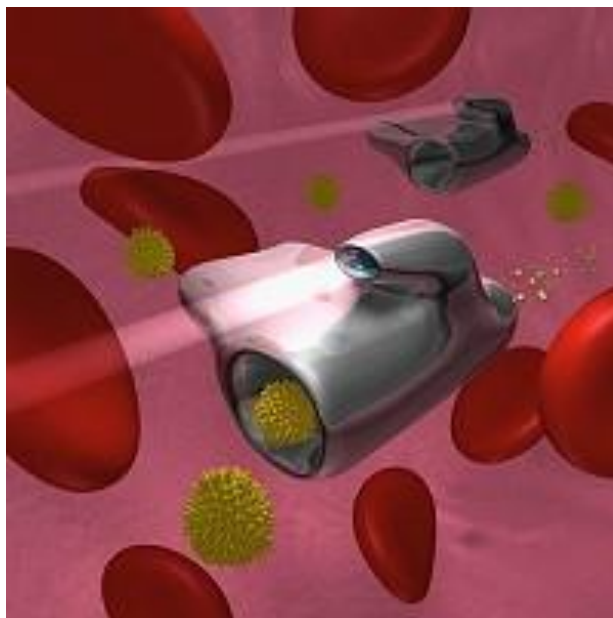


Рис. 69. Медичний наноробот

4. Сільське господарство.

Заміна «природних» виробників їжі (рослин і тварин) аналогічними функціонально комплексами з молекулярних роботів. Вони відтворюватимуть ті ж хімічні процеси, що відбуваються у живому організмі, проте більш коротшим і ефективнішим шляхом. Наприклад, із ланцюжка «грунт – вуглекислий газ – фотосинтез – трава – корова – молоко» будуть видалені всі зайві ланки. Залишиться «грунт – вуглекислий газ – молоко (сир, масло, м'ясо і т. д.)». Таке «сільське господарство» не буде залежати від погодних умов і не потребуватиме важкої фізичної праці. А його продуктивності вистачить, щоб вирішити продовольчу проблему раз і назавжди.

Термін реалізації: друга – четверта чверть XXI століття.

5. Біологія.

Стане можливим впровадження наноелементів у живий організм на рівні атомів. Наслідки можуть бути самими різними – від «відновлення» вимерлих видів до створення нових типів живих істот, біороботів.

Термін реалізації: середина ХХІ століття.

6. Екологія.

Повне усунення шкідливого впливу діяльності людини на навколишнє середовище. По-перше, за рахунок насичення екосфери молекулярними роботами-санітарами, що перетворюють відходи діяльності людини в початкову сировину, а по-друге, за рахунок переходу промисловості та сільського господарства на безвідходні нанотехнологічні методи.

Термін реалізації: середина ХХІ століття.

7. Геронтологія.

Досягнення особистого безсмертя людей за рахунок впровадження в організм молекулярних роботів, що запобігають старінню клітин, а також за рахунок перебудови і зміцнення тканин людського організму.

Оживлення і лікування тих безнадійно хворих людей, які були заморожені у свій час методами кріоніки.

Термін реалізації: третя – четверта чверті ХХІ століття.

8. Освоєння космосу.

Мабуть, освоєнню космосу «звичайним» порядком передуватиме освоєння його нанороботами. Величезна армія роботів-молекул буде випущена у навколоземний космічний простір і підготує його для заселення людиною – зробить придатними для проживання Місяць, астероїди, найближчі планети, спорудить із «підручних матеріалів» (метеоритів, комет) космічні станції. Це буде набагато дешевше і безпечніше тих методів, що існують нині.

9. Розумне місце існування.

За рахунок впровадження логічних наноелементів у всі атрибути навколишнього середовища воно стане «розумною» і виключно комфортною для людини.

Термін реалізації: друга половина ХХІ століття.

ВИКОРИСТАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ У МАЙБУТНЬОМУ

У 1959 році нобелівський лауреат Річард Фейнман у своєму виступі передбачив, що в майбутньому, навчившись маніпулювати окремими атомами, людство зможе синтезувати все, що завгодно. У 1981 році з'явився перший інструмент для маніпуляції атомами – тунельний мікроскоп, винайдений ученими з ІВМ. Виявилося, що за допомогою цього мікроскопа можна не тільки «бачити» окремі атоми, але й піднімати і переміщати їх. Цим була продемонстрована принципова можливість маніпулювати атомами, а отже, безпосередньо збирати з них, немов із цегли, все, що завгодно: будь-який предмет, будь-яку речовину.

