

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Запорізька політехніка»

## **КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ**

з дисципліни «Фундаментальні основи нанотехнологій»  
для студентів спеціальності 132 – «Матеріалознавство»  
за освітньою програмою (спеціалізацією)  
«Композиційні та порошкові матеріали, покриття»  
денної форми навчання

Конспект лекцій «Фундаментальні основи нанотехнологій» для студентів спеціальності 132 – «Матеріалознавство» за освітньою програмою (спеціалізацією) «Композиційні та порошкові матеріали, покриття» денної форми навчання / Укл.: І.П. Волчок, О.Є. Капустян. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2021. – 201 с.

Укладачі: І.П. Волчок, професор, д.т.н.  
О.Є. Капустян, доц., канд. техн. наук.

Рецензент: О.А. Мітяєв, професор, д.т.н.

Відповідальний  
за випуск: О.Є. Капустян

Затверджено  
на засіданні кафедри  
«Композиційні матеріали, хімія та технології»  
Протокол №8  
від «14» квітня 2021 р.

Затверджено  
на засіданні  
НМК ФБАД  
Протокол № 5  
від «03» червня 2021 р.

## ЗМІСТ

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| Вступ.....                                                   | 4   |
| Розділ 1. Суть і зміст нанотехнологій.....                   | 6   |
| 1.1. Загальна характеристика нанотехнологій.....             | 6   |
| 1.2. Перспективи розвитку нанотехнологій.....                | 7   |
| 1.3. Наслідки розвитку нанотехнологій .....                  | 8   |
| 1.4. Історія розвитку нанотехнологій .....                   | 10  |
| 1.5. Основні визначення.....                                 | 12  |
| 1.6. Класифікація наноматеріалів .....                       | 15  |
| 1.7. Поліморфізм вуглецю .....                               | 17  |
| Розділ 2. Конструкційні нанокристалічні матеріали.....       | 26  |
| 2.1. Наночастинки і нанопорошки .....                        | 26  |
| 2.2. Тонкоплівкові структури .....                           | 32  |
| 2.3. Конструкційні матеріали .....                           | 35  |
| 2.4. Нанокристалічні матеріали.....                          | 44  |
| 2.5. Наноконпозиційні матеріали .....                        | 51  |
| 2.6. Функціональні матеріали.....                            | 56  |
| 2.7. Фізико-механічні властивості наноматеріалів.....        | 68  |
| Розділ 3. Методи дослідження наноматеріалів.....             | 74  |
| 3.1. Скануюча зондова мікроскопія (СЗМ).....                 | 74  |
| 3.2. Автоіонна мікроскопія (АІМ) .....                       | 81  |
| 3.3. Методи електронної мікроскопії .....                    | 82  |
| 3.4. Спектроскопічні методи .....                            | 89  |
| Розділ 4. Матеріали для наноелектроніки.....                 | 91  |
| 4.1. Закон Мура та основні функції наноелектроніки.....      | 91  |
| 4.2. Удосконалення традиційної «кремнієвої» електроніки..... | 100 |
| Розділ 5. Наноматеріали для приладів, машин і апаратів.....  | 154 |
| 5.1. Наномеханіка.....                                       | 155 |
| 5.2. Гідродинаміка нанорідин.....                            | 157 |
| 5.3. Нанотрібологія.....                                     | 160 |
| 5.4. Виробництво мікро- і нанопріборів.....                  | 165 |
| 5.5. Сенсори .....                                           | 168 |
| 5.6. Актuatorи, маніпулятори, двигуни .....                  | 178 |
| 5.7. Інтегровані системи .....                               | 188 |
| 5.8 Наноматеріали в аерокосмічній галузі .....               | 196 |
| Список літератури .....                                      | 201 |

## ВСТУП

Нанотехнологія як наука сформувалась в останні 20-25 років, вона вивчає об'єкти, розмір яких складає приблизно 0,1 – 100 нм ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ). це так звані малорозмірні об'єкти. Наноструктурними (нанокристалічними, нанокompозитними, нанофазними, нановолокнистими) матеріалами прийнято вважати матеріали, основні структурні елементи яких (кристаліти, волокна, шари, пори) не перевищують 100 нм хоча б в одному напрямку.

Завдяки своїм унікальним властивостям наноструктурні матеріали займають провідне місце в сучасному матеріалознавстві.

широкий інтерес. який проявляється до наноматеріалів в останній час, обумовлений трьома обставинами (перевагами НТ):

1. Методи нанотехнології дозволяють отримувати принципово нові пристрої та матеріали з характеристиками, які значно перевершують їх сучасний рівень, що важливо для інтенсивного розвитку багатьох областей техніки, біотехнології, медицини, охорони довкілля, оборони.

2. Нанотехнологія є широким міждисциплінарним напрямом, що об'єднує спеціалістів в області фізики, хімії, матеріалознавства, біології, медицини, технології, наук про Землю, комп'ютерної техніки, економіки, соціології та ін.

3. Вирішування проблем нанотехнології виявило багато «білих плям» як у фундаментальних, так і в технологічних знаннях, що, у свою чергу, сприяло концентрації зусиль науково-інженерної спільноти в цьому напрямку.

До нанотехнологій відносять технології, які забезпечують можливість контрольованим образом створювати і модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу.

Основними складовими науки про наноматеріали і нанотехнології є:

- фундаментальні дослідження властивостей матеріалів на наномасштабному рівні;
- розвиток нанотехнології як для цілеспрямованого створення наноматеріалів, так і пошуку, і використання природних об'єктів з

наноструктурними елементами;

- створення готових виробів з використанням наноматеріалів і інтеграція наноматеріалів і нанотехнологій у різні галузі промисловості і науки;

- розвиток засобів і методів дослідження структури і властивостей наноматеріалів, а також методів контролю і атестації виробів і напівфабрикатів для нанотехнології.

Початок ХХІ століття ознаменувався інтенсивним початком розвитку нанотехнологій і наноматеріалів. Вони вже використовуються у всіх розвинених країнах світу в найбільш значимих галузях людської діяльності (промисловості, обороні, інформаційній сфері, радіоелектроніці, енергетиці, транспорті, біотехнології, медицині). Аналіз росту інвестицій, кількості публікацій по даній тематиці і темпів впровадження фундаментальних і пошукових розробок дозволяє зробити висновок про те, що в найближчі 20 років використання нанотехнологій і наноматеріалів буде одним з визначальних факторів наукового, економічного і оборонного розвитку держав. Деякі експерти пророкують, що ХХІ століття буде століттям нанотехнологій.

У багатьох країнах (США, Росія, Об'єднана Європа, Японія, Китай, а зараз вже і Україна) прийняті національні програми, які передбачають інтенсивний розвиток нанотехнологічних досліджень і розробок.

## РОЗДІЛ 1. СУТЬ І ЗМІСТ НАНОТЕХНОЛОГІЙ

### 1.1. Загальна характеристика нанотехнологій

Більшість експертів в галузі стратегічного планування, науково-технічної політики та інвестування впевнені, що в найближче десятиліття нас чекає нова науково-технічна революція - нанореволюція, яка задіє всі області науки, виробництва, національної безпеки, медицини, побуту, відпочинку та розваг. Наслідки її будуть ширше і глибше, ніж зміни, викликані комп'ютерною революцією в останній третині ХХ ст. – очікується широкомасштабне і системне вторгнення наноструктурованих матеріалів, виробів і способів їх отримання буквально в усі сфери життя (рис. 1.1). Тому 55 розвинених країн світу, а зараз і Україна, мають в якості пріоритетних державних програм пріоритетні програми по нанотехнологіям.

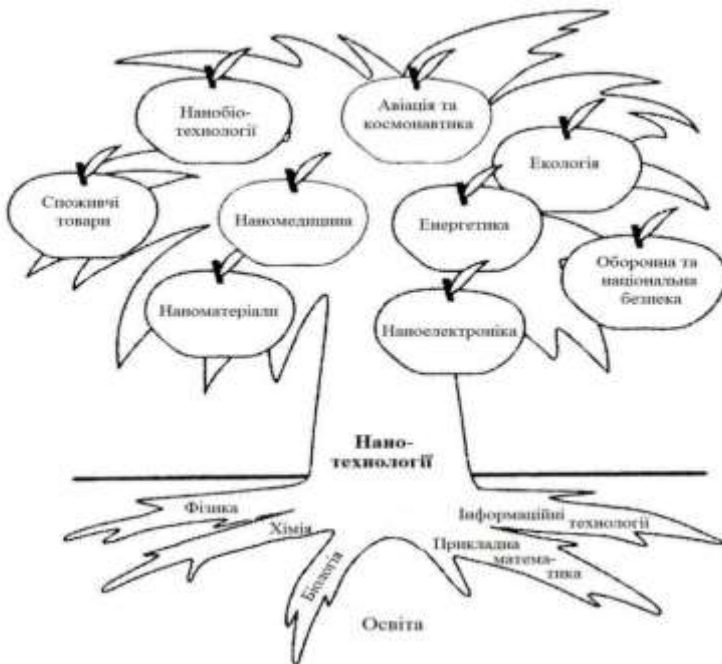


Рисунок 1.1 – «Ґрунт», «коріння» і «плоди» нанотехнологій

Відповідно до думки багатьох авторитетних експертів, з яким можна погодитися з деякими застереженнями і доповненнями, високотехнологічний сектор економіки - так званий блок NBIC (нано-, біо-, інформ- і когнітивні технології) - може успішно розвиватися тільки в умовах прогресу в трьох пов'язаних і взаємозалежних сферах:

- 1) фундаментальна наука,
- 2) освіта і просвіта,
- 3) інноваційні розробки та бізнес.

## **1.2. Перспективи розвитку нанотехнологій**

Для успішного розвитку НТ і їх впровадження в усі сфери життя необхідно поглиблювати уявлення про структуру та властивості нанооб'єктів та наноматеріалів, про фундаментальні принципи і закономірності їх поведінки, розробляти спеціальні технології їх отримання, дослідження, великомасштабного виробництва і контролю якості. Крім цього, слід розширювати існуючі та готувати нові області застосування нанопродуктів, системно і комплексно оцінювати наслідки їх глобального впровадження в усі сфери життя людини.

Розробка і виробництво нанопродукції вимагає високоякісної природно-наукової освіти, що підніме престиж і увагу до навчальних закладів усіх рівнів та інтелектуальний потенціал суспільства в цілому. Необхідно виховати фахівців нового покоління, які володіють цією новою сферою діяльності, яка об'єднує фундаментальну науку і прикладні знання. Вони повинні знати весь ланцюжок: концептуальний дизайн, технічне проектування, розробка технології виробництва та оцінка якості, експлуатація та утилізація нанопродукції, яка відслужила свій термін експлуатації.

Щоб не опинитися на узбіччі світової цивілізації, нам необхідно енергійно вибудовувати інфраструктуру інноваційної економіки, формувати відповідну середу на всіх рівнях управління, удосконалювати систему освіти, розумно інвестувати в фундаментальну науку і підтримувати інноваційні розробки, швидко доводячи їх до ринку.

Однак науково-технічний прогрес сам по собі не може бути самоціллю цивілізації. Його генеральним завданням є розширення меж пізнавальної активності, збагачення світогляду, формування і задоволення духовних і матеріальних потреб людей, поліпшення якості життя, гармонійний розвиток суспільства і його соціальних інститутів, збереження і примноження природних багатств для майбутніх поколінь. З огляду на величезні, ні з чим не порівнянні можливості НТ, її всепроникаючий, системний характер і здатність революціонізувати багато сфер життя, необхідно випереджаючими темпами аналізувати численні політичні, соціально-економічні, юридичні, етичні та інші гуманітарні аспекти розвитку нанонауки і нанотехніки.

### **1.3. Наслідки розвитку нанотехнологій**

Нарешті, намічаючи всебічне обговорення проблем розвитку НТ, неможливо ухилитися і від розгляду невизначеностей і ризиків (крім безумовних благ), пов'язаних з широким впровадженням нанопродукції в наше життя (рис. 1.2).

Гармонійний і безпечний розвиток НТ неможливий без налагодження кооперації між потенційними користувачами і розробниками НТ. Тільки тоді інвестиції будуть виправданими і успішними, а небажані наслідки вчасно виявлені, проаналізовані та погашені. У загальному сенсі ця проблема не нова. Людський потенціал і технології розвивалися більш-менш синхронно, і якість життя в результаті цього сильно зросла. Однак існує і протилежна точка зору: технологічний прогрес не розвиває людину, не збагачує її, а змінює на гірше, робить бездуховним рабом речей. Ще міфічний Прометей сумнівався, чи варто давати людям вогонь. Він не виключав, що це призведе і до вічних мук в результаті нерозумного його використання.

Дійсно, наночастинки можуть бути надзвичайно корисні для створення нових матеріалів, електроніки, ліків, але вони можуть просякати через всі біологічні мембрани, шкіру, накопичуватися в тканинах, самоорганізовуватися в більш складні структури, впливати на перебіг біохімічних реакцій в організмі і т. д. Ще більш радикальні

зміни (на генетичному рівні) можуть відбутися в процесі модифікування ДНК. Уже зараз виникають етичні проблеми, що стосуються навколишнього середовища, здоров'я людей, безпеки на індивідуальному і державному рівні.

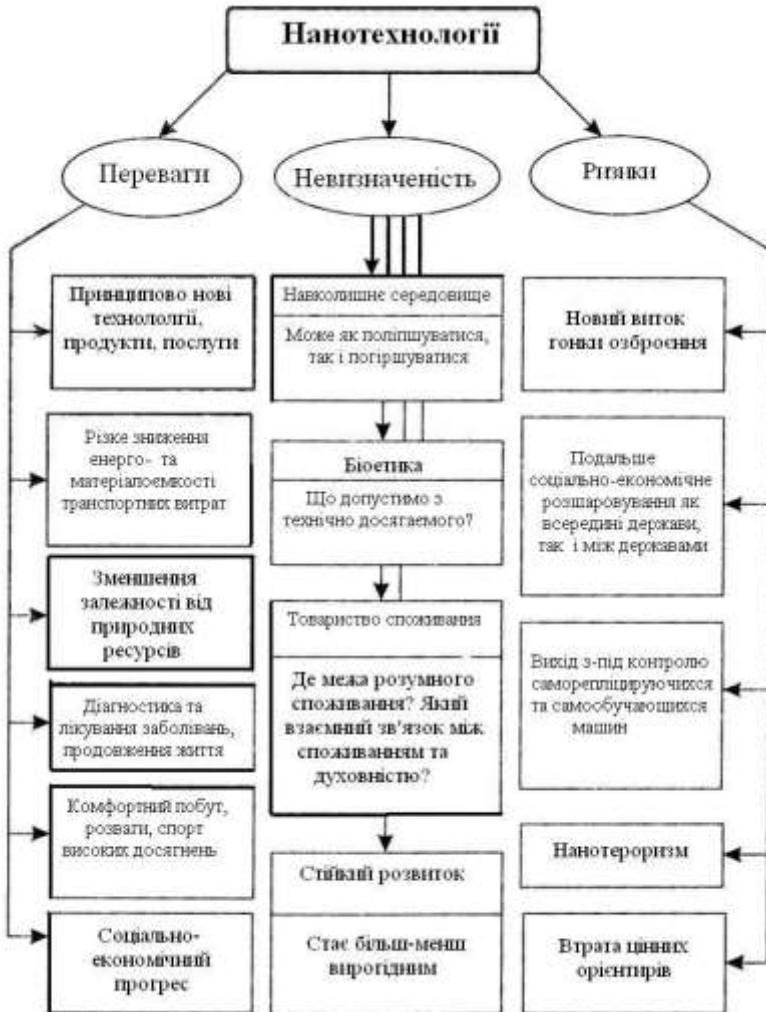


Рисунок 1.2 – Деякі прогнозуємі наслідки нанотехнологічної революції

Необхідно брати до уваги і непрямий вплив розвитку НТ, подібно до того як це відбувається при розробці технологій подвійного призначення (військових, аерокосмічних, інформаційних).

У процесі створення військової техніки, оборонних систем, екіпіровки військовослужбовців крім вирішення конкретних завдань виникають нові підходи до вирішення загально-інженерних проблем, управління, інвестування, підвищення освітнього рівня та ін.

Будівництво інтелектуальних наносистем, трансгенна інженерія, розвиток нанобіотехнологій і наномедицини, широке використання генномодифікованих рослин і тварин в сільському господарстві, нетрадиційна енергетика, оптимальне природокористування та охорона навколишнього середовища вимагають комплексних рішень, що приймаються на новому інтелектуальному і морально-етичному рівні. Однак, усвідомлюючи всі невизначеності і ризики, слід погодитися з думкою, котра часто висловлюється найбільшими авторитетами в науці і високотехнологічному бізнесі: «Найбільша небезпека, яка надходить від НТ, та яка може завдати найбільшої шкоди суспільству, це не розвивати її!». У вітчизняній і зарубіжній літературі є огляди, монографії, навчально-методичні розробки, присвячені тим чи іншим розділам нанонауки і нанотехніки, але відчувається брак в посібниках, які викладають предмет в узагальненому і систематизованому вигляді, доступному для широкого кола читачів.

#### **1.4. Історія розвитку нанотехнологій**

Термін «нанотехнологія» вперше запропонував Н. Танігучи (Японія) у 1974 р. Створення матеріалів з розмірами зерен менш 100 нм, які повинні володіти багатьма цікавими і корисними додатковими властивостями в порівнянні із традиційними мікроструктурними матеріалами, пророкував і німецький вчений Г. Глейтер в 1981 р. Він же, і незалежно від нього, вітчизняний вчений І.Д. Морохов ввели в наукову літературу уявлення про нанокристали. Пізніше Г. Глейтер ввів у науковий побут також терміни: нанокристалічні, наноструктурні, нанофазні, нанокомпозитні матеріали.

У наш час інтерес до нового класу матеріалів в області як фундаментальної і прикладної науки, так і промисловості, бізнесу постійно збільшується. Це обумовлено наступними причинами:

- прагненням до мініатюризації виробів;
- унікальними властивостями матеріалів у наноструктурному стані;
- необхідністю розробки і впровадження нових матеріалів з якісно і кількісно новими властивостями;
- розвитком нових технологічних прийомів і методів, що базуються на принципах самоскладання і самоорганізації;
- практичним впровадженням сучасних методів дослідження і контролю наноматеріалів (зондова мікроскопія, методи рентгеноструктурного аналізу, нанотвердість);
- розвитком і впровадженням нових технологій (іонно-плазмові технології обробки поверхні і створення тонких шарів з плівок, LIGA-технології, які представляють собою послідовність процесів літографії, гальваніки і формування, технологій отримання і формування нанопорошків).

Розвиток фундаментальних і прикладних уявлень про наноматеріали і нанотехнології вже в найближчі роки може привести до кардинальних змін у багатьох сферах людської діяльності: у матеріалознавстві, енергетиці, електроніці, інформатиці, машинобудуванні, медицині, сільському господарстві, екології. Поряд з комп'ютерно-інформаційними технологіями і біотехнологіями, нанотехнології є фундаментом науково-технічної революції у XXI столітті. У розвинених країнах усвідомлення ключової ролі, яку вже в недалекому майбутньому будуть грати результати робіт з нанотехнологій, привело до розробки широкомасштабних програм по їх розвитку на основі державної підтримки. Так, в 2000 р. у США прийнято пріоритетну довгострокову комплексну програму, яку названо Національною нанотехнологічною ініціативою і вона розглядається як ефективний інструмент, здатний забезпечити лідерство США в першій половині поточного сторіччя.