Завдяки стрімкому прогресу в таких технологіях, як оптика, нанолітографія, механохімія і 3D прототипування, нанореволюція може відбутися вже протягом наступного десятиліття. Коли це трапиться, нанотехнологія зробить величезний вплив практично на всі області промисловості і суспільства. У 1992 році, виступаючи перед комісією Конгресу США, доктор Ерік Дрекслер – один із ідеологів нанотехнологій -зобразив картину осяжного майбутнього, коли нанотехнології перетворять наш світ. Будуть ліквідовані голод, хвороби, забруднення навколишнього середовища та інші насущні проблеми, що стоять перед людством.

Практично все, що є необхідним для життя і діяльності людини, може бути виготовлено молекулярними роботами безпосередньо з атомів і молекул навколишнього середовища. Продукти харчування – з ґрунту і повітря, точно так, як їх виробляють рослини; кремнієві мікросхеми – з піску. Очевидно, що подібне виробництво буде більш рентабельним і екологічним, чим нинішні промисловість і сільське господарство.

Людство отримає виключно комфортне місце існування, в якому не буде місця ні голоду, ні хворобам, ні виснажливій фізичній праці. А в перспективі нас чекає виникнення «розумного місця існування»: природа стає безпосередньо продуктивною силою. Нанокomp'ютери і наномашини заповнять собою весь навколишній простір: вони

знаходитимуться між молекулами повітря, будуть присутніми у кожному предметі, у кожній клітині людського організму. Увесь навколишній світ перетвориться на один гігантський комп'ютер. Людство і навколишній світ стануть єдиним розумним організмом.



Рис.70. Частина конструктивного туману

Усе живе на Землі складається із з'єднань вуглецю. Значення цього елементу важко переоцінити. Він представлений великою різноманітністю його форм від алмазу до молекулярних волокон і нанотрубок. Вуглецеві ланцюжки можуть утворювати лінійний скелет молекул, циклічні й складні об'ємні скелетні структури. Ковалентний зв'язок вуглець-вуглець є найміцнішим із відомих.

До порівняно недавнього часу відомо було тільки два різновиди впорядкованого чистого вуглецю – алмаз і графіт. Потім були виявлені й інші – спочатку були синтезовані молекулярні волокна, потім відкриті порожнисті сферичні молекули – фулерени; при пошуку ефективних методів синтезу останніх були виявлені вуглецеві нанотрубки.

Саме матеріали на основі вуглецю Дрекслер розглядає як основу для виготовлення конструкцій наномеханізмів (хоча важливі й інші елементи – водень, азот, кисень, фосфор, кремній, германій і т. п.).

У нанотехнологічних пристроях майбутнього можуть бути використані найрізноманітніші явища – магнітна і електростатична взаємодії, перенесення електронів, електромагнітної енергії (фотонів), різних квазічастинок. Проте в рамках «дрекслеріанського» підходу обговорюються в основному чисто механічні конструкції. Робиться це не тому, що решта явищ недооцінюється. Просто, такий підхід дозволяє найнаочніше продемонструвати можливості молекулярної нанотехнології, дати їм як би «песимістичну оцінку». Використання ж решти всіх явищ, а також квантово-механічних властивостей наноконпонент повинно дозволити значно розширити ці можливості.

На рисунках 71-73 приведені деякі конструкції наноконпонентів, розрахованих методами молекулярної динаміки, – від простих до досить складних.

Мініатюризація складових обчислювальної техніки, збільшення частоти їх функціонування є магістральним напрямом розвитку нанотехнологій.

На сьогоднішній день вже впроваджені в промислове виробництво транзистори, діоди, елементи пам'яті – що складаються з нанотрубок, декількох молекул або навіть із єдиної молекули. Передача сигналу може здійснюватися одним єдиним електроном.

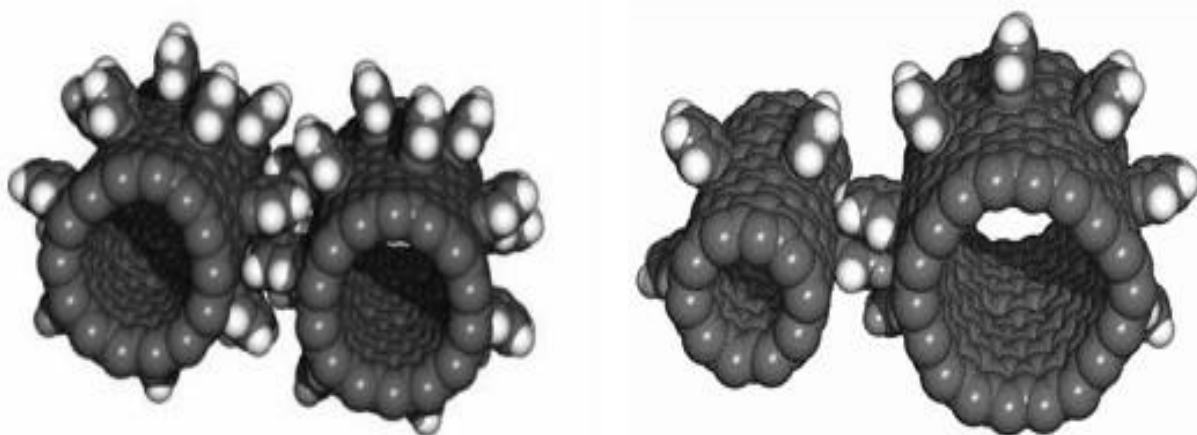


Рис. 71. Прості шестерні передачі (розробка NASA)

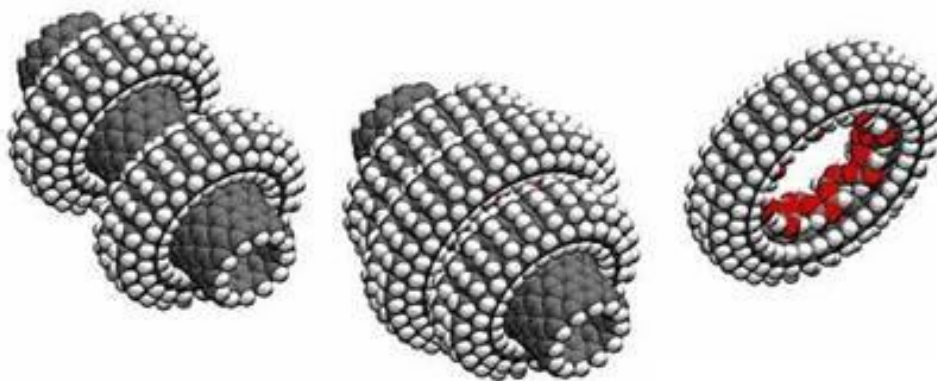


Рис. 72. Різні варіанти нанопідшипників

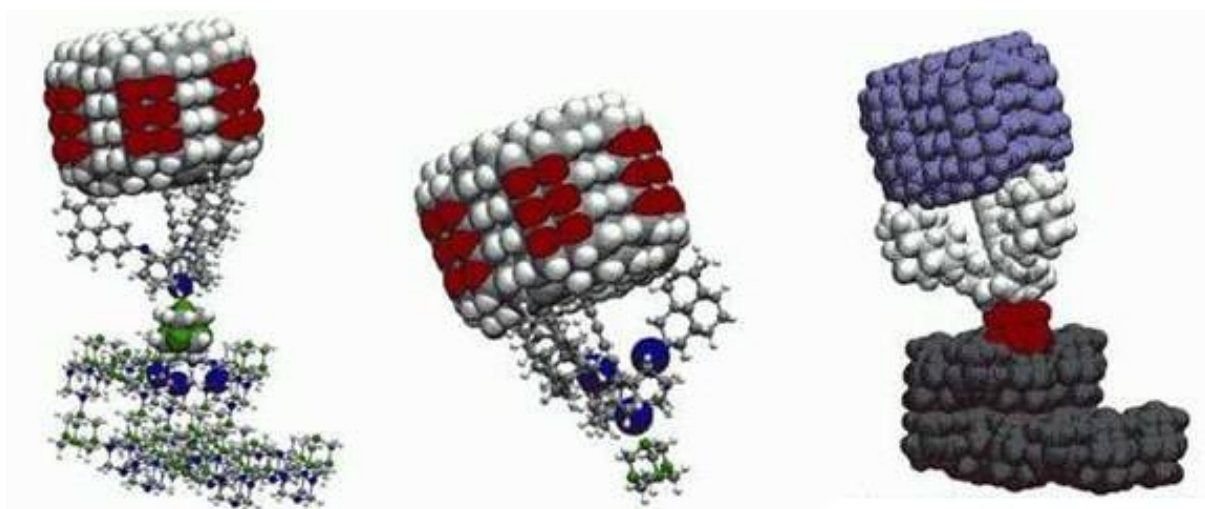


Рис. 73. Варіант конструкції наноманіпулятор

Поки не вирішені проблеми, пов'язані зі збіркою таких компонент в єдину систему, з'єднання їх нанопроводами. Проте, можна не сумніватися, що вирішення цих проблем – питання часу. Оцінки показують, що комп'ютер, зібраний із наноелектронних компонент є еквівалентним людському мозку і буде мати об'єм в 1 см^3 , – але працюватиме в 10^7 разів швидше (швидкодія буде обмежена можливістю відведення тепла). Комп'ютер (точніше, процесор + пам'ять), еквівалентний сучасному «Пентіуму» буде, імовірно, мати об'єм у $6\text{-}10 \text{ см}^3$. Ймовірно, найбільш швидкі і продуктивні комп'ютери майбутнього використовуватимуть саме наноелектронну технологію, можливо вони використовуватимуть спінтронику або фотоніку. Проте не виключено, що найменші

комп'ютери будуть створені на абсолютно іншій елементній базі. Дрекслер припускає, що такою базою може стати наномеханіка.