### 1.5. Основні визначення

Темпи розвитку в області нанодисперсних матеріалів і пов'язаний із цим постійно зростаючий потік нових наукових і технологічних знань вимагають коректування і уточнення відповідних понять. Основні терміни наносвіту зібрано і узагальнено в науковій літературі. Однак, часто ці терміни даються різними авторами в різних трактуваннях, що пояснюється наявністю двох підходів до їх розгляду. Відповідно до першого підходу, об'єкти наносвіту розглядаються з урахуванням тільки лише їх нанорозмірних параметрів. Відповідно до другого підходу, об'єкти наносвіту характеризуються особливими властивостями, які проявляються в силу властивих їм нанорозмірів.

Приставка «нано» у термінах наносвіту означає зміну масштабу у  $10^9$  разів: 1 нм (1 нанометр) =  $10^{-9}$  м, що становить одну мільйонну міліметра. Прийнято вважати, що до об'єктів наносвіту відносяться такі об'єкти, характерні розміри яких лежать у межах від 1 до 100 нм. Головна особливість нанооб'єктів полягає в тому, що в них проявляються особливі властивості. У багатьох випадках ці особливі властивості можуть проявлятися і тоді, коли розміри нанооб'єктів перевищують установлену межу в 100 нм. Відповідно до геометричних розмірів, матеріали з характерним розміром мікроструктури від 1 до 100 нм називають наноструктурними (рис. 1.3).

Вибір такого діапазону розмірів не випадковий, а визначається існуванням ряду розмірних ефектів і збігом розмірів кристаликів з характерними розмірами для різних фізичних явищ. Нижня межа вважається пов'язаною з нижньою межею симетрії нанокристалічного матеріалу. При зниженні розміру кристала, який характеризується строгим набором елементів симетрії, настає такий момент, коли буде наступати втрата деяких елементів симетрії. Для найбільш широко розповсюджених кристалів з ОЦК- і ГЦК-ґратками такий критичний розмір дорівнює трьом координаційним сферам, що для заліза становить близько 0,5 нм, а для нікелю - близько 0,6 нм. Величина верхньої межі обумовлена тим, що помітні зміни фізико-механічних властивостей матеріалів (міцності, твердості,

коерцитивної сили та ін.) починаються при зниженні розмірів зерен саме нижче 100 нм.

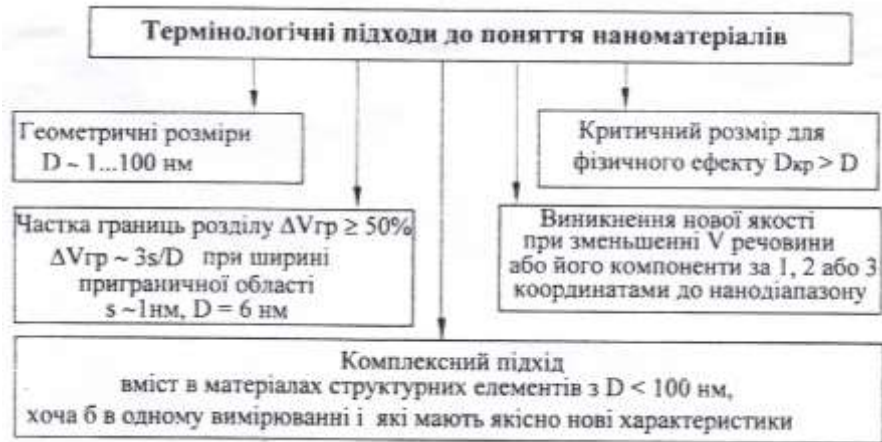


Рисунок 1.3 – Термінологічні підходи до поняття наноматеріалів

Другий підхід пов'язаний з величезною роллю численних поверхонь розподілу в наноматеріалах у формуванні їх властивостей. Відповідно до нього розмір зерен ( $D$ ) у наноматеріалах визначався в інтервалі декількох нанометрів, тобто в інтервалі, коли об'ємна частка поверхонь розподілу в загальному обсязі матеріалу становить приблизно  $\Delta V \approx 50\%$  і більше. Ця частка приблизно оцінюється зі співвідношення  $\Delta V \sim 3S/D$ , де  $S$  - ширина прикордонної області. При розумному значенні  $S \sim 1\text{ нм}$  50% поверхонь розподілу досягається при  $D = 6\text{ нм}$ .

Існує також підхід, відповідно до якого для наноматеріалів найбільший розмір одного зі структурних елементів повинен дорівнювати або бути менше розміру, характерного для певного фізичного явища. Так, для міцнісних властивостей це буде розмір бездефектного кристала; для магнітних властивостей - розмір одно-моного кристала; для електропровідності - довжина вільного пробігу електронів. Істотними недоліками такого підходу є, по-перше, невідповідність розмірів структурних елементів для різних властивостей і матеріалів і, по-друге, розходження характерних

розмірів для різних станів того самого матеріалу (наприклад, окремі частки нанопорошку і зерна в полікристалі) (табл. 1.2). Деякі вчені вважають, що коли при зменшенні обсягу якої-небудь речовини по одній, двох або трьох координатах до розмірів нанометрового масштабу виникає нова якість, або, якщо ця якість виникає в композиції з таких об'єктів, то ці утворення варто віднести до наноматеріалів, а технології їх отримання і подальшу роботу з ними - до нанотехнологій.

Таблиця 1.2 – Розрахункові значення розмірів частинок і зерен, які не містять дислокаційних петель, нм

| Матеріал                | Cu  | Al | Ni  | $\alpha$ -Fe |
|-------------------------|-----|----|-----|--------------|
| Окремі частинки порошку | 250 | 60 | 140 | 23           |
| Зерна в полікристалі    | 38  | 18 | 16  | 3            |

Найбільш повноцінна в наш час термінологія запропонована в роботах, де використовуються наступні терміни:

**нанотехнологія** - сукупність методів і прийомів, які забезпечують можливість контрольованим образом створювати і модифікувати об'єкти, які включають компоненти з розмірами менш 100 нм, що мають принципово нові якості і дозволяють здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу;

**наноматеріали** - матеріали, які містять структурні елементи, геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм, і які мають якісно нові властивості, функціональні і експлуатаційні характеристики;

**наносистемна техніка** - повністю або частково створені на основі наноматеріалів і нанотехнологій функціонально закінчені системи і пристрої, характеристики яких кардинальним образом відрізняються від показників систем і пристроїв аналогічного призначення, створених за традиційними технологіями.

Слід зазначити, що поряд з терміном **наноматеріали**, який до теперішнього часу набуває все більш широкого застосування, набули поширення також рівноправні терміни «**ультрадисперсні матеріали**», «**ультрадисперсні системи**» (у вітчизняній літературі) і «**наноструктурні матеріали**» (в іноземних джерелах).

Верхня границя нанорозмірної області відповідає компонентам в інтегральних схемах, широко застосовуваних у наш час в електронній техніці. З іншого боку, багато вірусів мають розмір

близько 10 нм, а розмір білкових молекул становить близько 1 нм (наприклад, радіус подвійної спіралі молекули ДНК дорівнює саме 1 нм). Одним з найпоширеніших термінів наносвіту є термін «наноматеріали». Поняття «матеріали» тісно пов'язано з поняттям «речовина». Матеріали - це такі речовини, які використовуються для рішення практичних задач. Речовини ж є одним з видів матерії. Основні характеристики речовин - структура і властивості. **Структура речовин** - це сукупність складових їх елементів, які володіють стійкими взаємозв'язками, що забезпечують їх цілісність і збереження властивостей. **Властивості речовин** - це їх якісні або кількісні ознаки, які відображають індивідуальність кожного з них або, навпаки, спільність з іншими речовинами і проявляються при порівнянні різних речовин.

В теперішній час термін «нанонаука» не має досить точного визначення. Це пояснюється тим, що процес становлення нанонауки йшов поступово, у ході розвитку і злиття цілого ряду різних наукових напрямків. Наука про наноматеріали і нанотехнології ґрунтується на фізиці, хімії і матеріалознавстві, насамперед, на тих розділах цих наукових дисциплін, у яких вивчаються об'єкти, які складаються з рахункового числа атомів або молекул, тобто такі об'єкти, у яких в значній мірі проявляється сильна залежність властивостей від розмірів, дискретна атомно-молекулярна структура речовини, квантові закономірності його поведінки. На практиці найбільше поширення знаходять твердотільні наноматеріали. Тому науковим базисом для їх розвитку є фізика твердого тіла.

### 1.6. Класифікація наноматеріалів

Наноматеріали мають ряд структурних особливостей, обумовлених наявністю параметрів, які можуть відноситися до структури як у цілому, так і до її окремих елементів. Структурні особливості наноматеріалів знаходять своє відображення в незвичайному прояві їх властивостей.

Існують різні види наноматеріалів, кожний з яких характеризується властивістю йому специфікою структури, і як наслідок, властивостей. Особливості наноматеріалів і створюваних на їх основі

наносистем проявляються в розмірних ефектах, серед яких особливе місце займають квантові ефекти.

Наноматеріали підрозділяють за структурою на наночастинки і наноструктурні матеріали (рис. 1.4).

**Наночастинки** являють собою нанорозмірні комплекси взаємозалежних атомів або молекул.



Рисунок 1.4 – Класифікація наноматеріалів

До наночастинок відносять:

- нанокластери, серед яких розрізняють упорядковані нанокластери, які характеризуються наявністю певного порядку в розташуванні атомів і сильними хімічними зв'язками, і неупорядковані нанокластери, які характеризуються відсутністю порядку в розташуванні атомів і слабкими хімічними зв'язками;

- нанокристали, які характеризуються впорядкованим розташуванням атомів і сильними хімічними зв'язками - подібно масивним кристалам;

- фулерени, які складаються з атомів вуглецю (або інших елементів), що утворюють структуру у вигляді сфероподібного каркаса;

- нанотрубки, які складаються з атомів вуглецю (або інших елементів), що утворюють структуру у вигляді циліндричного каркаса;

- супермолекули, що складаються з молекули - основи із просторовою структурою, у порожнині якої втримаються стороння молекула;

- біомолекули, які представляють собою складні молекули біологічної природи з полімерною будовою (ДНК, білки);

- міцели, які складаються з молекул поверхнево-активних речовин, що утворюють сфероподібну структуру.

### 1.7. Поліморфізм вуглецю

Тривалий час вважалося, що вуглець має тільки дві поліморфних модифікації – алмаз і графіт, які істотно розрізняються своїми властивостями. Алмаз – прозорий, самий твердий із всіх природних кристалів, діелектрик або напівпровідник. Графіт - чорний, непрозорий, один із самих м'яких мінералів, гарний провідник електрики. Алмаз набагато щільніше графіту: коли алмаз перетворюється в графіт, об'єм матеріалу збільшується на 36%. При кімнатній температурі і атмосферному тиску' алмаз є нестабільною модифікацією, у той час як графіт - стабільною. Область стабільності алмазу відповідає високим температурам і тискам. Однак при звичайних умовах швидкість перетворення алмазу в графіт дуже мала, тому алмаз існує у вигляді цілком стійкої модифікації.

Розходження у властивостях алмазу і графіту пов'язані з особливостями їх кристалічної будови.

Алмаз - це кубічна модифікація вуглецю. Структура алмазу складається із двох ГЦК ґраток, які взаємопроникненні, зміщених уздовж просторової діагоналі кубічних ґраток на чверть довжини цієї

діагоналі (рис. 1.5).

Елементарна комірка алмазу містить 18 атомів вуглецю, з них 8 розташовано у вершинах куба, 6 - у центрах граней куба і 4 - у центрах октантів, тобто в центрах чотирьох з восьми кубів, утворених розподілом елементарної кубічної комірки трьома взаємно перпендикулярними площинами. Постійна кристалічних ґраток алмазу (довжина ребра куба елементарної комірки) дорівнює 0,357 нм.

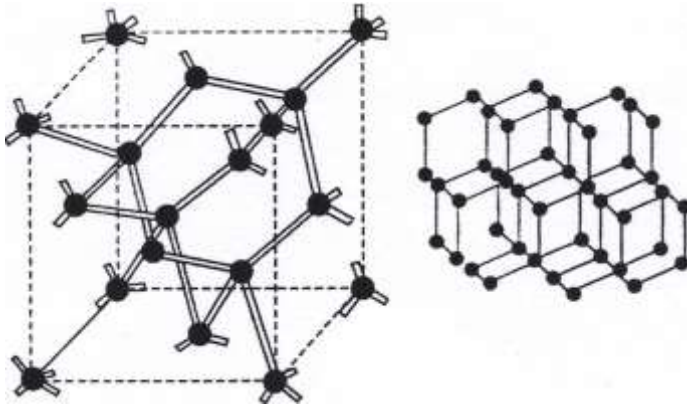


Рисунок 1.5 – Кристалічна структура алмазу

Графіт – це гексагональна модифікація вуглецю. Графіт має шарувату структуру (рис.1.6.).

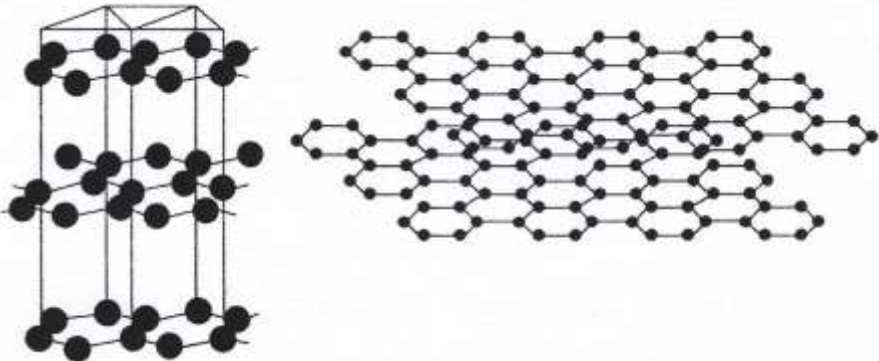


Рисунок 1.6 – Кристалічна структура графіту

Вона складається із шарів, що чергуються, кожний з яких побудовано з гексагональних комірок-правильних шестикутників, у

вершинах яких розташовано атоми вуглецю. Відстань між шарами 0,34 нм, між атомами в шарі - 0,14 нм. Шари орієнтовано відносно один одного таким чином, що три вершини шестикутника одного шару розташовано над центрами шестикутника наступного шару. Сили зв'язку між атомами всередині шару набагато вище сил зв'язку між шарами, завдяки чому в графіті яскраво виражено анізотропію властивостей. Графіт існує у вигляді лусочок з лінійними розмірами близько 20 нм. Внаслідок шаруватості структури графіт легко деформується через зсув уздовж площин розташування шарів. Графітові лусочки, що зсковзують уздовж цих площин, залишають слід на папері, коли пишуть графітовим олівцем.

**Карбін.** Третьою поліморфною модифікацією, відкритою в 1960-і роки, є карбін, що являє собою лінійну структуру у вигляді зшитих ланцюжків з атомів вуглецю. Карбін становить основу вуглецевих волокон, використовуваних в якості надміцного конструкційного матеріалу.

**Фулерени.** Порівняно новими і незвичайними формами існування вуглецю є фулерени і нанотрубки. Історія відкриття фулеренів починається з 1960-х років, коли дослідники звернули увагу на те, що вуглець може утворювати атомарні конфігурації типу опуклих поверхонь. Інтенсивні дослідження в цій області ведуться із другої половини 1980-х років. Фулерени вперше були синтезовані в 1985 році, вуглецеві нанотрубки - в 1991 році.

Прийнято вважати фулерени (рис. 1.7) і нанотрубки (рис. 1.8) поліморфними модифікаціями вуглецю. Однак поліморфізм - це властивість кристалічних тіл, у той час як ні фулерени, ні нанотрубки не можна віднести до звичайних кристалів, структура яких характеризується кристалічними ґратками. Фактично фулерени являють собою різновид магічних нанокластерів, що мають вид каркасів сферичної форми, що складаються з п'яти- і шестикутників, у вершинах яких перебувають атоми вуглецю. Нанотрубки відносяться до фулереноподібних матеріалів, оскільки вони за своєю структурою близькі до футеренів. Найбільше поширення отримали вуглецеві нанотрубки, які, так само як і фулерени, являють собою каркаси, що складаються з п'яти- і шестикутників, однак їх форма не сферична, а циліндрична.

При взаємодії з іншими речовинами і фулерени, і нанотрубки здатні утворювати різні похідні. Структури, подібні фулеренам і

нанотрубкам, можуть бути утворені не тільки з атомів вуглецю, але також з атомів інших речовин.

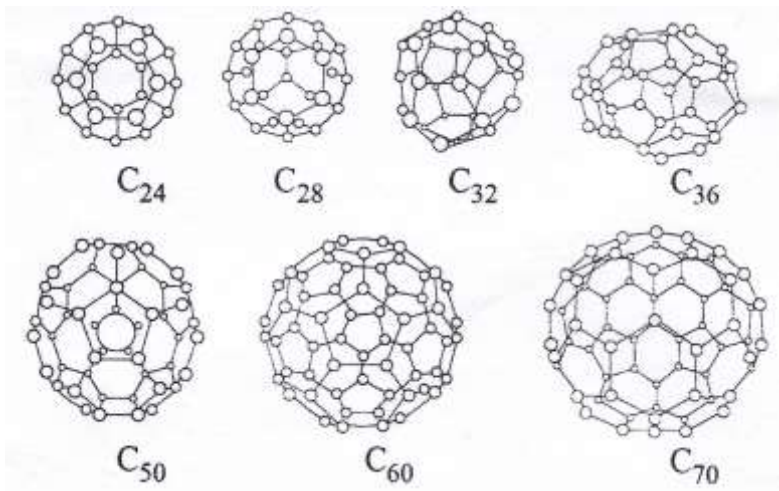
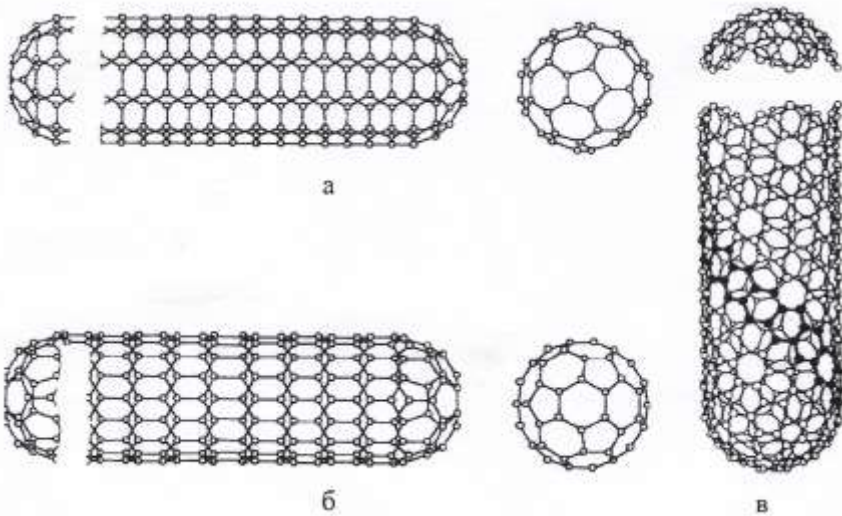


Рисунок 1.7 – Різновиди фулеренів



Ахіральний тип: а – структура типу «крісло», б – структура типу «зигзаг», в – хіральний тип

Рисунок 1.8 – Структурні типи нанотрубок

В 1985 році, на самому початку історії фулеренів, англійський учений Г. Крото висловив припущення про те, що всередину фулеренової сфери можна поміщати атоми різного сорту. Незабаром після цього з'явилися перші публікації, присвячені спостереженням подібних сполук у мас-спектрах продуктів лазерного термічного розпилення графіту, структура якого містила впроваджений порошок лантану. При досить високій інтенсивності лазерного опромінення в мас-спектрі виявлялася присутність сполуки  $\text{LaC}_{60}$ , у якій атом лантану замкнений всередину клітки фулерена (рис. 1.9).