Дрекслер запропонував механічні конструкції для основних компонент нанокomp'ютера – елементів пам'яті, логічних гейтів. Основними їх елементами є стрижні, що всуваються і висуюються, взаємно замикають рух один одного. При ширині стрижня в декілька атомних розмірів (наприклад, при використанні вуглецевих нанотрубок) комп'ютер еквівалентний сучасному, що містить 1 млн. транзисторів, може мати об'єм в $0,01 \text{ мкм}^3$, комп'ютер із пам'яттю в 1 терабайт – об'єм в 1 мкм^3 . Як і у випадку з наноелектронікою, швидкодія наномеханічного комп'ютера визначатиметься можливістю відведення тепла. Розрахунки Дрекслера показують, що при температурі навколишнього середовища $\sim 300^\circ \text{ К}$ на один Ват розсіяваної потужності такий комп'ютер здійснюватиме $\sim 10^{16}$ операцій у секунду. При потужності 100 нВт (передбачається, що таку потужність зможе без спеціального охолодження розсіяти згаданий вище комп'ютер із об'ємом $0,01 \text{ мкм}^3$) це дає продуктивність 10^9 операцій в секунду, що приблизно еквівалентно потужньому сучасному настільному комп'ютеру.

Якщо ці показники будуть досягнуті, то цього буде цілком досить для того, щоб оснастити бортовим комп'ютером мікронного розміру нанопристрій, наприклад, медичного призначення.

Розробляється цілий ряд підходів, які можуть дозволити наблизитися до розвиненої молекулярної нанотехнології. Серед них:

- використання біологічних молекул – білків, нуклеїнових кислот – та інших макромолекул. Такі молекули можуть як слугувати готовими деталями для наносистем проміжного рівня, так і «молекулярними роботами» для збірки нанокomпонент, виготовлених іншим способом.
- механосинтез із використанням зондової мікроскопії. Запропонований ряд підходів, які можуть дозволити збирати вуглецеві конструкції буквально атом за атомом.
- метод молекулярних будівельних блоків. Цей метод «проміжного рівня» активно розробляється останнім

часом. Його суть полягає в тому, що нанопристрої збираються із заздалегідь хімічно синтезованих молекул – будівельних блоків, здатних з'єднуватися один із одним. Запропонований цілий ряд можливих конструкцій таких блоків.

Науковий інтерес до нанокompatитних структур і матеріалів пов'язаний, перш за все, з очікуванням різних розмірних ефектів на властивостях наночастинок або наноструктур, розміри яких співвимірні або менші, ніж характерний кореляційний масштаб того або іншого фізичного явища або характерна довжина, що фігурують у теоретичному описі якої-небудь властивості або процесу (наприклад, довжина вільного пробігу електронів, дебройлівська довжина хвилі, розмір магнітного домена у феромагнетиках і ін.).

Прикладний інтерес до наноматеріалів обумовлений можливістю значної модифікації або навіть принципової зміни властивостей відомих матеріалів, новими можливостями, які відкриває нанотехнологія у створенні матеріалів і виробів із структурних елементів нанометрового розміру.

Управління фундаментальними властивостями твердих тіл (напівпровідники, метали, полімери і т. д.), засноване на синтезі в їх об'ємі нанорозмірних фаз виділень, кристалітів, дефектних структур або формуванні на поверхні пліткових наноструктур, у даний час становить одну з головних проблем провідних наукових центрів світу, які працюють в галузі нанотехнологій.

У багатьох областях (енергетика, транспорт) умовою широкого впровадження нанотехнологій може стати тільки зниження вартості продукції принаймні на порядок. Із цією метою перспективною є розробка і впровадження нових методів і технологій масового виробництва наноматеріалів і комплексних наноструктур.

Для вирішення позначених завдань використовують такі матеріали: «тривимірні» монокристалічні структури (3D надрешітки), отримані за допомогою нанесення плівок на синтетичний опал або полімерний матеріал і матриці з розмірами 10-200 нм, що мають заповнені різними матеріалами міжглобулярні порожнечі.

Експериментальні роботи по заповненню порожнеч напівпровідниковими речовинами типу AsGa, CDS, CdTe, надпровідними металами типу In і ВТСП – кераміками, феромагнетиками, оптично активними і тому подібними матеріалами показали, що утворюються унікальні тривимірні наносистеми, в яких виявляються квантово-розмірні та інші наномасштабні ефекти типу колективних нелінійних взаємодій між індивідуальними електронно – фононними підсистемами нанокластерів.

Іншим напрямом, пов'язаним із пошуком нових сучасних підходів до управління фундаментальними властивостями твердих тіл, є синтез тривимірних дисипативних наносистем, що самоорганізуються в їх об'ємі за допомогою технології іонної імплантації, наприклад, у полімерному матеріалі та кремнії.

«Двовимірні» структури – нанокомпозитні вуглецеві плівки – як матеріал для активних елементів і запам'ятовуючих середовищ, елементної бази мікроелектроніки з нанометровими розмірами елементів. Твердість, хімічна інертність, висока радіаційна стійкість, можливість зміни електрофізичних і оптичних властивостей у широкому діапазоні дозволяють використовувати нанокомпозитні плівки у багатьох типах пристроїв, що є основними класами активних елементів мікро- і нанооптоелектроніки. До таких пристроїв відносяться польові і МОН-транзистори, тунельні прилади і прилади з розмірним квантуванням, фотоелектричні прилади і ін.

Існування вуглецевих плівок у різних фазових станах із різними електрофізичними властивостями дозволяє також реалізувати на їх основі системи постійної та реверсивної пам'яті. Використання скануючого тунельного мікроскопа дозволяє створити систему пам'яті гігантської ємності, що у багато разів перевищує системи з оптичним записом. Об'єднання нанотехнології і технології отримання алмазоподібних вуглецевих плівок відкриває широкі можливості створення надалі інтегральних схем і запам'ятовуючих пристроїв надвеликої щільності як шляхом формування діелектричних і провідних областей нанометрового розміру, так і шляхом

використання готових гетероструктур на основі багат шарових покриттів з вуглецевих плівок.

Електричні і фотоелектричні характеристики нанокомпозитних і багат шарових вуглецевих структур дозволяють створювати на їх основі дешеві висоефективні тонкоплівкові фоточутливі елементи, які можуть бути нанесені на поверхні великого розміру. У подальшому їх можна використовувати як перетворювачі енергії випромінювання (у широкому діапазоні енергій) в електричний струм (сонячні батареї на основі вуглецю), а також для електрофотографії і ксерографії.

Крім вказаних вище електронних властивостей, нові молекулярні матеріали володіють унікальними оптичними, механічними властивостями, які також можуть знайти своє застосування в опто- і мікроелектроніці.

«Одновимірні» структури і матеріали – формування карбінових і карбіномісних покриттів на поверхні різних матеріалів із застосуванням високопродуктивних іонно-плазмових методів і відповідних пристроїв і устаткування.

Карбін має лінійну структуру і є одновимірним напівпровідниковим матеріалом зі змінною шириною забороненої зони від 1 до 2 еВ. Одновимірні напівпровідникові матеріали, що володіють, окрім того, механічною міцністю і хімічною інертністю, можуть бути використані в мікроелектроніці як надпровідні системи пам'яті для інформаційних пристроїв.

Останнім часом виявлено підвищений інтерес до формування одновимірних наноструктур із різних матеріалів, зокрема, із металів і сплавів у вигляді нановолокон і мікротрубочок, за допомогою шаблонної технології. Цю методику можна розглядати як альтернативу літографічному методу. Зазвичай як пориста матриця-шаблон використовують отруєні ядерні треки в полімерних матеріалах. Тип матеріалу наповнювача (чисті метали, сплави і ін.), їх морфологію (волокна або трубочки), розміри (діаметр, довжина), число на одиницю площі, визначають необмежені можливості їх практичного застосування.

Застосування шаблонного синтезу виробництва металевих нановолокон включає області розробок польових електронних емітерів, біосенсорів, нових матеріалів для магнітних дисків, магнітних сенсорів на базі ефекту гігантського магнітного опору, анізотропних оптичних фільтрів, синтезу монокристалічних стрижнів для колоїдних розчинів і т. п.

В області медицини можливе створення роботів-лікарів, які здатні «жити» усередині людського організму, усуваючи всі виникаючі пошкодження, або запобігаючи їх виникненню. Теоретично нанотехнології здатні забезпечити людині фізичне безсмертя, за рахунок того, що наномедицина зможе нескінченно регенерувати відмираючі клітини.