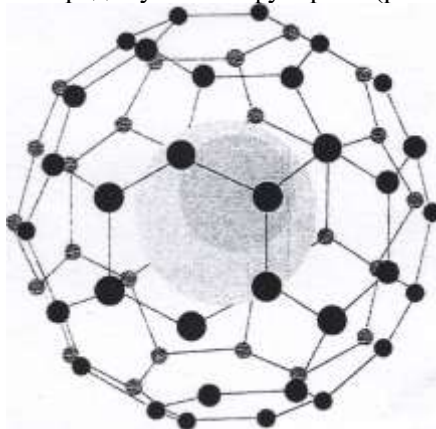


Рисунок 1.9 – Ендоедральний комплекс  $\text{LaC}_{60}$

Можливість отримання заповнених фулеренів обумовлена тим, що розмір внутрішньої порожнини фулеренів (близько 0,7 нм) значно перевищує характерний ефективний діаметр атомів і найпростіших молекул (0,1...0,4 нм). Ендоедральні фулерени можуть містити у своїй клітці один або кілька атомів або молекул.

Для позначення заповнених фулеренів використовується формула  $\text{M}_m\text{C}_n$ , де  $\text{M}$  - інкапсульований атом або молекула; індекс « $m$ » вказує відповідно на число таких атомів або молекул, а індекс « $n$ » - на число атомів вуглецю у фулерені. До теперішнього часу список елементів, атоми яких можуть бути інкапсульовано в клітку фулерена, включає значну частину Періодичної таблиці. Якщо в клітку фулерена вводяться атоми металу, то ендоедральні комплекси, що утворюються при цьому, називають металофулеренами.

У практичному відношенні цікаві ендоедральні комплекси

фулеренів з лужними металами. Це пояснюється тим, що, як відзначалося вище, сполуки типу  $K_3C_{60}$  і  $Rb_3C_{60}$  є надпровідниками з порівняно високими температурами надпровідного переходу. Останнім часом синтезовано ендоедри LiC<sub>60</sub>, Li<sub>2</sub>C<sub>60</sub> і Li<sub>3</sub>C<sub>60</sub>.

**Гетерофулерени.** Гетерофулерени створюють у результаті заміни одного або групи вуглецевих атомів фулеренів на атоми інших речовин. Леговані фулерени, що утворюються в такий спосіб, можуть значно відрізнятися за властивостями від матричних фулеренів. Наприклад, фулерени, леговані атомами лужних металів, здатні переходити в надпровідний стан при досить низьких температурах. Вперше надпровідність фулеренів було виявлено в 1991 році групою вчених США. Зокрема, встановлено, що фуллерен C<sub>60</sub>, легований калієм –  $K_3C_{60}$ , є надпровідником з температурою переходу в надпровідний стан близько 18 К. Надпровідність мають також фулерени C<sub>60</sub>, леговані іншими лужними металами, наприклад, рубідієм –  $Rb_3C_{60}$ . Іншою цікавою властивістю легованих фулеренів C<sub>60</sub>, також виявленою в 1991 році, є феромагнетизм. Наприклад, фулерени, леговані йодом і бромом, являють собою феромагнетики з точкою Кюрі  $T_C = 30$  К.

**Вуглецеві цибулини.** Термін «вуглецеві цибулини» був введений в 1992 році бразильським вченим Д. Угарте, що вперше здійснив синтез структур, що складаються з набору концентричних вуглецевих каркасних оболонок з формою, близькою до сферичної. Такі структури можуть формуватися з різних типів вуглецевих наночастинок під дією електронного опромінення. На рисунку 1.10, як приклад показано групу вуглецевих цибулин, отриманих при електронному опромінюванні «фулеренової сажі» - вуглецю, який містить в собі фулерени, і конденсується на стінках посудини при дуговому випарюванні.

Вуглецеві цибулини мають досить досконалу структуру і центральну оболонку діаметром 0,7...1 нм, що близько до діаметра фулерена C<sub>60</sub>. Передбачається, що цибулини складаються із вкладених друг у друга фулеренів. Зокрема, пропонується модель, відповідно до якої цибулини складаються з фулеренів, що містять магічне число атомів вуглецю  $N = 60n^2$ , де  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Таким чином, цибулинна структура являє собою послідовність оболонок-

фулеренів  $C_{60}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{940}$ ,  $C_{1500}$  і т.д. У цибулинах, що складаються з таких фулеренів, відстань між сусідніми оболонками становить близько 0,34 нм, що відповідає міжшаровій відстані в графіті. Варто помітити, що великі фулерени, починаючи з  $C_{60}$ , мають яскраво виражену форму багатогранників. Тому відповідно до даної моделі цибулини, що містять великі фулерени, також повинні мати форму багатогранників, що в ряді випадків підтверджується експериментально (рис. 1.11).

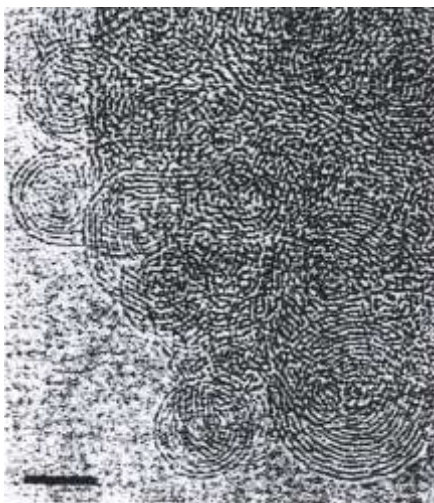


Рисунок 1.10 – Вуглецеві цибулини (масштабна шкала 5 нм)

Існує також альтернативна модель, що враховує сферичність вуглецевих цибулин. У рамках цієї моделі в структурі цибулин є дефекти, а саме: поряд з п'яти- і шестикутниками містяться семикутники. Так, на рисунку 1.12 показано оболонку цибулини, що складається з 1500 атомів і містить 132 п'ятикутника і 120 семикутників.

Існують різні припущення щодо механізмів утворення вуглецевих цибулин. Зокрема, передбачається, що наночастинки перетворюються у цибулини в результаті переміщення атомів вуглецю з їх вихідних позицій у ході зіткнень з електронами, що приводить до усадки атомного каркаса і, як наслідок, перетворенню його вихідної конфігурації в сферичну.

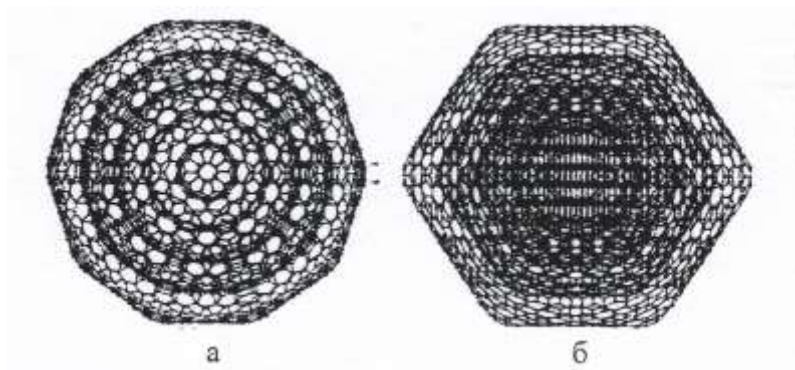


Рисунок 1.11 – Проекції вуглецевої цибулини з п'ятьма оболонками з концентричних фулеренів уздовж осей симетрії  $C_5$  (а) і  $C_2$  (б)

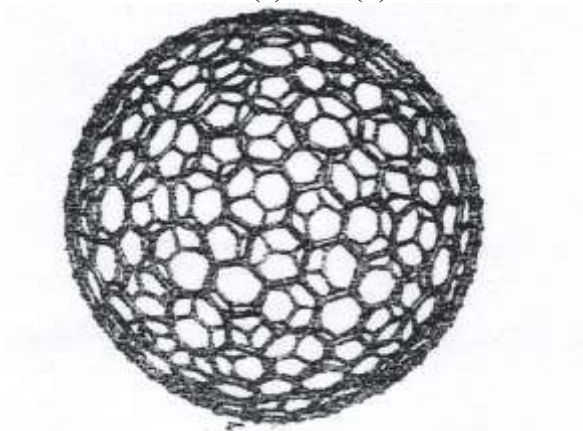
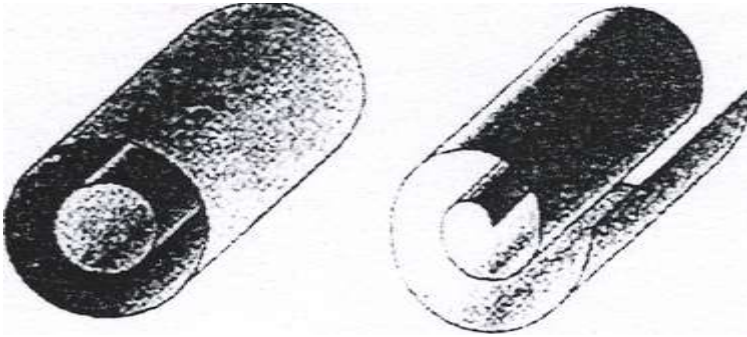


Рисунок 1.12 – Модуль структури вуглецевої цибулини, що містить семикутники

**Нанотрубки.** Вуглецеві нанотрубки можуть бути одношаровими (одностінними) і багатошаровими (рис. 1.13).

Формування одношарових нанотрубок можна представити як процес згортання смуг плоскої атомної сітки графіту (графена) у безшовні циліндри, торці яких зазвичай закриваються напівсферичними ковпачками (див. рис. 1.8). Одношарові нанотрубки складаються із шестикутних комірок на бічній поверхні циліндра і п'яти- і шестикутних комірок на торцевих півсферах. Півсферичні ковпачки являють собою як би частини

(«половинки») фулеренів  $C_{60}$ . Наявність комбінації з п'яти- і шестикутників на кінцях нанотрубок дозволяє розглядати їх як граничний випадок фулеренів  $C_{60}$ , довжина поздовжньої осі яких значно перевищує діаметр. Зазвичай діаметр одношарових нанотрубок становить від 0,8 до 5,0 нм, а довжина - від 1 до 500 мкм. Торці нанотрубок можуть бути закриті не тільки півсферичними, але також конічними ковпачками.



а – «російська матрешка», б – згорток

Рисунок 1.13 – Моделі багатошарових нанотрубок

Багатошарові нанотрубки в порівнянні з одношаровими мають більш складну будову. За формою розрізняють багатошарові нанотрубки типу «російської матрешки» і типу згортка (див. рис. 1.13). У багатошарових нанотрубках число шарів зазвичай не перевищує декількох десятків, а відстані між сусідніми шарами близькі до міжшарової відстані в графіті (0,34 нм), так що мінімальний діаметр нанотрубок становить близько 0,7 нм.

Діаметр другого і наступних концентричних атомних шарів визначається діаметром першого внутрішнього шару.

Структура нанотрубок може характеризуватися різними дефектами, які, зокрема, проявляються у впровадженні в циліндричну поверхню нанотрубок, що складається із правильних шестикутників, деякої кількості п'яти- або семикутників. Наявність таких дефектів викликає порушення циліндричної форми нанотрубок.

## РОЗДІЛ 2. КОНСТРУКЦІЙНІ НАНОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ

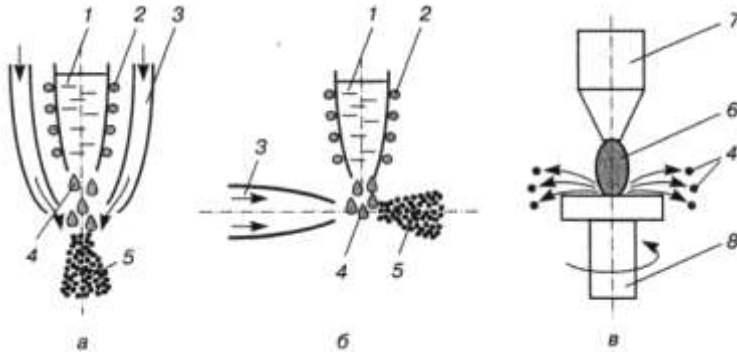
### 2.1. Наночастинки і нанопорошки

Світ наночастинок великий і різноманітний. Вони можуть бути ізолюваними або оточеними газоподібним, рідким або твердим середовищем; мати рівновісну форму, близьку до сфери або багатогранника; форму лусочок, стрижнів, кілець і різних комбінацій цих структур. Їх знаходять в космосі, в льодах Гренландії, мінералах, органічних і біологічних матеріалах і живих організмах. Вони можуть ненавмисно утворюватися в результаті виробничої діяльності (при спалюванні палива, в електродуговому і лазерному зварюванні, в хіміко-технологічних і біотехнологічних процесах і ін.) Або створюватися і здійснюватися людиною спеціально.

Всі відомі способи створення наночастинок і нанопорошків можна розбити на три групи: фізичні, хімічні та біохімічні. Іноді використовують і комбінації цих методів. Серед фізичних найбільшу популярність отримали методи розпилення струменя розплаву рідиною або газом, випаровування сировини з подальшою конденсацією на підкладку і механічне подрібнення в різних млинах.

Найбільш прості і продуктивні методи розпилення струменя розплаву рідиною або газом. Реалізовано безліч схем з співвісними потоками розплаву і розпорошеного середовища, спрямованими під кутом один до одного, з відцентрованим розпиленням головками, що обертаються і електродами (рис. 2.1).

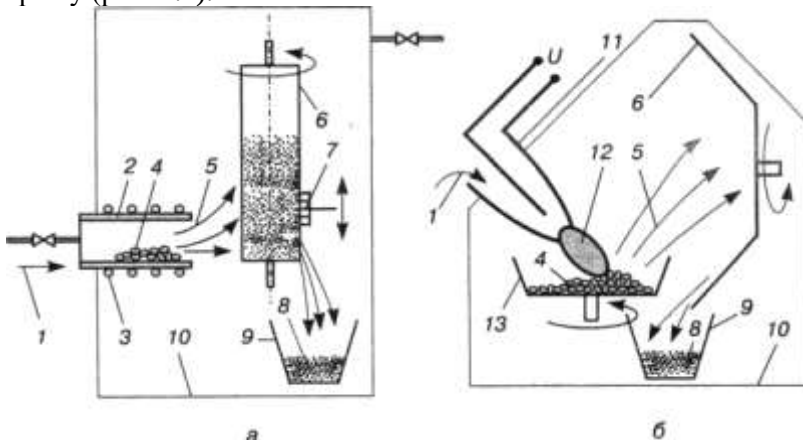
Як диспергуючі середовища застосовують малоактивні або інертні гази – такі як азот, аргон, або рідини: воду, спирти, ацетон і т.д. Цими методами зазвичай отримують порошки металів і сплавів з розмірами частинок близько 100 нм. При необхідності отримання частинок з розмірами в одиниці і десятки нанометрів використовують метод подвійного розпилення, в якому розплав спочатку насичують під високим тиском розчинним газом, а потім розбризкують його і диспергують нерозчинним газом. Швидке охолодження крапельок призводить до вибухоподібного виділення розчиненого в них газу і руйнування на більш дрібні частинки.



1 – розплав; 2 – нагрівач; 3 – інертний газ; 4 – каплі розплаву; 5 – диспергований матеріал; 6 – електрична дуга; 7 – нерухомий електрод; 8 – електрод, що обертається

Рисунок 2.1 – Схеми добування нанопорошків методом розпилення жидкого розплаву соосним потоком інертного газу (а), перпендикулярним потоком (б), в електричній дузі на електроді, що обертається (в)

Інший популярний метод – випаровування-конденсація матеріалу (рис. 2.2).



1 – інертний газ; 2 – електродіч; 3 – обігрівач; 4 – сировина; 5 – потік пару; 6 – барабан, що охолоджується і обертається ; 7 – скребок; 8 – нанопорошок; 9 – контейнер; 10 – корпус; 11 – плазмотрон; 12 – струя плазми; 13 – тарілка, що обертається

Рисунок 2.2 – Схеми установок для здобування нанопорошків методом випарення-конденсації: з електроіччю опору (а) і з електродуговою піччю (б)

Інтенсивний нагрів і випар можуть забезпечуватися плазмовим струменем, лазерним пучком, електричною дугою, електричним вибухом провідника. Охолодження і конденсація пару з утворенням наночастинок може відбуватися у вакуумі, в середовищі інертного газу, а також на твердій або рідкій підкладці. Залежно від конкретної реалізації і режимів можуть бути отримані порошки різних металів і сплавів з розмірами частинок від одиниць до сотень нанометрів.

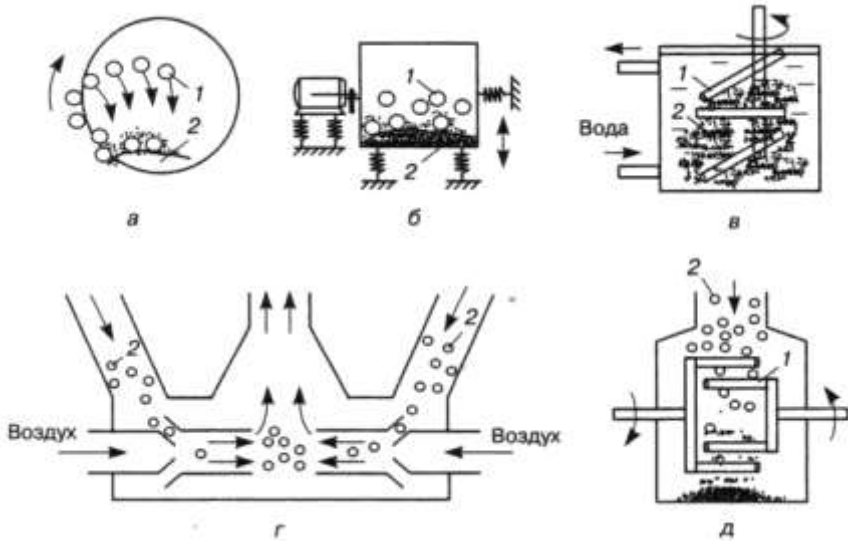
Спільними достоїнствами перерахованих вище фізичних методів є висока продуктивність, широкий діапазон матеріалів, які можуть бути дисперговані, а недоліками - забрудненість продукту (особливо киснем), великий розкид в розмірах одержуваних часток і необхідність застосування спеціального обладнання. Частково ці недоліки усунуті в вакуум-сублімації технології, що полягає в розчиненні оброблюваної речовини у відповідному розчиннику, замороження розчину і подальшої його сублімації у вакуумі. В результаті виходять гранули з слабкозв'язаних наночастинок розчиненої речовини.