Очікується, що вже в 2025 році з'являться перші роботи, створені на основі нанотехнологій. Теоретично можливо, що вони будуть здатні конструювати з готових атомів будь-який предмет. Нанотехнології здатні провести революцію в сільському господарстві. Молекулярні роботи здатні будуть виробляти їжу, замінивши сільськогосподарські рослини і тварин. Наприклад, теоретично можливо отримувати молоко прямо з трави, минувши проміжну ланку – корову. Нанотехнології здатні також стабілізувати екологічну обстановку. Нова промисловість не матиме відходів, що отруюють планету, а нанороботи зможуть знищувати наслідки старих забруднень. Неймовірні перспективи відкриваються також в області інформаційних технологій. Нанороботи здатні втілити у життя мрію фантастів про колонізацію інших планет – ці пристрої зможуть створити на них місце існування, необхідне для життя людини.

Нанотехнології мають і блискуче військове майбутнє. Військові дослідження у світі ведуться в шести основних сферах: технології створення і протидії «невидимості» (відомі літаки-невидимки, створені на основі технології stealth), енергетичні ресурси, системи (наприклад, що дозволяють автоматично лагодити пошкоджену поверхню танка або літака), що самовідновлюються, зв'язок, а також пристрої виявлення хімічних і біологічних забруднень.

Нанотехнології розвиваються на сьогоднішній день по експоненціальній залежності, тому об'єм ринку теж може вирости так само швидко. Компанія Nanobillboard.com представила список 10 кращих на сьогодні продуктів, створених за допомогою нанотехнологій. Критерій відбору продуктів був простий:

- 1) популярність на ринку;
- 2) використання нанотехнологій;
- 3) застосування продукту у повсякденному житті.

Ось список 10 найбільш ефективних нанопродуктів, що продаються на сьогодні:

1. Органічні світловипромінюючі діодні дисплеї (Organic Light Emitting Diode OLED Displays).

Ультратонкі дисплеї, які зібрані з декількох шарів наноплівки. Наноплівки містять матриці електродів і між ними розташовані світловипромінюючі органічні полімери. Зображення на дисплеї можна розглядати під різними кутами без втрати яскравості. Вони тонші і легші за сучасні LCD дисплеї, тому практично ідеально підходять до застосування у мобільних телефонах, кишенькових комп'ютерах, цифрових камерах і фотоапаратах.

2. Наноемульсії і антибактеріальні нанопокриття.

Наноемульсії та антибактеріальні покриття використовують для знищення патогенних бактерій (таких, наприклад, як туберкульозна паличка). Нові антибактеріальні поверхні не горючі, не викликають корозії і не представляють шкоди для людини і навколишнього середовища.

3. Нанокapsули.

Це «контейнери для ліків», які створені штучно. Нанокapsули бувають розмірами від 100 до 600 нанометрів. Зазвичай, їх оболонка виготовлена з полімерів. Також деякі капсули є ліпосомами. Вони захищають ліки від небажаного розчинення в рідких середовищах. Таким чином ліки, поміщені в нанокapsули краще засвоюються. У виробництві деяких нанокapsул використовували біоміметичку для того, щоб ефективніше доставляти ліки до певних типів клітин.

Сьогодні нанокапсули широко використовуються в косметичці, для того, щоб доставити укладені в них вітаміни до підшкірних шарів.

4. Нанорідинні системи.

Давно відомі на науковій арені мікрорідинні системи отримали нове втілення за допомогою нанотехнологій. Нанорідинні системи з каналами діаметром у декілька десятків і сотень нанометрів зможуть працювати у складі лабораторій на чипі, які проводять експрес-аналізи ДНК, білків, та інших біомолекул. Деякі біореактори, наприклад, зможуть використовуватися в лікуванні діабету.

5. Наноелектронні пристрої з тактовою частотою 1ГГц.

Медичні нанороботи все ще залишаються фантастикою. Проте у 2004 році було зроблено ряд важливих досліджень, за наслідками яких стає можливим створити робочі наномеханічні і наноелектронні системи з тактовою частотою близько 1 ГГц. Це різноманітні осцилятори; модулі механопам'яті нанометрових розмірів; датчики на основі нанотрубок і т. п. В основному ці пристрої виготовлені на кремнієвих підкладках методами електронно-променевої літографії.

6. Нанокаталізатори для автотранспорту.

Різні нанокаталізатори вже застосовуються при обробці сирої нафти. Нанокаталізатори можуть підвищити ККД моторів внутрішнього згоряння і, при цьому, зменшити викид шкідливих речовин. Також на ринку широко поширені нанофільтри для очищення як повітря, так і палива.

7. Пристрої на основі нанотрубок.