Не менш поширені методи механічного подрібнення твердих тіл. Вони здійснюються в млинах різних типів: кульових, планетарних, струменевих, вихрових, вібраційних, дезинтеграторах, атриторах (рис. 2.3).

Часто процес тонкого помелу поєднується з механохімічним синтезом нового матеріалу з кількох завантажених компонентів. Процеси, що відбуваються при інтенсивному розмелі, не можна вважати чисто механічними, так як вони супроводжуються електричними явищами, атомарним перемішуванням і хімічними реакціями як всередині окремих частинок, так і між ними, а в ряді випадків - найсильнішої фізико-хімічною модифікацією властивостей їх поверхні - механоактивація. Тому часто ультратонкий помел багатокомпонентних субстанцій називають механічним сплавом. Цими методами можна отримати порошки металів з розмірами частинок в десятки нанометрів, оксидів металів з розмірами в одиниці нанометрів, диспергувати полімери, компоненти кераміки і ін.

Простота і універсальність здобули методам тонкого помелу більшої популярності в хімічній технології, машинобудуванні, фармакології, будівельній та гірничорудній промисловості. Однак забруднення продукту матеріалом змелюючих тіл і великий розкид за розмірами і формою утворених частинок обмежує застосування

механічних методів для отримання високочистих і монодисперсних продуктів. Різновидом механічних способів можна вважати обробку сировини детонаційною хвилею. Таким методом вдається отримувати нанопорошки оксидів алюмінію, титану, цирконію та інших твердих матеріалів, включаючи частки алмазу з розмірами менше 10 нм.



а – шаровий млин, що обертається і меле продукт падаючими шарами; б – вібромлин, що меле продукт пульсуючими шарами; в – атритор, який стирає продукт пальцями, що обертаються; г – струйний млин, що помільнює продукт «у зустрічних пучках»; д – дезінтегратор, який помільнює продукт пальцями, що обертаються назустріч другу

Рисунок 2.3 – Схеми млинів для тонкого механічного помільчення сировини (1 – мелючі шари або пальці, 2 – сировина)

Глибшу і комплексну переробку сировини забезпечують фізико-хімічні методи, що змінюють не тільки розміри і внутрішню структуру частинок, але і їх хімічний склад. Найбільш часто використовують золь-гель метод, методи осадження з розчину, електрохімічне осадження, сублімаційну сушку, методи відновлення оксидів металів газами (воднем, монооксидом вуглецю), гідроліз і термічну дисоціацію солей органічних кислот, каталітичний піроліз газів з наступним синтезом необхідних наночастинок і т. д.

У золь-гель технології реалізований один з найстаріших підходів до отримання наночастинок і наносистем. Він полягає в

синтезі колоїдних частинок нанометрового розміру в речовинах, здатних до подальшої поліконденсації з утворенням гелю - желеобразної речовини зі складною просторовою молекулярною структурою. Висушування гелю (видалення розчинника) призводить до утворення слабо пов'язаних агрегатів, що складаються з наночастинок.

Найбільш економічні та екологічні методи біохімічного синтезу, що протікають при низьких температурах. З їх допомогою отримують метали з розчинів, синтезують органічні наночастинки і супрамолекулярні з'єднання, штучні білки, міцелярні наноконтейнери і багато іншого.

Властивості наночастинок і нанопорошків мають ряд особливостей. Висока питома поверхня (відношення площі вільної поверхні до маси), яка доходила до величини  $\sim 103 \text{ м}^2/\text{г}$ , зумовлює їх високу хімічну і каталітичну активність. Тому крім застосування їх як сировини для подальшого виробництва наноструктурованих об'ємних матеріалів вони часто використовуються в якості високоефективних каталізаторів і реагентів для хімічних реакцій, компонентів косметичних й фармакологічних засобів.

Висока хімічна активність - корисна властивість наночастинок для багатьох додатків. Разом з тим вона породжує серйозні проблеми при транспортуванні, зберіганні та виробництві нанопорошків. Виникає запитання керованої пасивації і іммобілізації наночастинок до початку їх використання - захисту від механічних і хімічних впливів і змін. Одним із засобів вирішення цього завдання є створення різних оболонок, наприклад, з поверхнею речовин. У рідкій фазі це призводить до формування так званої міцелярної структури, в якій кожна частка укладена в міцелу, тобто оточена шаром полярних молекул. Звернені міцели (в цьому випадку полярні групи молекул ПАР звернені всередину) можуть використовуватися і як наноконтейнери, і як своєрідні нанореактори.

Подібно атомам і молекулам наночастинки можуть утворювати об'ємні (з розмірністю 3D), поверхневі (2D), лінійні (1D) і фрактальні (з нецілочисельною розмірністю) системи зі складною структурною ієрархією. Можливість варіювання властивостей речовини простою зміною розмірів і форми частинок дає додатковий ступінь свободи для конструювання принципово нових функціональних матеріалів і пристроїв (рис. 2.4).

### Виробництва



Рисунок 2.4 – Основні методи виробництва об'ємних наноматеріалів

В даний час виробництво наночастинок і продуктів на їх основі – найбільший сектор наноіндустрії (і в масовому, і в грошовому вираженні). Основними споживачами його продукції є мікроелектроніка (суспензії для полірування кремнієвих шайб) і косметика (сонцезахисні креми з наповнювачами з частинок оксиду цинку і діоксиду титану). Інші важливі сфери застосування

нанопорошків - автомобілебудування (каталізатори для очищення вихлопних газів, лакофарбові композиції), медицина і фармацевтика (лікарські засоби в наноструктурному стані, імпланти з гідрооксіяпатитовим покриттям), електроніка (нанопорошки для магнітних систем пам'яті, дисплеїв і ін.), мастильно охолоджуючі рідини.

## 2.2. Тонкоплівкові структури

Квазідвумірні структури знаходять застосування і в будівельних, і в конструкційних, і в функціональних матеріалах. Створення тонких плівок і покриттів на поверхні матеріалу дозволяє значно змінити його властивості, не зачіпаючи обсягу, або об'єднати властивості двох і більше матеріалів. Покриття та тонкі плівки наносять з самими різними цілями. Найбільш поширеними є:

- підвищення зносо-, термо- і корозійної стійкості конструкційних, інструментальних та інших матеріалів;
- створення планарних острівцевих одношарових, багатшарових плівок і гетероструктур для мікро- і наноелектроніки, оптоелектроніки і сенсорики;
- зміна оптичних характеристик поверхні (фотохромні скла, лінзи, дзеркала);
- створення магнітних і оптичних середовищ для запису і зберігання інформації;
- створення поглиначів, сепараторів газових сумішей, каталізаторів, хімічно модифікованих мембран.

Існує два принципово різних підходи до поліпшення службових характеристик поверхні: модифікація приповерхневих шарів наявного матеріалу відповідною обробкою (хімічною, термічною, механічною, радіаційною або їх комбінацією) і нанесення додаткових шарів чужорідних атомів.

Серед великої різноманітності способів нанесення покриттів можна виділити кілька найбільш популярних, що об'єднуються зазвичай в дві групи: фізичне осадження з парової фази (англ. - PVD) і хімічне осадження з парової фази (CVD). У першому випадку процес здійснюють в вакуумованій камері, в якій створюється невеликий тиск

(0,1 ... 10 Па) технологічного газу (азоту, кисню, ацетилену, аргону).

У PVD-методах використовують в основному три способи доставки нового матеріалу до підкладки:

- 1) шляхом його випаровування;
- 2) розпиленням;
- 3) іонним осадженням і імплантацією.

У першому способі загрожений матеріал поміщають в випарник, який нагрівається електричним струмом, індуктором, електронно променевою гарматою або лазером. Випарувані атоми осідають на оброблюючу поверхню (зазвичай підігріту для більш якісного зчеплення покриття з підкладкою). У другому способі наносимий матеріал розпилюють потоком прискорених іонів (наприклад, срібла), що передають свою енергію вибитим атомам. Розпилюємий матеріал розташовують на катоді, а підкладку, на яку наносять покриття, навпаки катоду.

Найпопулярніше і найкраще досліджено так зване магнетроне розпорошення. Основні елементи процесу полягають у наступному: електрони, що випускаються термоемісійним катодом, рухаються в схрещених електричному і магнітному полях по складним криволінійним траєкторіям. При цьому вони періодично стикаються з атомами робочого газу (як правило, аргону) і іонізують їх. Утворені іони підхоплюються електричним полем і падають на катод, розпорошуючи наносимий матеріал. В результаті інтенсивної іонізації атомів робочого газу долається основний недолік методів розпилення - низька продуктивність, при набагато більш високій якості обложеної плівки. Повідомлялося про високі швидкості осадження, досягнутих цим методом ( $> 1000$  Нм / хв). В іонному осадженні і імплантації на підкладку падають не атоми, а прискорені нульові іони наносимої речовини. В результаті досягається хороше зчеплення покриття з підкладкою при низьких температурах останньої і глибоке проникнення загрожених іонів під поверхню зразка (на десятки і сотні нанометрів).

PVD-методами наносять зносо- і жаростійкі покриття з карбіда, нітриду і ціаніду титану, оксидів титану і алюмінію і других з'єднань. Спільними перевагами PVD-методів (зокрема, перед плазмовим напиленням, CVD-методами, електроосадженням) є:

- велика різноманітність складів осадженого матеріалу (метали, сплави, тугоплавкі сполуки і навіть деякі полімери);

- можливість отримання якісних покриттів в широкому діапазоні температур.

Додаткові можливості укладені в методах модифікації поверхні шляхом створення багатошарових покриттів із шарами нанометрової товщини. Як приклад на рис. 2.5 показано співвідношення між зносостійкістю немодифікованої швидкорізальної сталі і покритою одношаровою і багатошаровою карбідонітрідними плівками.

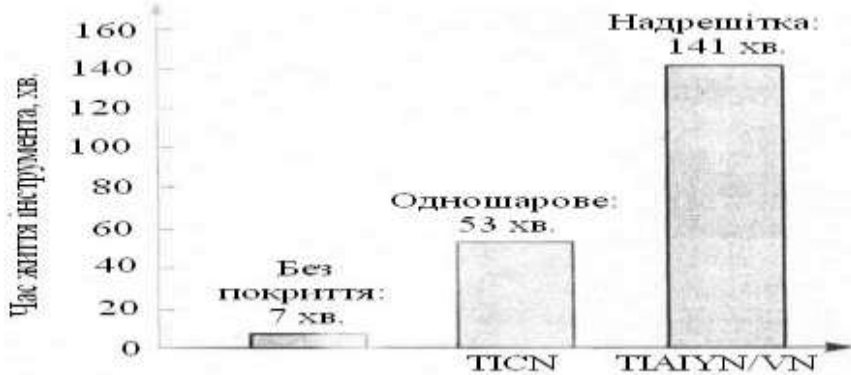
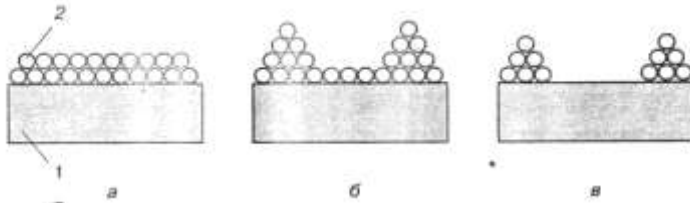


Рисунок 2.5 – Збільшення стійкості фрези шляхом нанесення надтвердих покриттів

Велику роль у виробництві твердотільної електроніки грають шари і плівки, отримані методами молекулярно-променевої епітаксії. При епітаксимальному зростанні кристалографічні особливості плівки повторюють ті, які має підкладка (якщо різниця в постійних решітках матеріалу плівки і субстрату не перевищує декількох відсотків).

Епітаксимальні зростання можливі не тільки з газової, але і з рідкої і твердої фаз. Він дозволяє вирощувати плівки товщиною від кількох атомних шарів до одиниць мікрометрів, багатошарові структури і гетероструктури (Ga-Al-As/Ga-As/In-Ga-As/In-P) з квантовими ямами, точками і ін., що використовуються в дизайні НВЧ і оптоелектронних приладів, лазерів, сенсорів і т. п.

Розрізняють три основних механізми зростання епітаксійних плівок (рис. 2.6). Їх ефективність визначається співвідношенням сил взаємодії атомів напиленої плівки з атомами підкладки і між собою, величиною внутрішніх напружень, температурою та іншими факторами.



а – по Франку-ван-дер-Мерве; б – по Страньски-Крастанову; в – по Вольмеру – Веберу

Рисунок 2.6 – Схематичне зображення трьох основних режимів епітаксимального росту кристалів (2) на підложці (1)

Якщо напилюваний матеріал змочує підкладку (тобто сумарна енергія вільної поверхні осідає на матеріал і утворює інтерфейс між ним і підкладкою менше поверхневої енергії чистої підкладки), то реалізується режим двовимірного пошарового росту Франка-ван-дер-Мерві (рис. 2.6 а). В іншому випадку утворюються ізольовані острівці, що ростуть до певного часу самостійно (рис. 2.6 в).

У міру збільшення товщини плівки при пошаровому зростанні пружна енергія через невідповідність решіток двох матеріалів теж збільшується і для її зменшення системі може стати вигідно формувати острівці на вже утвореній суцільній плівці навіть для змочених пар. Такий проміжний режим називається зростанням за Страньски-Крастановим (рис. 2.6 б). Характерний розмір острівців в цьому режимі і відстань між ними визначаються мінімумом вільної енергії (з урахуванням пружної енергії підкладки і плівки). Маніпулювання цими силами і режимами зростання дозволяє створювати впорядковані системи острівців з кроком в десятки нанометрів. Такі самоорганізовані квантові точки надзвичайно перспективні для створення нових типів лазерів, сенсорів, керованих оптичних елементів світловодів тощо.

### 2.3. Конструкційні матеріали

Як впливає з назви, головне призначення конструкційних матеріалів-бути силовою основою різних пристроїв, машин, споруд і т.п. Це означає, що такі матеріали повинні витримувати механічне навантаження, необхідний час в заданих умовах експлуатації а також

мати кваліфікацію функціональності, надійності, економічності при мінімально можливої маси конструкції.

Основними характеристиками конструкційних матеріалів є модуль Юнга, межа плинності, межа міцності, межа втоми при коливальному навантаженні, в'язкість руйнування (критичний коефіцієнт інтенсивності напруженішим для гострих концентраторів і тріщин). На відміну від модуля Юнга, який слабо, залежить від структури матеріалу, всі інші характеристики є структурочуткими, тобто можуть управлятися за допомогою цілеспрямованої зміни мікроструктури, зокрема, зміною типу і концентрації структурних дефектів, розміром пір, мікротріщин окремих фаз, зерен, осередків та інших субструктурних одиниць.

Межа плинності ( $\sigma_y$ ) і межа міцності ( $\sigma_b$ ) – найважливіші механічні характеристики матеріалів, з якими конструктори створюють мости, ракети, літаки, автомобілі, броньовані бойові машини і т. д., беруть до уваги в першу чергу. Нагадаємо, що  $\sigma_y$  і  $\sigma_b$  вимірюються відношенням сили, що доводить матеріал до незворотної (пластичної) деформації або руйнування відповідно, віднесеної до площі поверхні, по якій вони розподілені. У загальному випадку таке ставлення називається механічною напругою. Зазвичай конструктор спочатку визначає необхідну для безпечної експлуатації площу поперечного перерізу  $S$  деталі з матеріалу з відомими значеннями  $\sigma_y$  і  $\sigma_b$  (балки, троси, вали, панелі). Для цього він користується співвідношенням типу  $S = k_y F / \sigma_y$  або  $S = k_b F / \sigma_b$ , де  $k_y$  і  $k_b$  – коефіцієнти запасу міцності при даному навантаженні;  $F$  – навантаження (сила), що додається до деталі. При цьому маса деталі, пропорційна  $S$ , виходить обернено пропорційній величині  $\sigma_y$  або  $\sigma_b$ . Звідси ясно, що ці характеристики вирішальним чином впливають на масогабаритні показники виробу в цілому, що дуже важливо, наприклад, в космонавтиці, авіації, автомобільному транспорті, індивідуальних засобах захисту в бою, в спортивному інвентарі. Збільшення міцності матеріалів крім поліпшення функціональних характеристик виробу дозволяє знижувати матеріаломісткість, збільшувати корисне навантаження і економити паливо на транспорті, будувати більш високі будівлі, мости з більш довгими прольотами і т.п.

Яка ж природна межа збільшення міцності матеріалів? Вона була визначена ще в 30-і рр. XX ст. і була названа теоретичною

межею міцності ідеальних твердих тіл. Її величина вимірюється в частках модуля Юнга ( $E$ ) матеріалу і в різних моделях складає ( $\sigma_{th} = 0,1 \dots 0,15$ )  $E$ . Це величезна величина, яка перевищує реальну міцність широко застосовуваних технічних матеріалів (сталей, кольорових сплавів, пластиків) в десятки, а іноді і в сотні разів! Іншими словами, ми виробляємо і витрачаємо конструкційних матеріалів в десятки разів більше, ніж могли б, якби змогли наблизитися до теоретично можливої міцності. У чому ж причина настільки неефективного використання матеріалів? Тонкі дослідження їх атомарної структури показують, що вона далека від ідеальної, бездефектної, яка приймається в розрахунку теоретичної міцності. Всьому виною велика кількість дефектів структури різного масштабового рівня, завжди наявних в технічних матеріалах.

Типова узагальнена залежність міцних показників від концентрації структурних дефектів показана на рисунку 2.7. Вона має вигляд кривої з мінімумом в області, де, на жаль, розташовується більшість традиційних конструкційних матеріалів (сталі, чавуни, бронзи, алюмінієві, титанові, хромонікелеві сплави і т.д.).

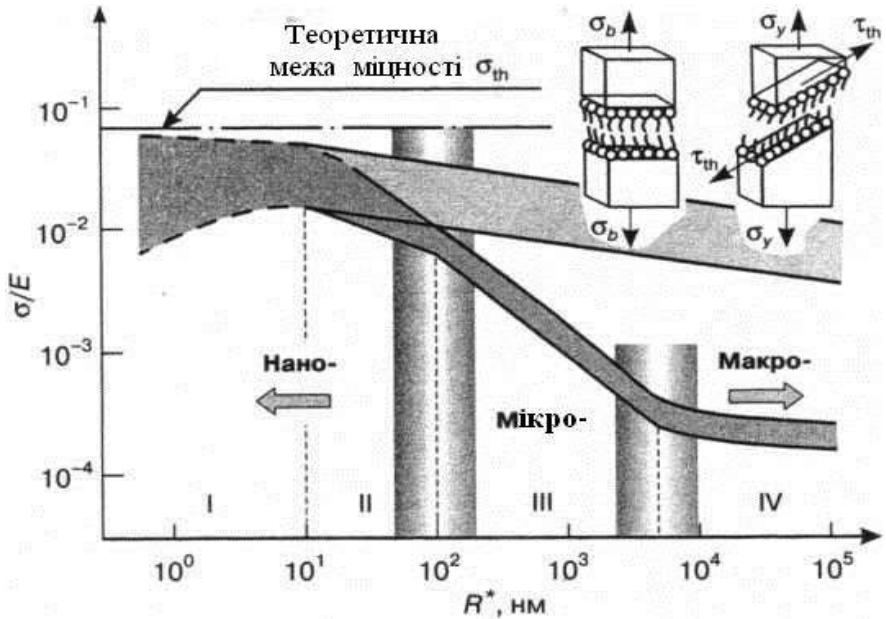


Рисунок 2.7 – Схематична залежність міцності матеріалів від концентрації атомарних дефектів, що демонструє два принципово можливих шляхи поліпшення міцностних характеристик за рахунок зменшення і за рахунок збільшення кількості дефектів структури

З цього випливає, що для поліпшення їх фізико-механічних характеристик можна використовувати обидві вихідні гілки цієї залежності, тобто, або різко зменшувати число атомарних дефектів в решітці, наближаючись до ідеального порядку (монокристали, вискери, нанотрубки), або, навпаки, збільшувати їх число, прагнучи до нанокристалічного або аморфного стану матеріалу.

Інша можливість досягнення високої міцності полягає в зменшенні характерних розмірів  $R^*$  морфологічних одиниць матеріалу (зерен, фаз, двійників, зміцнюючих часток, армуючих елементів і т. п.) або окремих компонентів, деталей конструкції (діаметра дроту, волокна в тросі, перетину окремої несучої балки, стержня, плями контакту і ін.). Схематична залежність межі текучості, твердості, міцності кристалічних матеріалів від  $R^*$  показана на рисунку 2.8. З неї видно, що в міру зменшення  $R^*$  міцності зростають і наближаються до теоретичної межі.

Одне з пояснень цього розмірного ефекту полягає в тому, що в наномасштабному навантаженому обсязі кількість структурних дефектів мала, а традиційні механізми зародження дислокаційних петель, нових фаз, двійників і т. п. блокуються. Тому деформації піддається практично бездефектна область матеріалу, яка і демонструє міцність, близьку до теоретичної. Розмірні залежності механічних властивостей аморфних матеріалів проявляються набагато слабкіше, мабуть, через відсутність великомасштабних структур, здатних стати ефективними носіями пластичної деформації.



I – погано досліджена область з  $R^* \leq 10$  нм; II – область наномасштабу;  
 III – мікромасштабна область дії закону Холла-Петча; IV – область проявлення статистичних масштабних ефектів, згоджена з теорією Вейбулла;  $E$  – модуль Юнга;  $\sigma$  – нормальна напруга. У верхньому правому куту показані схеми визначення теоретичних меж міцності на розтягнення  $\sigma_{th}$  і здвиг  $\tau_{th}$

Рисунок 2.8 – Схематичне зображення залежності механічних характеристик твердих тіл від визначаючого розміру об'єкта. Верхні значення відповідають залежності твердості, межах міцності  $\sigma_b$  від поперечних розмірів зразка або області локального деформування монокристалічних матеріалів, нижні відповідають залежності межі текучості  $\sigma_y$  від розмірів зерна полікристалічних або гетерофазних матеріалів

Підвищення меж плинності і міцності зазвичай призводить до крихкості матеріалу, тобто зниження в'язкості руйнування або деформації до руйнування. Тому основне завдання розробки нового матеріалу – забезпечення одночасно високих характеристик міцності і тріщиностійкості (рис. 2.9). Наноструктурні матеріали якраз і можуть забезпечити оптимальне поєднання цих властивостей. Причому позитивний ефект досягається не за рахунок дорогих легуючих компонентів, а тільки за рахунок зміни структури. Це призводить до

поліпшення багатьох техніко-економічних показників виробів одночасно.

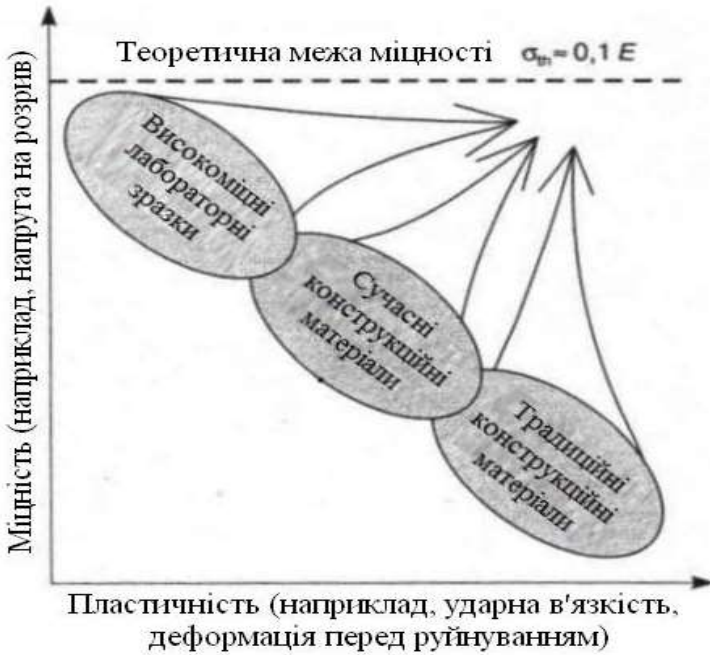


Рисунок 2.9 – Схематичне співвідношення між міцністю і пластичністю різних матеріалів і основні напрямки їх вдосконалення

Класифікація наноматеріалів, що враховує структурний стан, представлена в таблиці 2.1.

У тих випадках, коли маса конструкції має визначальне значення, доцільно використовувати питомі механічні характеристики, нормовані на щільність матеріалу. Аналізуючи за цими показниками рисунок 2.10, побудований у відповідних координатах, можна помітити, що всі зусилля по створенню високоміцних і разом з тим легких матеріалів поки не привели до радикальної переваги синтезованих матеріалів над природними (за винятком нанотрубок).

Таблиця 2.1 – Класифікація наноматеріалів, що враховує склад, розподіл і форму структурних складових

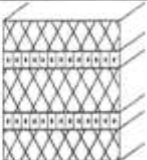
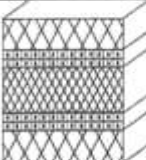
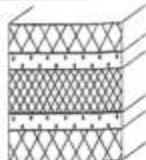
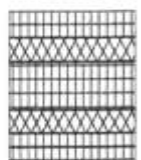
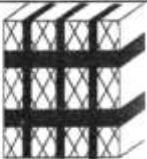
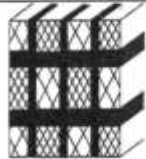
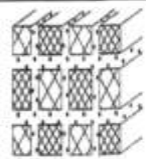
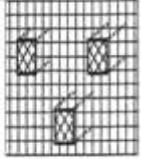
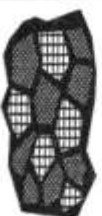
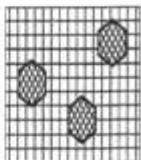
| Форма        | Хімічний склад                                                                     |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|              | Однофазні наноматеріали                                                            | Багатофазні наноматеріали                                                          |                                                                                    |                                                                                    |
|              |                                                                                    | Статистичний розподіл                                                              |                                                                                    | Матричний розподіл                                                                 |
|              |                                                                                    | Ідентичні межі                                                                     | Неідентичні межі                                                                   |                                                                                    |
| Пластиначата |   |   |   |   |
| Стовбчаті    |   |   |   |   |
| Рівновісна   |  |  |  |  |



Рисунок 2.10 – Зіставлення модуля Юнга  $E$  і міцності  $\sigma_b$  природних і синтетичних матеріалів, нормованих на їх щільність  $\rho$

Зауважимо, що одне тільки зменшення розмірів зерна в технічних металах і сплавах з звичайних одиниць-десятків мікрометрів до десятків нанометрів має забезпечити збільшення їх міцності на порядок (з урахуванням дії закону Холла-Петча в цій області розмірів) (рис. 2.11). Реально легко досягається зміцнення у 5-6, а іноді і до 10 разів. При цьому, як правило, зростає хрупкість і зменшується термічна стабільність, що вимагає прийняття спеціальних мір. Однак тільки зменшення розмірів зерен не може збільшувати міцність до безкрайності, і, дійсно, в області  $d < 30 \dots 50$  нм у реальних НМ починають проявлятися помітні відхилення від закону Холла-Петча (рис. 2.12, 2.13). Вони зумовлені зростаючим ростом впливу меж і потрійних стиків зерен, а також іншими не завжди зрозумілими причинами.



1 і 2 — експериментальні залежності для різних матеріалів в області порушення закону Холла—Петча (3);  $\sigma_0$  і  $k$  — константи матеріалу

Рисунок 2.11 – Залежність межі текучості  $\sigma_y$  від розміру зерна  $d$  у матеріалі

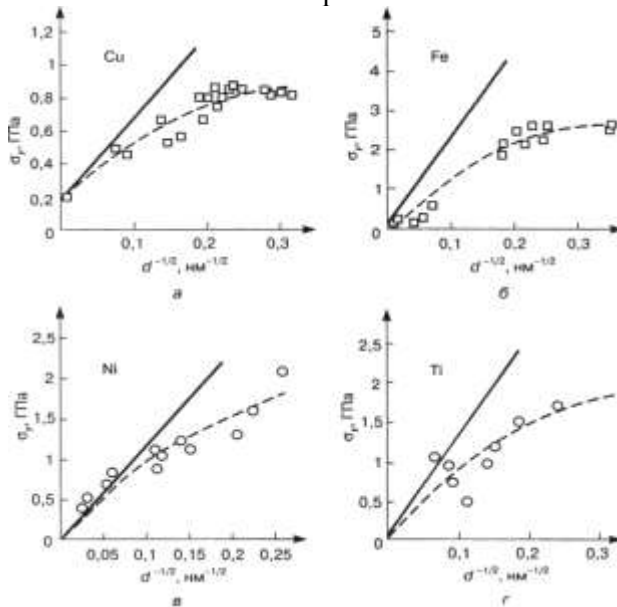


Рисунок 2.12 – Відхилення від співвідношення Холла—Петча (суцільна лінія), що спостерігаються в монокристалічних зразках міді (а), заліза (б), нікелю (в) і титана (г)

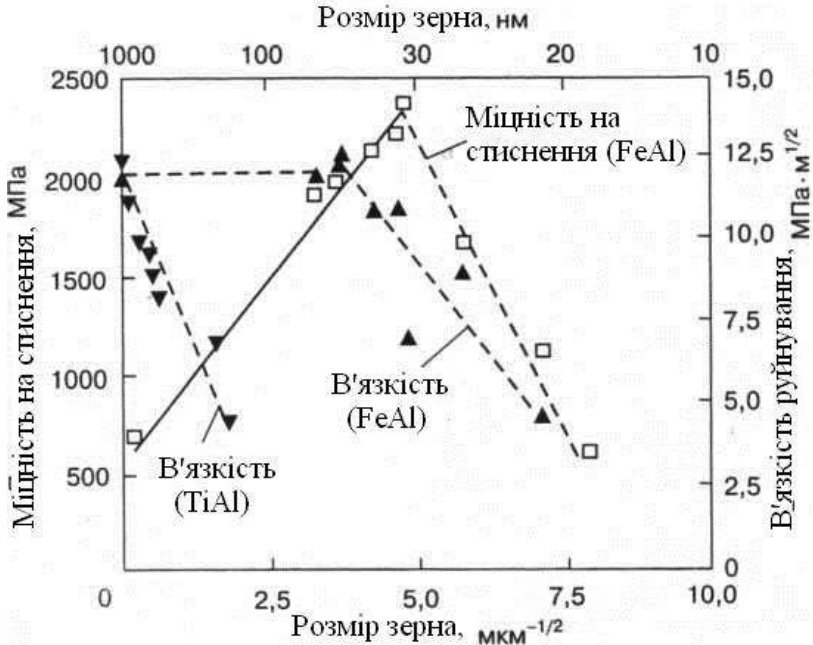


Рисунок 2.13 – Зміна міцності на стиск сплавів FeAl і в'язкості руйнування FeAl і TiAl в залежності від розміру зерна (зразки виготовлені гарячим ізостатичним пресуванням розмолотих порошків)

## 2.4. Нанокристалічні матеріали

Центральне місце в будь-якій класифікації неорганічних НМ займають нанокристалічні матеріали (НКрМ). Вперше вони були отримані на початку 80-х рр. минулого століття. Однак масові дослідження НКрМ почалися в 1990-х рр.

Головною особливістю НКрМ є велика питома поверхня міжзеренних кордонів і, відповідно, частка атомів, що знаходяться в межах зерен. Електронна мікроскопія високого дозволу, структурний аналіз, комп'ютерне моделювання та інші дані свідчать про те, що межзеренні кордони в НКрМ дуже розупорядковані, мають велику

товщину  $\delta$  і вільний обсяг, тобто атоми, що знаходяться в них, не утворюють кристалічних структур і фактично представляють окрему фазу.

У припущенні рівновісної зереної структури об'ємна частка цієї фази  $f$  (а отже і частка атомів, які в ній знаходяться) може бути оцінена як  $f = 3\delta/d$ . При типових значеннях  $\delta = 1...1,5$  нм величина  $f = 0,5$  відповідає структурі з зернами діаметром 6...9 нм. Рухомою силою прагнення зменшувати розмір зерна в нанокристалічних матеріалах є дві обставини:

- відповідно до співвідношення Холла-Петча можна очікувати сильного зміцнення матеріалу без легування дорогими компонентами;
- надпластичний протяг, привабливий для технологій обробки тиском, може здійснюватися з тим більшою швидкістю і низькій температурі, чим дрібніше зерно.

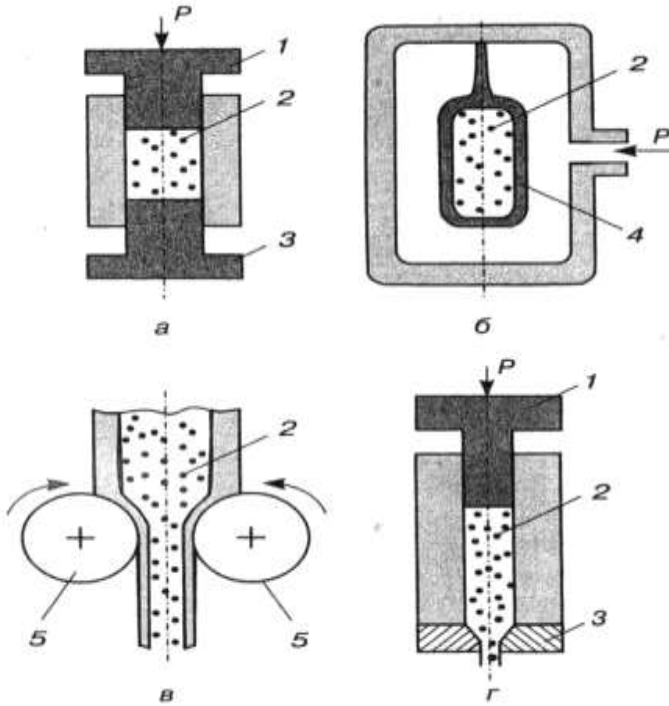
Зміцнююча дія наночасток була виявлена ще на початку ХХ ст. в дослідженнях сплавів з алюмінію, міді, магнію і марганцю. Спочатку природа зміцнення була ясна однак згодом різними методами було показано, що випадання з твердого розчину преципітатів - частинок другої фази діаметром в десятки і товщиною в одиниці нанометрів (зони Гінье-Престона) і є справжня причина цього зміцнення. Однак у дисперсно-зміцнюючих сплавах є досить вузьке коло матеріалів і наночастинки займають в ньому дуже малу частку обсягу. Тому вони можуть називатися наноматеріалами лише з великою натяжкою.

Через незвично велику товщину ( $\sim 1$  нм) межзеренних прошарків зі зниженою щільністю матеріалу в них, високими внутрішніми напруженнями і сильною термодинамічною невірноваженістю їх можна вважати особливою фазою. Потрійні стики меж зерен теж часто розглядають як самостійні об'єкти, які здатні сильно (на порядки величин) прискорювати дифузію, полегшувати утворення зародків нової фази, дислокацій та ін. Відпал таких структур призводить до зростання зерен (рекристалізації), зниження внутрішніх напружень і зменшення товщини кордонів. В результаті при підвищених температурах нанокристалічні матеріали схильні перетворюватися в субмікрокристалічні.

Розглянемо кілька найбільш поширених методів отримання НКрМ.

Компактування нанопорошків пресуванням під дією статичного,

динамічного або вибухового тиску набуло великого поширення через свою універсальність і простоти здійснення. Застосовують як одновісне, так і всебічне стиснення при кімнатній або підвищеній температурі, прокатку в оболонці і без неї, екструзію і інші методи (рис. 2.14). Безумовною перевагою цих методів є універсальність - можливість отримувати найрізноманітніші одно-, дво- і багатофазні матеріали. Основний недолік (з точки зору механічних властивостей) - висока залишкова пористість. Вона знижує всі механічні властивості: модуль Юнга, межу плинності, в'язкість руйнування і ін. Тому її намагаються зменшити усіма можливими способами, які не приводять до сильного росту зерна. Підвищення температури і тривалості пресування призводить до утворення більш щільних структур з меншою пористістю. Однак при цьому може відбуватися рекристалізація і збільшення розмірів вихідних зерен в кілька разів. Таким чином, необхідний компроміс меж досягається щільністю і укрупненням зерен. Додатковим спіканням при високій температурі можна довести щільність до 98...99% від теоретичної для даного матеріалу, але зазвичай - ціною істотного збільшення розмірів зерна (типово від десятків нанометрів в порошок до сотень нанометрів в готовому виробі).



а – одновісний стиск; б – всебічне стиск; в – прокатка; г – екструзія;  
1 – пуансон, 2 – порошок, 3 – філь'єра, 4 – еластична оболонка, 5 – вал  
прокатного стану

Рисунок 2.14 – Схеми процесів компактування нанопорошків

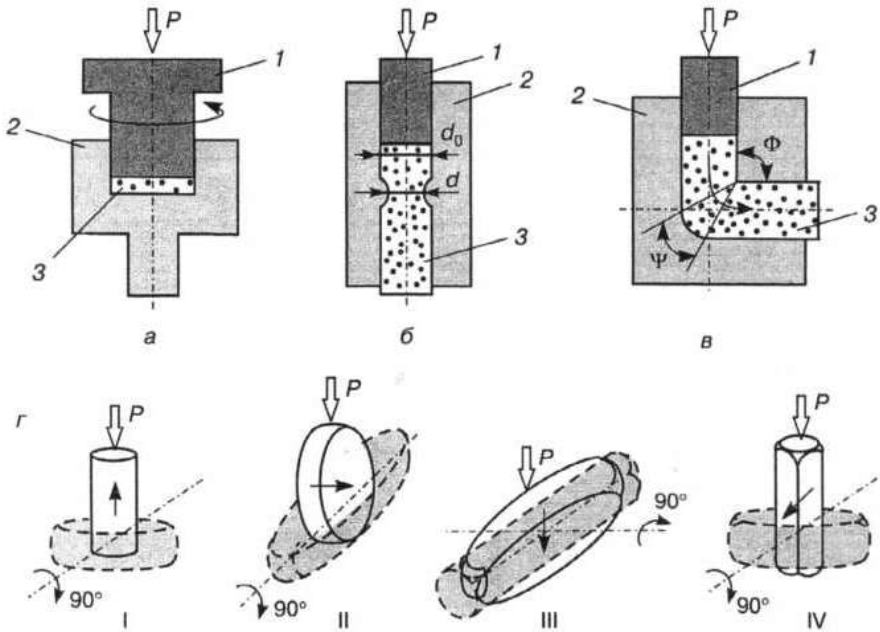
Імпульсні (зокрема, магнітно-імпульсні, електротокові) методи пресування дозволяють істотно подавити зростання зерна в процесі компактування за рахунок різкого скорочення часу процедури і виділення додаткового тепла, обумовленого швидким просльозуванням наночастинок одна щодо одної, і джоулеві тепловиділення в приконтактних областях.