Нанотрубки вже зарекомендували себе як універсальний будматеріал наноелектроніки. Їх використовують при виготовленні осциляторів, діодів, транзисторів, нанорідинних пристроїв. Нанотрубками сьогодні навіть вбивають бактерії. З часом, коли технологія їх виробництва і застосування буде відпрацьована, вони займуть основне місце на наноринку. Приклади їх сучасних застосувань великі – від дисплеїв на нанотрубках до велосипедів, в яких нанотрубки забезпечують жорсткість матеріалу.

8. Нанокристали.

Нанокристали отримують методами випаровування і конденсації металів. Отримані нанокристали розмірами в декілька нанометрів у діаметрі володіють унікальними характеристиками. Деякі нанокристали жорсткіші, ніж їх макроскопічні аналоги в 3 рази! Деякі нанокристали є квантовими точками, а за допомогою масивів квантових крапок розміром 7 нм можливе досягнення щільності запису інформації до 10 трлн. біт на квадратний дюйм. При такій щільності запису інформації, носію розміром із невелику монету можна надати ємкості 5 Тб, якої досить для розміщення крупної бібліотеки. Також при виготовленні масивів наноточок використовується ефект мимовільного створення атомарних кластерів, що дозволяє добитися майже однакових їх розмірів. Про застосування квантових точок ми вже говорили багато – це і майбутня програмована матерія, і вже реально працюючі окуляри нічного бачення.

9. НЕМС.

На відміну від МЕМС (мікроелектромеханічних систем), які з'явилися в 1980-х, наноелектромеханічні системи (НЕМС) знаходяться на ранніх стадіях розвитку. Наноелектромеханічні системи розвиваються так швидко завдяки новим науковим відкриттям і появі їх технічних застосувань. Механічні пристрої зменшуються в розмірах, при цьому знижується їх маса; збільшується резонансна частота і зменшуються їх константи взаємодії. Нововведення в цій області включають поліпшення в процесі виготовлення і нові методи для детектування руху і приводу наносистем. Використовуючи методи літографії, стало можливим створення автономних об'єктів у кремнії та інших матеріалах із товщиною і довжиною менше 20 нм. Схожими методами можна виготовити канали або пори молекулярних розмірів. Що дозволить дістати доступ у новий експериментальний режим і чекати нових застосувань таких пристроїв для зчитування (сканування) і молекулярної взаємодії. Використовуючи НЕМС-технологію, ми можемо чекати на появу високо функціональних сенсорів,

атравматичних медичних діагностичних пристроїв і пристроїв для зберігання інформації.

10. Побутові продукти, що покращуються за допомогою нанотехнологій.

Побутові застосування нанотехнологій розпочаті з продуктів Cerax Nanowax і текстиля Nano Tex. Nanowax є першим у світі продуктом, що використовує хімічну нанотехнологію, що створює «розумну» поверхню покриття з багатофункціональними властивостями. Віск сприяє хорошему ковзанню поверхні лижі. Це ультратонке покриття, яке працює набагато довше, ніж традиційні засоби, які, як правило, дуже швидко зникають.

Список використаних джерел

1. Балабанов В.И. Нанотехнологии на основе «эффекта лотоса» в автомобильной промышленности [Электронный ресурс] / Балабанов В.И. – 2009. Режим доступа :
http://www.nanometer.ru/2009/05/09/effekt_lotosa_155233.html
2. Богданов К.Ю. Нанотехнологии: когда размер имеет значение / К.Ю. Богданов // Программа элективного курса для 11 класса, 34 часа. – Режим доступа: <http://nanotechnology1.narod.ru/1>
3. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Приложения. / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1971.
4. Горелик С.С. Электронографический и электронно-оптический анализ. /С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970.
5. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ./ Д. Ньюбери , П. Эчлин та ін. – М.: Мир, 1984.
6. ЕПОС. Публикации / Методы сканирующей зондовой микроскопии для исследования поверхностей накопителей информации и восстановления данных. [Электронный ресурс] – Режим доступа :<http://epos.kiev.ua/pubs/spm.htm>
7. Журнал «Физика и студенты». Кафедра физики полупроводников. 25.10.2002. Сканирующий туннельный микроскоп. – <http://psj.nsu.ru/departments/semic>
8. Компьютерра. Ру / Как облегчить работу микроскопических механизмов? [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://old.computerra.ru/online/firstpage/xterra/news/2001/4/11/11082/>
9. Лабораторная работа / Исследование поверхности твердых тел методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). [Электронный ресурс] – Режим доступа: –
<http://spm.unn.ru/education/education/STM/STM.htm>
10. Музей сканирующей зондовой микроскопии и нанотехнологии. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.nanoworld.org/russian/museum.htm#milest>