Практично повністю виключити пористість в процесі приготування нанокристалічних матеріалів з розміром зерен в кілька десятків і сотень нанометрів дозволяють методи, які використовують інтенсивну пластичну деформацію (ВПС) вихідної заготовки до істинного ступеня деформації  $\varepsilon = 5...7$  (в англійському варіанті - Severe Plastic Deformation) . Ряд авторитетних фахівців заперечує

проти переведення англійського терміна *severe* прикметником інтенсивно і вважають за краще називати такі режими обробки мегапластичною деформацією (на противагу звичайній макропластичній деформації).

Зміцнююча дія сильної пластичної деформації (особливо в холодному стані) відома багато століть. Цей метод застосовували ще в середні століття для зміцнення холодної зброї, знарядь праці, відповідальних деталей машин, не розуміючи механізму, просто інтуїтивно.

В даний час для формування однорідної нанокристалевої структури застосовують кілька спеціальних методів деформування (рис. 2.15) кручення під квазігідростатичним тиском або одноосовим стисненням, екструзія через різної форми філь'ери, всебічне кування, рівноканальне кутове пресування (РКУП).

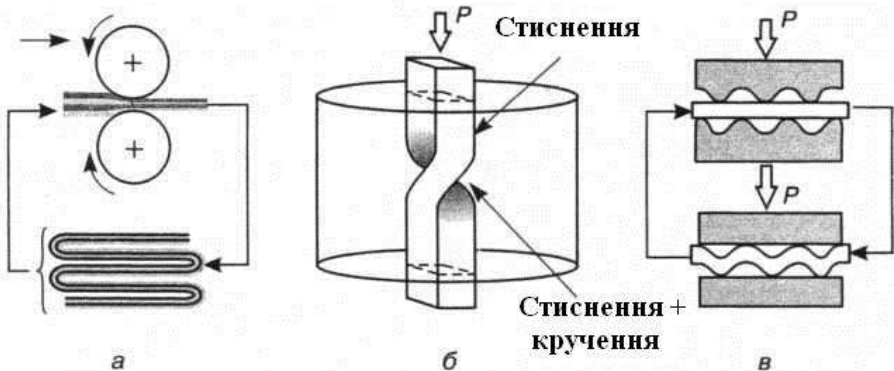


а – кручення під тиском; б – екструзія через філь'єру; в – рівноканальне кутове пресування; г – всебічна ковка (римськими цифрами позначені стадії процесу: суцільною лінією показано вихідний стан заготовки, а штриховими – після операції):

1 – пуансон; 2 – матриця; 3 – обробний матеріал

Рисунок 2.15 – Схеми інтенсивної пластичної деформації

Останній метод найбільш привабливий, хоча з назви менш очевидний, ніж інші. Він полягає в продавлюванні заготовки через канал незмінного поперечного перерізу, який відчуває різкий поворот на кут, близький до  $90^\circ$ . В результаті в області згинання каналу відбувається інтенсивна деформація матеріалу зсувом і після декількох проходів (зазвичай до 7...10) чисті метали набувають нанокристалічну структуру з розміром зерен 200...300 нм, а сплави - з розміром менше 100 нм. В останні роки запропоновано ще кілька нових перспективних методів ВПС (рис. 2.16).



а – багатократна прокатка, акумулююча деформацію; б – екструзія через філь'єру з гвинтовим перетином; в – багатократне гофрування – випрямлення

Рисунок 2.16 – Схеми інтенсивної пластичної деформації, запропоновані в останній час

Розглянемо трохи докладніше результати наноструктурування методом РКУП. Завдяки оптимальному поєднанню ВПС і термообробки в титані технічної чистоти досягнута межа плинності 1,1 ГПа, а межа міцності склала 1,25 ГПа при цілком прийнятній деформації до руйнування 14% (рис. 2.17). Одночасно з цим спостерігалось майже дворазове збільшення межі витривалості (з 230 МПа до 450 МПа).

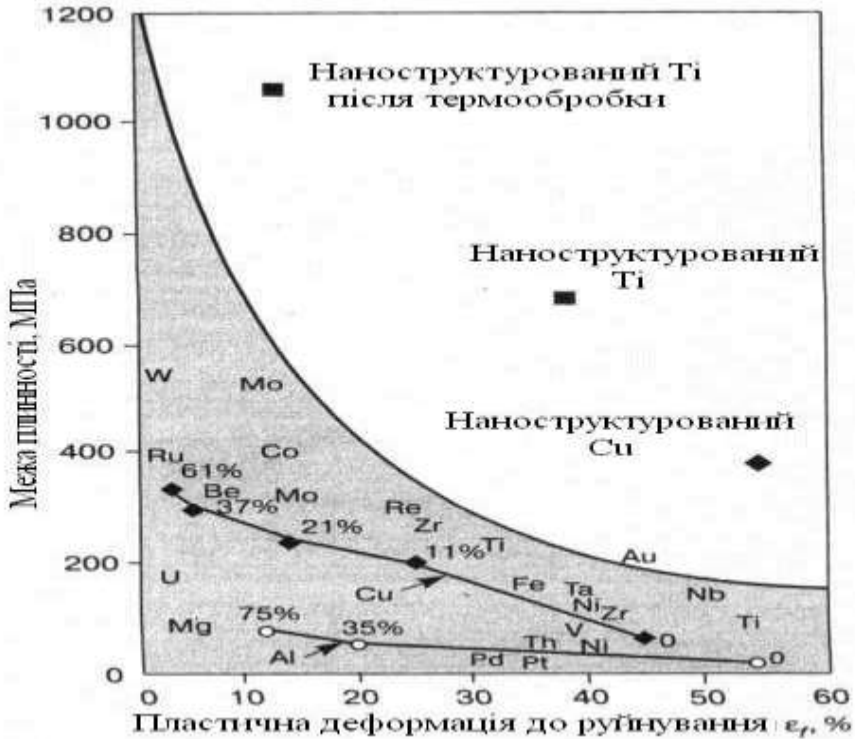


Рисунок 2.17 – Показники міцності наноструктурованих Ti і Cu в порівнянні з іншими металами в звичному полікристалічному стані.

Цифри перед % над точками означають ступінь попередньої деформації Al і Cu, реалізовану традиційними методами. Затемнена область відповідає матеріалам, які пройшли традиційну обробку

Описані вище особливості структури НКрМ, отриманих інтенсивною пластичною деформацією, дозволяють зміцнювати матеріал в кілька разів, зберігаючи на достатньому рівні в'язкість руйнування і міцність від втоми. У зв'язку з цим НКрМ мають великий потенціал застосування в тих сегментах промисловості, де до матеріалів пред'являються жорсткі вимоги до питомої міцності (відношення механічних характеристик до щільності матеріалу) - в аерокосмічній і оборонній промисловості, автотранспорті, трансплантології, спорті та ін.

На жаль, високотехнологічні методи ВПС (зокрема, РКУП), як

правило, не можуть забезпечити отримання нанокристалічної структури з розміром зерна істотно менше 100 нм. Ця обставина не дозволяє використовувати всі потенційні можливості, що криються в переводі матеріалу в нанокристалічний стан. Отже, розглянемо і інші методи отримання НМ.

Деякі об'ємні наноструктури створюють шляхом вирощування нанокристалічних шарів і плівок на поверхні підкладки. Варіювання температури підкладки та режимів росту дозволяє отримувати різні структури з характерними розмірами від часток нанометрів до сотень мікрометрів.

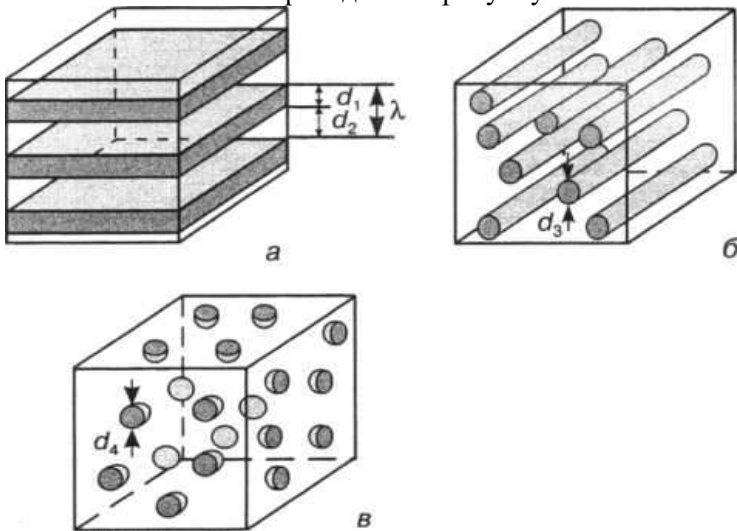
## 2.5. Наноконпозиційні матеріали

Будемо вважати композитами такі матеріали, які містять дві або більше різні фази, готуються окремо і з'єднуються один з одним в процесі росту, просочення, змішування, компактування дрібнодисперсних фракцій і інших подібних операцій. Провести чітку межу між наноконползитами і багатофазними об'ємними наноструктурованими матеріалами, які обговорювали вище, досить важко. І ті і інші отримують схожими методами. Велику роль і в тих і інших грають структури міжфазних кордонів, сила зчеплення між окремими морфологічними одиницями, ступінь термодинамічної стійкості та ін. Природа широко використовує конпозиційні матеріали (стовбури дерев, кістки тварин і т.п.). Людина також давно освоїла виробництво композитів (саман, залізобетон, скло і вуглепластики).

Матриця, в якій розміщується наповнювач, може бути рідкою або твердою. Наноструктуровані рідини (колоїди, гелі, суспензії, полімерні конпозиції) використовують в якості мастильно-охолоджуючих середовищ, герметиків, середовищ з керованими зовнішніми полями фізичними властивостями (наприклад, в'язкість під дією магнітного поля в гідромуфтах, коефіцієнти заломлення світла або повороту площини його поляризації під дією електричних і магнітних полів в рідкокристалічних індикаторах і дисплеях). Цікаво відзначити, що найбільш поширена на Землі і тому надзвичайно важлива рідина - вода - може в різних температурних інтервалах утворювати різні асоціати нанометрових розмірів з кількох молекул,

що відбивається на її властивості, функціонуванні біооб'єктів і живих організмів.

Однак традиційно матеріалознавство займається переважно твердими середовищами, тому сконцентруємося на нанокompозитах з твердою основою. У відповідності з природою основи розрізняють металеві, керамічні, полімерні і біокompозити. Як і в будь-яких інших простих класифікаціях, деякі об'єкти, що займають проміжне положення, можуть бути віднесені як до одного, так і іншого класу. Наприклад, металеві композити можуть бути отримані за «керамічною» технологією, тобто шляхом пресування порошкової сировини і наступного спікання. Однак, відповідно до встановленої традиції будемо все-таки розуміти під керамікою неметалеві матеріали на основі оксидів, силікатів, глин і інших мінеральних компонентів. Звичайна класифікація нанокompозитів за морфологічними ознаками приведена на рисунку 2.18.



$a$  – наношарів;  $b$  – нановолокнисті;  $в$  – з сфероїдними включеннями;  $\lambda$  – періодичність чергування шарів,  $d_n$  – характерні розміри окремих морфологічних одиниць

Рисунок 2.18 – Три основні типу композитних матеріалів, що мають нанорозмірні компоненти

Для того, щоб віднести композит до наноматеріалів, необхідно щоб хоча б одна фаза, як мінімум, в одному вимірі мала нанометрові розміри (зазвичай не більше 100 нм). Нанорозмірна фаза може

розташовуватися всередині більших зерен матриці, по межах зерен, або і там, і там. У граничному випадку всі компоненти композиту можуть мати нанометрові розміри.

При конструюванні і експлуатації будь-якого композиту необхідно брати до уваги, що поряд з розмірами і характеристиками частинок кожної фази не меншу роль у формуванні всього комплексу властивостей грають сили зчеплень між ними. Тому в технології повинно бути приділено однакову увагу як приготуванню окремих компонентів, так і їх змішуванню і консолідації.

Деякі автори відносять до композитів дисперснозміцнені сплави. Зміцнення в них досягається шляхом штучного старіння матеріалу, попередньо гомогенізоване загартуванням з області твердого розчину. В результаті розпаду пересиченого розчину виділяються дисперсні частинки, що блокують процеси утворення і переміщення дислокацій. Класичні приклади подібних матеріалів - дюралюміни і жароміцні хромонікелеві сплави з добавками молібдену, вольфраму і бору.

Підходи до синтезу металевих і керамічних композитів вельми схожі, тому технології їх виробництва обговоримо в одному розділі. Багато в чому вони подібні або навіть збігаються з методами виробництва об'ємних наноструктурованих матеріалів, що не відносяться до класу композитів і обговорювали вище (зокрема, тонкий помел і механічне сплавлення, розпорошення з розплаву і ін.).

Помел і механічне сплавлення добре підходять для тонкого подрібнення, перемішування, а часто і проведення механохімічного синтезу. Ці процеси готують вихідну сировину перед спіканням його в композит. Досить висока продуктивність і універсальність методу роблять його зручним для виробництва матеріалів в промислових кількостях. Однак однорідність і якість продукту не завжди бувають задовільними. Таким методом можна домагатися зміцнення металів і сплавів, вводячи до складу наночастинки оксидів, нітридів, карбідів і т.п. Аналогічно, нановключенням в'язких металів намагаються подолати основний недолік кераміки – високу крихкість (низьке значення в'язкості руйнування).

Високопродуктивними методами золь-гель технології також можна отримувати нанокompозити різного складу з високою однорідністю і малим розкидом розмірів частинок. Нанокompоненти можуть бути введені в розпорошуємий гель, як до висушування, так і після нього. В основному таким способом готують композити на

основі  $\text{SiO}_2$ -гель, але в принципі можуть бути використані і інші оксиди (наприклад,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Зміст кремнію, вуглецю або перехідних металів в гелі може варіюватися в широких межах, що забезпечує різний кінцевий склад продукту і його дисперсність.

Великого поширення набули методи просочення наповнювача рідкими або в'язкоеластичними компонентами з подальшою екструзією суміші через філь'ери необхідного перетину. Такий спосіб дозволяє впорядкувати і зорієнтувати компоненти з високим аспектним ставленням (довжини до поперечного розміру) уздовж одного напрямку (армовані нанокомпозити). У багатьох випадках це дозволяє домогтися необхідної анізотропії властивостей і високої міцності матеріалу в напрямку дії найбільших механічних напружень в конструкції. Волокнисті композити з армуючими елементами з ниткоподібних кристалів (віскерів), вуглецевих, борних, скляних, кремнеземних і карбідокремнієвих волокон набули значного поширення в аерокосмічній галузі, в транспортному машинобудуванні та інших галузях задовго до пришествя ери нанотехнологій. Вони застосовувалися в якості конструкційних, теплоізоляційних, екранують від різних впливів, а також фрикційних матеріалів. Тепер на зміну їм йдуть ще міцніші нанокомпозити, армовані нановолокнами і нанотрубками.

Найважливіше завдання при створенні конструкційних композиційних матеріалів – забезпечення передачі навантаження з матриці на зміцнюючі елементи. Для поліпшення зчеплення вуглецевих волокон з матрицею в композиті часто застосовують їх покриття додатковою оболонкою кремнію товщиною в кілька атомних шарів. Забезпечення надійного зв'язку армуючих елементів з матрицею ще більш актуально для зміцнення композиту нанотрубками. Для того, щоб передати високі напруги в нанотрубці (або нановолокні) на матрицю або навпаки - з матриці на волокно, структура повинна мати довжину, що перевищує деяку критичну величину  $l_c$ . Остання може бути оцінена з вираження  $l_c \approx R\sigma_b\tau_c$ , де  $\sigma_b$  - межа міцності на розрив армуючого елемента;  $R$  - його радіус;  $\tau_c$  - гранично допустима напруга зсуву на кордоні. Наприклад, якщо взяти для одностінної нанотрубки  $\sigma_b = 100$  ГПа, а для полімерної матриці  $\tau_c = 50$  МПа, то  $l / 2R \approx 10^4$ . У цьому випадку для використання всього міцного ресурсу трубки діаметром 1 нм її довжина не повинна бути менше, ніж  $\sim 10$  мкм, що цілком реально забезпечити.

Наноккомпозити і нанокераміка на основі оксидів, карбідів, боридів та інших неорганічних сполук привертають велику увагу матеріалознавців через майже безмежні можливості в комбінації і з'єднанні всіляких компонентів для пошуку матеріалів з унікальними характеристиками. За останні 5 років створені десятки композицій на основі  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $SiC$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $PbTiO_3$ , ітрій-алюмінієвих гранатів, перовскиту,  $BaSnO_3$ , гідроксіапатиту,  $TiB_2$ ,  $TiC$  і ін. В якості основи наноккомпозитів найбільш часто використовують перші чотири з дисперсністю від 5 до 100 нм. Для цього застосовують найрізноманітніші технології: спікання, хімічне та фізичне осадження, гаряче пресування, механічне сплавлення, золь-гель технології та ін.

Однією з привабливих особливостей нанокристалічної кераміки є можливість її отримання в режимі надпластичності при значно більш високих швидкостях деформації, ніж в разі нанокристалічних металів. Зокрема, зменшення розміру зерна з 300 нм до 80 нм в кераміці на основі діоксиду цирконію ( $ZrO_2$ ) дозволяє збільшити швидкість надпластичної деформації на півтора порядки. У цирконієвих кераміках, легованих ітрієм, домагаються високих значень в'язкості руйнування  $K_{Ic}$  (до  $17 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ) при розмірах зерна близько 100 нм.

Для аерокосмічних та інших галузей, які потребують легких високоміцних матеріалів, велику перспективу мають полімерні наноккомпозити. Оцінки показують, що оптимально влаштовані композити на основі нанотрубок можуть забезпечити фантастичні показники: міцність близько 50...100 ГПа, жорсткість близько 1000 ГПа і деформацію при руйнуванні не менше 20%. Крім рекордної питомої міцності (наприклад, граничних руйнівних навантажень, віднесених до ваги) вони можуть мати ряд інших корисних особливостей:

- високий ступінь самовпорядкування частинок наповнювача при його низькій об'ємній частці  $\Phi$  ( $\Phi \leq 10^{-3}$ );
- більшу щільність частинок ( $n = 106 \dots 1081/\text{мкм}^3$ );
- низька перколяційна межа (при  $\Phi \approx 10^{-3}$ );
- більшу питому площу границь ( $10^3 \dots 10^4 \text{ м}^2 / \text{см}^3$ );
- малі відстані між частинками наповнювача ( $10 \dots 50 \text{ нм}$  при  $\Phi = 10^{-2} \dots 10^{-1}$ );
- порівнянні розміри самих частинок наповнювача, відстаней між ними і релаксаційних радіусів полімерного ланцюга.

Все це разом узятє дозволяє створювати унікальні конструкційні

та функціональні наноккомпозити, які не мають аналогів серед інших класів матеріалів.

## **2.6. Функціональні матеріали**

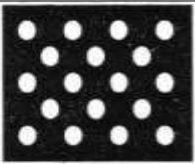
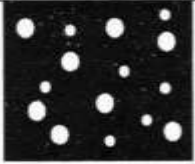
Конструкційні матеріали були традиційним і центральним об'єктом турбот матеріалознавців протягом багатьох століть. Однак швидкий розвиток електроніки, обчислювальної та телекомунікаційної техніки, космонавтики, медицини та інших галузей висунуло в розряд актуальних проблем створення нових матеріалів з певними, наперед заданими магнітними, електричними, оптичними, теплофізичними, п'єзоелектричними, надпровідними і іншими властивостями або комплексами властивостей. На додаток до перерахованих вище матеріалів можна згадати провідні і магнітоупорядковані полімери для електроніки, біосумісні матеріали для хірургії та імплантації, сплави з пам'яттю форми, теплозахисні та екрануючі від електромагнітного та іонізуючого випромінювання матеріали, іонні провідники, адсорбенти, каталізатори, ядерні та матеріали, що розщеплюються і багато інш. Такі матеріали прийнято називати функціональними. У них механічні характеристики не є визначальними, хоча вони і залишаються істотними, як на стадії виробництва, так і експлуатації готових виробів.

В останні роки в матеріалознавстві формується нова концепція – конструювання так званих «інтелектуальних» або «розумних» матеріалів (intelligence або smart materials), які можуть адаптуватися до мінливих зовнішніх умов і змінювати свої властивості в заданому напрямку самі, без участі людини або дій, що управляють.

Розглянемо лише кілька характерних прикладів з цієї області, що дають уявлення про принципові підходи в дизайні функціональних матеріалів і їх можливості.

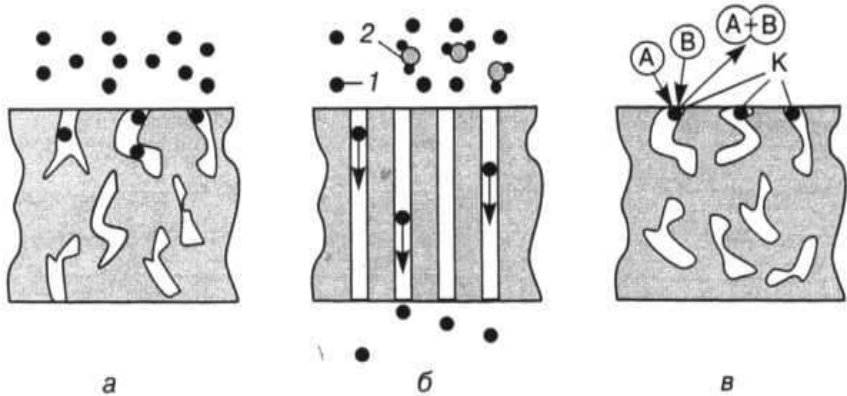
Чисто формально нанопористі матеріали можна розглядати як наноккомпозиційні, в яких пори грають роль другої фази, випадково чи закономірно розподіленої в матриці (табл. 2.2). Однак є кілька фізичних причин для того, щоб виділити їх в окремий клас матеріалів.

Таблиця 2.2 – Основні типи нанопористих матеріалів

| Нанопористі матеріали       | Упорядковані                                                                      | Неупорядковані                                                                    |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| З ненаскрізними порожнинами |  |  |
| З наскрізними порожнинами   |  |  |

Наявність великої кількості дрібних пір або каналів (їх поперечний розмір може коливатися від 0,3...0,4 нм до одиниць мікрометрів) надає нанопористим матеріалам ряд особливих фізичних властивостей, завдяки яким ці матеріали знаходять широке застосування в каталізі, хімічних технологіях, очищенні і фільтрації рідких і газоподібних середовищ, в біотехнологіях, нанoeлектроніці та інших областях. «Поверхневе» (у всіх сенсах цього слова) пояснення такої специфіки полягає в тому, що вільна і доступна для взаємодії з газами і рідинами поверхня може перевищувати таку в суцільні тверді.

Інша важлива характеристика пористих тіл - проникність для газових і рідких середовищ. При нанометрових поперечних розмірах пір вона може стати різною для молекул різних форм і розмірів і нанопористі матеріали можуть використовуватися в селективних молекулярних ситах і фільтрах (рис. 2.19). Вони застосовуються в протигазах, системах автономного життєзабезпечення на підводних човнах і населених космічних станціях, можуть використовуватися в фільтрах для тонкої очистки повітря і води від забруднень (в тому числі від хімічних і бактеріологічних отруйних речовин).



а – адсорбція; б – фільтрація, розділення сумішей; в – каталіз; 1 – маленькі молекули; 2 – великі молекули; К – наночастинки каталізатора; А і В – вихідні реагенти; А + В – синтезуємий продукт.  
Рисунок 2.19 – Три основні види взаємодії нанопористих матеріалів з навколишнім середовищем

Для їх ефективної роботи важливо перевершити перколяційну межу, за якою не пов'язані між собою пори і канали починають утворювати наскрізні проходи для пропускання текучого середовища. У подібних програмах особливу цінність набувають матеріали з наскрізними каналами правильної геометричної форми і однаковими розмірами, оскільки чим менше розкид останніх, тим краще селективні властивості фільтра. Важливими додатковими характеристиками нанопористих матеріалів (як, втім, і інших НМ) є температурна і хімічна стабільність, механічна міцність, вартість, технологічність. З точки зору основного матеріалу або технології, які використовуються у виробництві нанопористих матеріалів, їх можна розділити на керамічні, металеві, напівпровідникові, полімерні і біологічні.

У хімічній, металургійній, біотехнологічній промисловості одним з найбільш популярними типами використовуваних нанопористих матеріалів є цеоліти - алюмосилікати, які отримують з особливих глин. Після спеціальної термообробки в них формуються пори з розмірами приблизно від 0,1 до 10 нм, що утворюють тривимірну структуру з наскрізними каналами. Розмір пір залежить від числа атомів кисню в циклічних структурах, що утворюють

цеоліти, що дозволяє легко «налаштовувати» матеріал на поглинання певних молекул або поділ їх сумішей в мембранних фільтрах. На початку 1990-х рр. фірма Mobile Oil повідомила про завершення розробки нового класу алюмосилікатів (МСМ-41 і ін.), що вміщують впорядковані циліндричні пори діаметром від 2 до 10 нм з малою дисперсією розмірів, і, отже, володіють високою селективністю.

Розроблені високомолекулярні аналоги цеолітів - заміщені поліацетіленові, фталоціанінові і порфіринові сітчасті полімери з питомою поверхнею більше  $1000\text{ м}^2/\text{г}$ . Вони вже використовуються в якості ефективних сорберів фенолів з стічних вод, селективних мембран для поділу компонентів у розчинах, субстратів для каталізаторів і ін.

Поряд з цеолітами вельми інтенсивно досліджуються мезопористі кварцити, пористий кремній і споріднені структури, що мають численні застосування. Особливий клас складають нанопористі мембрани штучного і природного (біологічного) походження.

Іншим традиційним пористим матеріалом є активоване вугілля. Величезну перспективу різноманітних додатків в промисловості, на транспорті, в медицині, енергетиці, захисту навколишнього середовища і т. п. мають вуглецеві нанопористі матеріали на основі фулеритів і нанотрубок. Зокрема, їх висока сорбційна здатність по відношенню до водню дозволяє сподіватися на створення високоефективних паливних елементів для екологічно чистої і не залежної від нафти водневої енергетики. Інтенсивно обговорюються можливості створення і селективних мембран з нанотрубок.

Ще однією цікавою і перспективною галуззю до додатку нанопористих середовищ є створення на їх основі нових магнітних матеріалів з унікальними властивостями шляхом заповнення пір магнітними наночастинками. Інтерес до магнітних наноструктур підігривається бажанням створити високошвидкісні, терабітні носії інформації (в перспективі з щільністю  $\sim 1\text{ Тб}/\text{см}^2$ , що приблизно на 2...3 порядки перевищує такий в існуючих зараз комерційних системах запис і зберігання інформації). Матрицею для розміщення таких нанокристаліків, несучих один біт інформації кожен, можуть служити цеоліти, пористий кремній, нанопористі полімери та ін.

Великий інтерес викликало відкриття в 1990 р. люмінесценції пористого кремнію в області видимого діапазону світла, яка відсутня у звичайного монокристалічного кремнію (в ньому, як відомо,

спостерігається лише слабка флюоресценція в інфрачервоній області спектра з енергією квантів  $\sim 1,0 \dots 1,2 \text{ eV}$ , близькою до ширини забороненої зони). Крім фотолюмінесценції пористий кремній демонструє також катодолюмінесценцію і електролюмінесценцію (тобто випускання видимого світла під дією прикладеної напруги або падаючих на його поверхню електронів). Можливість використання пористого кремнію для створення оптоелектронних пар, дисплеїв, індикаторів, фотоперетворювачів і т. п. вельми приваблива, оскільки при цьому передбачається взяти за основу добре освоєну промисловістю планарну «кремнієву» технологію.

Самостійним напрямком можна вважати розвиток методів інтеркаляції (впровадження) чужорідних атомів, молекул, наночастинок в пористі і шаруваті структури. Як середовища-господарі можуть використовуватися різні неорганічні оксиди (найчастіше силікати) і халькогеніди металів. Нанооб'єкти можуть впроваджуватися або адсорбуватися в готовому вигляді ззовні (хоча властивості їх і не залишаються незмінними, а сильно модифікуються під впливом оточення), а можуть і вирощуватися в каналах, порах, міжшарових порожнинах. Нарешті, такі структури можуть бути отримані методами самозбірки. Інтеркаліровані і добре впорядковані компоненти таких нанокомпозитів (наносендвічей) представляють великий інтерес для багатьох галузей виробництва: наноелектроніки, оптоелектроніки, медицини та ін.

У 1986 р. Й. Г. Беднорцем і К. А. Мюллером було відкрито явище високотемпературної надпровідності (ВТНП) у складних купратах. Спочатку воно було виявлено в з'єднаннях типу  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ , а потім і в інших купратах:  $\text{La}_x\text{Cu}_x\text{S}_x\text{O}_x$ ,  $\text{Y}_x\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ,  $\text{Tl}_x\text{Ba}_x\text{Ca}_x\text{Cu}_x\text{O}_x$  і ін. (Тут  $\delta$  означає невелике відхилення від стехіометричного складу). Після цього почалося інтенсивне дослідження природи їх унікальних властивостей і методів хімічного синтезу. В результаті за кілька років вдалося підняти критичну температуру  $T_c$  переходу в надпровідний стан до  $T_c > 100 \text{ K}$  (а при високому тиску - і до  $T_c > 160 \text{ K}$ ). Зокрема, були синтезовані купрати, які містять ртуть, виду  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-\delta}$  з рекордними значеннями  $T_c = 138 \text{ K}$ . Не можна сказати, що за двадцятирічну історію вивчення ВТНП вдалося вирішити всі проблеми з їх стабільністю в часі, технологічністю, нарешті, з самою фізикою цього явища, проте перспективи його використання у багатьох галузях - мікроелектроніці,

обчислювальній техніці, медицині, енергетиці – залишаються дуже обнадійливими. Найбільш пріоритетним завданням є розкриття механізмів ВТНП і створення на цій основі матеріалів з надпровідними властивостями при температурах, близьких до кімнатних.

В галузі матеріалознавства необхідно вирішити проблеми гарантованого отримання і тривалого збереження заданих властивостей цих керамічних матеріалів, поліпшення їх фізико-механічних характеристик і технологічності при обробці і застосуванні в готових виробах. Після рішення цих задач очікується широке практичне використання ВТНП в потужних енергетичних установках (машинних і магнітогідродинамічних генераторах електроенергії, трансформаторах, лініях електропередачі), в транспортних засобах на магнітних подушках, в магнітних системах термоядерних реакторів і прискорювачів елементарних частинок, медичних томографах, суперкомп'ютерах і т.п.

Зазвичай під «магнітними» мають на увазі речовини, які відчують мимовільне упорядкування атомних магнітних моментів того чи іншого виду за певних умов. Найбільш відомий клас таких магнітовпорядкованих речовин називається феромагнетиками. Магнітне впорядкування відбувається в межах певної області, званої доменом, що і визначає специфічні властивості таких матеріалів. Ясно, що зі зменшенням розмірів частинок  $R^*$  або елементів структури до характерних розмірів доменів  $R_d$  магнітні властивості речовини зміняться. Особливо сильні зміни виникають при  $R^* \leq R_d$ .

Ізольовані або об'єднані в кластери однодоменні утворення становлять великий інтерес як для фундаментальної науки, так і прикладної, зокрема, як середовища для високощільного запису і зберігання інформації. Подальше зменшення розмірів частинки призводить до втрати феромагнітних властивостей (зазвичай при  $R^* \leq 10...30$  нм в умовах кімнатної температури) і переходу її спочатку в суперпарамагнітний, а потім просто в парамагнітний стан.

Як характерний приклад наведемо дані про вплив розмірів зерна на властивості сучасних магнітом'яких матеріалів (рис. 2.20), з яких випливає, що перехід до наноструктурного стану різко зменшує напруженість поля, необхідну для перемагнічування. Це обіцяє великі перспективи і економію як у потужній енергетичній електротехніці (трансформатори, електродвигуни, генератори), так і в інформаційних

технологіях (магнітні головки для запису та зчитування інформації на магнітних носіях і т.п.). Наноструктуровані магнітожесткі матеріали застосовують для створення потужних магнітів, магнітних середовищ для запису та зберігання даних, мікро- та нанoeлектромеханічних систем.

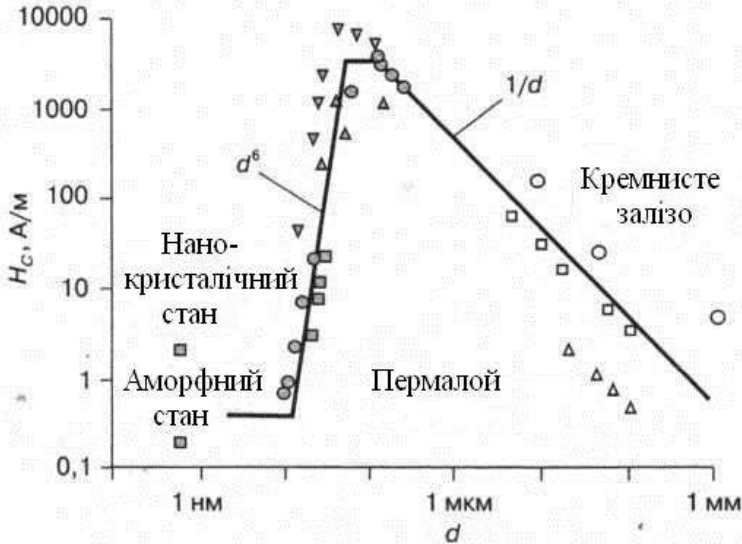


Рисунок 2.20 – Вплив структури і розмірів зерна  $d$  на коерцитивну силу  $H_c$

В принципі, будь-які матеріали змінюють свій питомий електричний опір  $\rho$  під дією магнітного поля  $B$  на ту чи іншу величину  $\delta\rho$ . Так, в металах під дією сили Лоренца траєкторії руху носіїв заряду - вільних електронів - викривляються, в результаті чого  $\rho$  зростає (виняток становлять феромагнетики, в яких воно падає з ростом поля). Ці зміни невеликі: у типових металів  $\delta\rho / \rho \approx 10^{-4}$  при  $B = 1$  Тл.

На початку 90-х рр. XX ст. в з'єднаннях типу  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$  зі структурою перовскіту (титанату кальцію  $\text{CaTiO}_3$ ) був відкритий ефект гігантського магнітоопору, тобто багаторазової зміни питомого опору під дією помірних магнітних полів. Найбільш сильно він проявляється в епітаксійних плівках і багатшарових структурах. Фізичні причини ефекту полягають у наступному. За відсутності магнітного поля спини носіїв в сусідніх шарах цих багатшарових структур зорієнтовані антипаралельно як у антиферомагнетиків. При

накладенні магнітного поля всі вони орієнтуються по полю і розсіювання носіїв на кордонах різко зменшується. У деяких манганітах (багатокомпонентні сполуки на основі оксиду марганцю) ефект досягає восьми порядків величини, у зв'язку з чим його стали називати колосальним.

Потенційні можливості таких матеріалів пов'язують зі створенням магнітних середовищ для надщільних носіїв інформації; високочутливих датчиків магнітного поля, температури, переміщень, інфрачервоного випромінювання. Однак для широкого практичного застосування необхідно значно знизити необхідні магнітні поля і підвищити робочу температуру, при яких цей ефект ще матиме достатню величину.

Широко відомі сплави з пам'яттю форми, тобто здатні відновлювати вихідну форму після пластичної деформації в результаті розвантаження або нагрівання. Основним мікроскопічним механізмом відновлення форми є мартенситне перетворення (при якому зміна взаємного розташування складових кристалу атомів відбувається шляхом їх впорядкованого переміщення, причому відносні зсуви сусідніх атомів малі в порівнянні з міжатомною відстанню). Знайдено досить багато дво- і багатокомпонентних сплавів, що володіють цією властивістю: Cu-Al-(Fe, Ni, Co, Mn), Au-Cd, Ag-Cd, Cu-Zn-Sn і ін. Але найбільш цікавий для практичних застосувань сплав титану і нікелю (Ti-Ni). Встановлено, що такий сплав, будучи наноструктурованим володіє більш високими експлуатаційними характеристиками, ніж звичайний полікристалічний. Сплави з пам'яттю форми знаходять застосування в конструкціях розгортаючихся антен космічних апаратів, в термочутливих силових елементах, заграбень, маніпуляторах, роз'ємних та нероз'ємних з'єднаннях, медицині, ортопедії та ін.

Для точної механіки і прецизійного приладобудування необхідні сплави з низьким коефіцієнтом температурного розширення. Традиційний матеріал для цих застосувань - інвар (сплави на основі заліза і нікелю), які мають коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha = (1...2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ K}$  (проти  $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  у звичайної вуглецевої сталі).

Група співробітників Мічиганського університету (США) створила інтерметалічний сплав ітербію, галію і германію (Yb-Ga-Ge), що демонструє нульовий коефіцієнт лінійного розширення в діапазоні

температур від 100 до 350 К. Така поведінка пояснюється перерозподілом електронної густини між різновалентними іонами ітербію при зміні температури. При підвищенні температури частина двовалентних іонів ітербію перетворюється в тривалентні, що займають менший об'єм. В результаті обсяг елементарної комірки при деякому співвідношенні галію і германію залишається незмінним.

Надтвердими зазвичай вважають матеріали, які володіють твердістю по Віккерсу  $H_V \geq 40$  ГПа. На додаток до високої твердості – здатності протистояти вдавненню або дряпанню їх іншими матеріалами, такі матеріали, як правило, володіють і іншими видатними характеристиками - високою міцністю на стиск і на зрушення, великими модулями пружності, високою теплопровідністю і температурою плавлення, хімічною інертністю і ін. Цей набір властивостей представляє велику цінність для багатьох додатків.

Згідно з іншим визначенням, надтвердими називають синтетичні матеріали, у яких твердість порівнянна з алмазом ( $H_V = 115$  ГПа). Відповідно, і синтез таких матеріалів проводять в умовах високих тисків і підвищених температур, як при одержанні штучних алмазів. Традиційно такі матеріали створюють на базі елементів, що утворюють короткі ковалентні зв'язки (бор, вуглець, азот) і забезпечують високі об'ємні модулі.