11. НАНОТЕХНОЛОГИИ. Публикации \ Мертвый механизм из живой материи. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.dtpress.ru/mp/2002/09/27.htm>
12. НАНОТЕХНОЛОГИИ. Публикации \ Что такое нанотехнология? [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.rsu.ru/rsu/nano/home.html>
13. Наука и техника. Журналы / Атомный силовой микроскоп. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.n-t.ru/nj/nz/1989/0901.htm>
14. Наука и техника. Журналы / Судьба японского левши. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.n-t.ru/tp/mr/syl.htm>
15. Научная сеть // Нанотехнологии: от отрицания до признания – за четыре года. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://compus9.valuehost.ru/technlgy/nano.htm>
16. Научная сеть // Сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп GPI SPM – 300. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://perst.issph.kiae.ru/inform/perst/2001/121/contents.htm>
17. Научная сеть // Сканирующая туннельная микроскопия – новый метод изучения поверхности твердых тел. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.nature.ru/db/msg.html?mid=1182775&uri=page1.html>
18. Научно – образовательный Наноцентр / Третья научно-техническая революция. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.nanocenter.ru/index.shtml?stxt>
19. ОМЕГА-ПЛЮС. Публикации \ Карлики, которые изменяют мир. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.omegaplus.ru/pub/12.php>
20. Пиотровский, Л.Б. «Нанотехнология», «нанонаука» и «нанообъекты»: что значит «нано»? / Л. Б. Пиотровский, Е. А. Кац // Экология и жизнь. – 2010. – N 8. – С. 7-13.
21. Пиотровский, Л. Б. «Нанотехнология», «нанонаука», и «нанообъекты»: что значит «нано»? / Л. Б. Пиотровский, Е.А. Кац // Экология и жизнь. – 2010. – N 9. – С. 12-21.
22. Проценко І.Ю., Чорноус А.М., Проценко С.І. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів: Навчальний посібник./ І.Ю. Проценко, А.М. Чорноус, С.І. Проценко.– Суми: Вид-во СумДУ, 2007.

23. Региональный центр зондовой микроскопии (ГНЦ ВБ «ВЕКТОР»). [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://www.sbras.ru/HBC/2000/no7/f15.html>
24. Российское общество зондовой микроскопии. Публикации/ Зондовая микроскопия: методы и аппаратура. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.nanoscopy.org/ebook/pad13_17.html
25. Российское общество зондовой микроскопии. Публикации/ Зондовая микроскопия: построение и обработка изображений. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
http://www.nanoscopy.org/ebook/pad19_24.html
26. СЕКНА. Ру. Публикации / Шаг к бессмертию. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://physfac.bspu.secna.ru/mirror/izone/izone101/pub/izone4.htm>
27. Структура і фізичні властивості твердого тіла. Лабораторний практикум / Під ред. Л.С. Палатника. – Київ: Вища школа, 1992.
28. Томас Г., Гориндж М. Просвечивающая электронная микроскопия./ Г. Томас, М. Гориндж. – М.: Наука, 1983.
29. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др. – М.: Металлургия, 1982.
30. Фотография: Моноатомные ступени на поверхности кремния. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://psj.nsu.ru/departments/semic/newsheglov/slide24.html>
31. Хирш П., Хови А. и др. Электронная микроскопия тонких кристаллов./ П. Хирш, А. Хови и др. – М.: Мир, 1968.
32. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. / Г. Шиммель – М.: Мир, 1978.
33. Электронный вариант лекции для студентов по Атомно – силовой микроскопии. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
<http://psj.nsu.ru/departments/semic/newsheglov/1html>
34. Autumn K. et al. American Scientist, 2006, 124.
35. Нанотехнологии. [Электронный ресурс] – Режим доступа:
http://www.iso.org/iso/ru/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_tc_browse.htm?commid=381983

Наукове видання

**Завражна Олена Михайлівна,
Пасько Ольга Олександрівна,
Салтикова Алла Іванівна**

ОСНОВИ НАНОТЕХНОЛОГІЙ

**Навчально-методичний посібник
для вчителів та студентів педагогічних університетів**

Суми : Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016 р.
Свідоцтво ДК № 231 від 02.11.2000 р.

Відповідальний за випуск: ***В. І. Шейко***
Комп'ютерна верстка: ***О. М. Завражна***

Здано в набір 15.11.16. Підписано до друку 26.12.16.
Формат 60х84/16. Гарн. Times. Друк ризогр. Папір друк.
Ум. друк. арк. 10,7. Обл.-вид. арк. 9,4.
Тираж 100 прим. Вид № 69.

Видавництво СумДПУ імені А. С. Макаренка
40002, м. Суми, вул. Роменська, 87

Виготовлено на обладнанні СумДПУ імені А. С. Макаренка