Протягом багатьох років одним з найбільш твердих з'єднань оставався нітрид бору кубічної алотропної модифікації (рис. 2.21). Не дивлячись на великі витрачені зусилля, синтезувати кубічний нітрид вуглецю з такою ж формою структури  $c\text{-C}_3\text{N}_4$ , який відповідно до теоретичних оцінок повинен мати  $K_0 = 496$  ГПа, що перевищує модуль алмазу (446 ГПа), і дуже високу твердість, так поки і не вдалося.

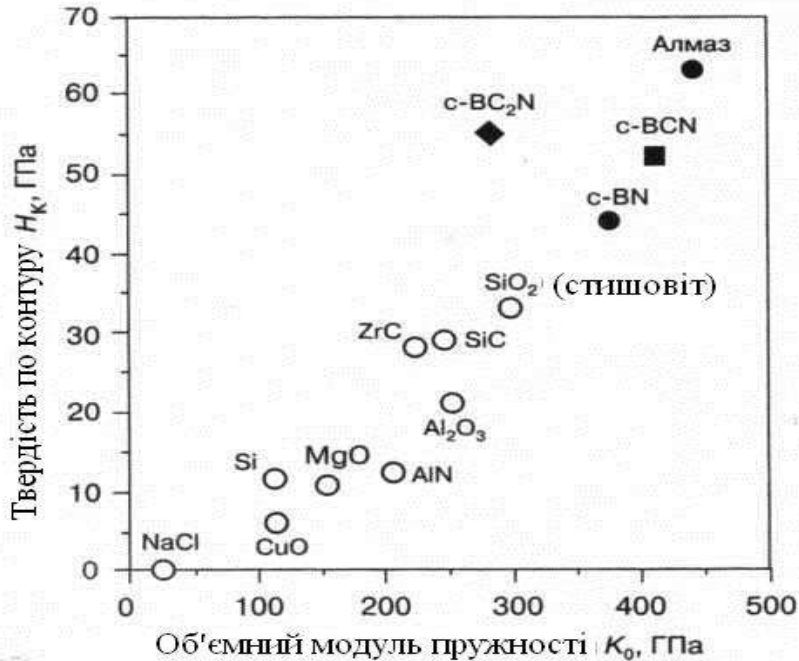


Рисунок 2.21 – Співвідношення між твердістю і модулем пружності для ряду матеріалів

Останнім часом з'явилися повідомлення про супертверді покриття на основі модифікованих фулеренів  $C_{60}$  і алмазоподібних вуглецевих плівок. Є навіть повідомлення про досягнення твердості в таких структурах, що перевищує таку у алмаза. Однак в цілому ідея створення синтетичного об'ємного матеріалу з твердістю вище, ніж у алмаза, зараз розглядається більш скептично, ніж 10...20 років тому, і дослідники зосередили увагу на поліпшенні властивостей різних нітридів. Зокрема, пропонуються потрібні алмазоподібні системи В-С-Н. Альтернативою с-BN можуть служити нітриди металів (вольфраму, осмію, молібдену, платини). Нітриди перехідних металів можуть мати більш високі об'ємні модулі, ніж самі ці метали, завдяки великим координаційним числам для спрямованих зв'язків.

В основному отримання надтвердих матеріалів можна здійснити трьома способами: гідростатичним пресуванням, імпульсним пресуванням і пресуванням з лазерним нагрівом вихідного матеріалу.

Для створення високого статичного тиску (до 30 ГПа) використовують осередки, що містять кілька пірамідальних ковадел (найчастіше 8) зі злегка притупленими вершинами, які симетрично розташовані щодо зразка. Температура в центрі може досягати 3000K і найлегше забезпечується лазерним розігрівом. Високий імпульсний тиск і температуру створюють в контейнерах, симетрично оточених вибуховою речовиною. Максимальний тиск досягає багатьох десятків ГПа, температура - 3500K, після чого відбувається швидке (зі швидкістю  $\sim 10^8$  K/c) охолодження і фіксація новоутворених фаз. Цими методами в останні роки отримані алмазоподібні потрійні системи B-C-N з твердістю та іншими механічними характеристиками, що перевищують аналогічні параметри кубічного нітриду бору (рис. 4.21).

Азот утворює дуже міцні ковалентні зв'язки, тому представляє інтерес синтез нітридів різних металів, наприклад, платини і паладію. Нечисленні наявні дані свідчать про те, що їх нітриди повинні мати об'ємні модулі вище, ніж чисті метали. Так, для нітриду платини об'ємний модуль  $K_0 = 372 \pm 5$  ГПа, що можна порівняти з модулем для c-BN і на 100 ГПа вище, ніж у платини. Вважається, що це зростання обумовлене утворенням строго спрямованих ковалентних зв'язків між атомами платини і азоту, що підтверджується появою у нового матеріала електричних властивостей напівпровідникового кристала.

Описане вище являє собою традиційний шлях збільшення макротвердості шляхом синтезу нових матеріалів з більш міцними атомарними зв'язками і поліпшеною мікроструктурою. Використання розмірних ефектів в наномасштабі надає альтернативні можливості без зміни складу матеріалу. Так, в умовах наноконтактної взаємодії, широко розповсюдженої як в наномасштабних пристроях (атомно-силових мікроскопах, нанопінцетах, наносенсорах, диспергаторах і ін.), Так і в природі (сухе тертя, мікрошорохуватість поверхонь, абразивний і ерозійний знос) твердість і міцність можуть впритул наблизитися до теоретично граничних значень. Це дозволяє створювати в наношкالی машини і прилади з унікальними функціональними характеристиками.

Розроблено технологію отримання надміцного текстильного волокна, що складається з великого числа нанотрубок, скріплених між собою полімерним наповнювачем. Передбачається, що воно буде використано у виробництві тканин для військового обмундирування,

куленепробивних жилетів, спортивного інвентарю і т.п. Розробляються тканини, які одночасно будуть мати властивості гігроскопічності і повітропроникності, вони будуть підтримувати комфортну температуру тіла і надавати лікувальну і бактерицидну дію. В одяг з таких тканин можуть бути вмонтовані тонкоплівкові датчики, які реєструють температуру тіла, пульс, частоту дихання, кров'яний тиск, вміст кисню в крові і т.п. Ця інформація може записуватися в пам'ять чіпа або передаватися на командний пункт по радіоканалу, що дозволить контролювати стан спортсмена, бійця, ліквідатора аварії і т. д. і своєчасно вживати відповідних заходів.

Створено лляні тканини, просочені наночастинками з заданими властивостями. Оболонка з наночастинок на кожному волокні робить тканину, яка не мнеться, і водовідштовхувальним ефектом. Та й саме лляне волокно володіє унікальними гігієнічними і медикаментозними властивостями завдяки наявності в ньому специфічних наноструктур, як з'ясувалося зовсім недавно.

Під інтелектуальними матеріалами увага матеріалам, що мають властивості цілих пристроїв і здібності оцінювати поточний стан (сенсорна функція), приймати рішення (обробляти інформацію, що надходить - процесорна функція) і змінювати свої характеристики (ефекторна функція). Матеріалів, які в повній мірі відповідають цим критеріям, поки не існує, але ряд функцій вже реалізовані на різних наноструктурах.

Всі інтелектуальні матеріали можна розділити на два класи. Ті, що належать до першого змінюють свої властивості (хімічні, механічні, електричні, магнітні) під дією зовнішніх факторів і навколишнього середовища. Наприклад, фотохромні скла змінюють колір, прозорість, інші характеристики під дією світла. Споріднені матеріали змінюють колір в результаті впливу тепла, механічної та електричної напруги.

Матеріали другого типу перетворюють енергію одного виду в інший і використовують фотовольтаїчний, термоелектричний, п'єзоелектричний, магнітострикційний, фотолюмінесцентний ефекти. Вони можуть застосовуватися при створенні сенсорів, перетворювачів, актуаторів, інтегрованих електромеханічних систем.

Зокрема, створені скла і полімери, що змінюють свою прозорість, забарвлення і інші характеристики під дією світла, тепла, механічних факторів, електричних полів і т.д. Розроблено сплави з

пам'яттю форми, вироби з яких здатні значно змінювати розміри і форму в результаті невеликої зміни температури.

Однією з найбільш перспективних стратегій в розробці інтелектуальних матеріалів є наближення їх за функціональними можливостями до тканин живих організмів. В якості структурних елементів можуть бути використані нановолокна, нанотрубки, фулерени, полімерні нанокомпозиції, багат шарові покриття з наношарів і т.п.

## **2.7. Фізико-механічні властивості наноматеріалів**

Перші спостереження щодо впливу розмірів зразка на його конструкційну міцність відносяться до початку XVI ст. і належать Леонардо да Вінчі. Він виявив, що при рівному перерізі та мотузка міцніше, яка коротше. Через півтора століття Е.Маріотт уточнив: короткі і довгі канати рівного перетину здатні витримати однаковий максимальний вантаж, але останні рвуться частіше. Іншими словами, він встановив зростання ймовірності руйнування в міру збільшення розмірів виробу.

В кінці тридцятих років минулого століття ймовірнісний підхід до опису міцності матеріалів був узагальнений шведським інженером В.Вейбуллом у відповідній статистичній теорії, що враховує зростання ймовірності появи «слабкої ланки» зі збільшенням обсягу зразка  $V$ . В теорії Вейбулла розмірні ефекти в міцності враховуються побічно, внаслідок входження в основні співвідношення величини  $V$ , і немає вказівок на фізичні причини спостережуваних розмірних ефектів (РЕ). Також відсутній опис взаємозв'язку розмірних параметрів теорії з лінійними розмірами елементів структури, які реально і визначають пластичність і міцність матеріалу. Зазвичай статистичні теорії міцності і пластичності в дусі Вейбулла використовують для обліку невеликого падіння міцності зі зростанням розмірів зразка в області макромасштабів. В мікро- і наномасштабі вони також застосовні, але їх внесок маскується набагато сильнішими теоріями.

Першу теорію міцності, що враховує наявність дефектів структури, зокрема мікротріщин, і роль концентрації напружень на

них, розробив Алан Гріффітс на початку XX ст. У ній критичне напруження руйнування  $\sigma_c$  обернено пропорційно напівдовжині  $l$  найбільшої тріщини, розташованої перпендикулярно до розтягуючих напружень.

У масштабах від 1 до 100 мкм істотний внесок в РЕ вносять і інші структурні характеристики матеріалу. Як масштабним фактором в цьому випадку можуть виступати (поряд із зовнішніми розмірами зразка) характерні розміри внутрішньої структури (середній розмір зерна в полікристалах або частинок окремих фаз в керамічних і композиційних матеріалах, осередків в дислокаційній структурі; товщина плівки або період надрешітки мультишарового покриття на поверхні підложки та ін.). Для опису РЕ в цій області широкого поширення набуло співвідношення Холла-Петч:  $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-n}$ , де  $d$  - характерний розмір зерна, а  $\sigma_0$ ,  $n$  і  $k$  - константи для даного матеріалу. У найпростіших теоріях  $n = 0,5$ , що якісно (а часто і кількісно) узгоджується з експериментом. Це співвідношення зазвичай добре апроксимує експериментальні дані в діапазоні  $100 \text{ нм} \leq d \leq 100 \text{ мкм}$  і може бути обґрунтовано простими міркуваннями, що впливають з дислокаційної теорії пластичності матеріалів. Однак в області  $10 \text{ нм} \leq d \leq 100 \text{ нм}$ , як правило, спостерігаються сильні відхилення від закону Холла-Петч, а при  $d \leq 10 \text{ нм}$  хід залежності  $\sigma_y(d)$  може помінятися радикально ще раз.

Природними обмежувачами зростання  $\sigma_y$ ,  $\sigma_b$ ,  $H$  та інших характеристик міцності є теоретичні межі міцності на розрив  $\sigma_{th}$  і на зрушення  $\tau_{th}$ , які багаторазово оцінювалися для ідеальної кристалічної решітки, як в класичному, так і в квантовому наближенні. У різних моделях величини  $\sigma_{th}$  і  $\tau_{th}$  складають від 0,06 до 0,15 від модуля Юнга  $E$  або модуля зсуву  $G$  даного матеріалу відповідно. Експеримент підтверджує прямий взаємозв'язок міцності і модуля пружності для широкого кола матеріалів. У той же час з цих даних випливає, що міцність реальних матеріалів далека від теоретичної (за винятком бездефектних одностінних вуглецевих нанотрубок і в меншій мірі - високодисперсної кераміки і аморфних сплавів).

Обговорюючи пластичні характеристики наноматеріалів, слід мати на увазі, що пластична деформація - кінетичний процес. Подібно до інших явищ перенесення в ньому повинні бути задіяні елементарні носії, які направлено переміщуються по матеріалу під дією рушійної сили. В якості останньої при деформації виступають механічні

напруги, а носіями можуть бути точкові дефекти, дислокації, їх ансамблі, двійники та інші структурні дефекти.

Загальна і до кінця не вирішена проблема теорії пластичної деформації полягає в тому, що в реальних умовах кілька елементарних механізмів перебігу, обумовлених зародженням і рухом різних носіїв деформації, можуть реалізовуватися одночасно (паралельно, послідовно або паралельнопослідовно). Ці механізми конкурують, активуючи або блокуючи один одного, так що сумарна швидкість деформації  $\dot{\epsilon}_\Sigma$  визначається миттєвої сумою вкладів кожного  $i$ -го процесу  $\dot{\epsilon}_i$ , тобто  $\dot{\epsilon}_\Sigma = \sum \dot{\epsilon}_i$ . По мірі зміни умов деформування (температури, діючих напруг і швидкостей їх застосування, електромагнітних і радіаційних полів, характерних розмірів навантаженої області та ін.) Співвідношення між  $\dot{\epsilon}_i$  змінюються, що позбавляє процес автомоделюваності, тобто можливості описувати його в рамках одного механізму. Ця особливість пластичної деформації робить даний вид перенесення набагато більш складним, ніж, скажімо, електропровідність або теплопровідність, в яких носіями є цілком певні (в даних умовах) об'єкти (наприклад, електрони, дірки, куперовські пари, фонони).

При сильному зменшенні розмірів одні носії деформації отримують переваги, інші блокуються або зовсім перестають зароджуватися, в результаті чого може відбутися повна зміна механізмів перебігу і їх лімітуючих стадій. Це і є предметом розгляду в описі розмірних ефектів в міцності і пластичності твердих тіл, а ще ширше - в створенні і освоєнні нових уявлень про шляхи створення перспективних матеріалів з унікальними властивостями. Незважаючи на те, що багато деталей атомних механізмів деформації не ясні, ряд принципово важливих моментів вже встановлено.

1. Дислокації в наноструктурних матеріалах не можуть грати такої великої ролі в механічній поведінці, як в крупнозернистих по ряду причин. Межі зерен з малим поперечним розміром  $d$  блокують роботу дислокаційних джерел, починаючи з  $d \leq 10 \dots 30$  нм.

2. У декілька більших зернах мале можливе число дислокацій не дозволяє утворювати значних скупчень, що забезпечують підвищення напружень поблизу головної дислокації, яка застопорилася на великій перешкоді, і подальший прорив скупчення через нього. Критична рівноважна відстань між однойменними дислокаціями в скупченні має той же порядок, що і критичний розмір джерел дислокацій  $l_c$ .

(наприклад, джерел Франка-Ріда, для яких справедливий вираз  $l_c \sim Gb/\tau$ , де  $G$  - модуль зсуву,  $b$  - вектор Бюргерса дислокації,  $\tau$  - здвигова напруга). При максимально можливих напруженнях  $\tau = 0,1G$  величина  $l_c = 10b$ , так що при  $d = 5...10$  нм в зерні не може перебувати більше 1 або 2 дислокацій.

3. Велика кількість товстих розпушених кордонів в нанокристалічних матеріалах полегшує дифузійні механізми пластичності, прослизання і поворот зерен відносно одне одного, в результаті чого вони стають конкурентоспроможними по відношенню до дислокаційних мод при  $d < 50...100$  нм.

4. Часткова релаксація і анігіляція межзеренних кордонів під навантаженням сприяє утворенню зерен, витягнутих в напрямку діючих напружень, що може внести свій вклад в деформацію.

5. Для крупнокристалічних ГЦК-металів характерно зниження ймовірності двійникування при зменшенні розмірів зерна і швидкості деформування, а також збільшенні енергії дефекту упаковки і температури. Це призводить до домінування ковзання при квазістатичному випробуванні. Однак в області  $d \leq 100$  нм знову починає спостерігатися деформація двійникуванням. Цей несподіваний ефект не знаходить поки вичерпного пояснення. Проте, його вже корисно використовують.

6. Межі зерен і потрійні стики грають велику, а найчастіше визначальну роль у формуванні властивостей нанокристалічних матеріалів. Вони можуть мати велику товщину, бути дуже розупорядкованими і неврівноваженими. Однак уявлення про їх високу специфічність і великих відмінностях від межзеренних кордонів в крупнозернистих матеріалах, які виникли близько 10 років тому, виявилися сильно перебільшеними.

Підводячи підсумки, відзначимо, що загальною тенденцією при зменшенні розмірів зерна в нанокристалічних матеріалах є зміна переважно дислокаційних механізмів пластичності на переважно недислокаційне, особливо яскраво вираженої в металах з ГЦК-решіткою. При цьому зростає роль точкових дефектів, поворотів і прослизання зерен, а в деяких випадках - і двійникування.

Важливим аспектом науки про наноматеріали є забезпечення стабільності їх структури і властивостей в часі. Очевидно, що велика частка атомів, що знаходяться в межах зерен і потрійних стиках, нерівноважний розподіл домішок і елементів в сплавах, існування

метастабільних фаз, велика внутрішня напруга і мікрокривлення, надмірна концентрація точкових дефектів сильно збільшують вільну енергію Гіббса. Нагрівання, деформування, радіаційні впливи та інші фізико-хімічні чинники ведуть до релаксації структури, рекристалізації, прискоренню дифузії, фазових переходів, твердотілим квазіхімічним реакціям і т. д. Це може викликати (хоча і не обов'язково) часткове або повне зникнення властивостей, обумовлених наноструктурним станом матеріалу. Подібні явища необхідно враховувати в конструкційних і функціональних матеріалах, виробках на їх основі, в каталізаторах, біомедичних субстанціях та ін. Тим більше це актуально при проектуванні і створенні нових НМ.

Перераховані вище релаксаційні явища можуть мати місце і в традиційних матеріалах, але в нанокристалічних вони мають свою специфіку і впливають на властивості набагато сильніше. Найбільш вивченим проявом тимчасової і термічної нестабільності НМ є рекристалізація і зростання зерен, які відбуваються тим швидше, чим вище температура. У разі дуже дрібних зерен ( $d \leq 10$  нм) помітне збільшення  $d$  може відбуватися за кілька діб навіть при кімнатній температурі. Тому часто для стабілізації нанокристалічних матеріалів (НКрМ) їх піддають відпалу або старінню.

Разом з ростом зерен може відбуватися впорядкування і зменшення товщини кордонів і мікровикривлень, що тягне за собою зміну фізико-механічних властивостей матеріалу. Оскільки класичне співвідношення Холла-Петч зазвичай втрачає силу в діапазоні  $d = 20 \dots 50$  нм, зростання зерен в цій області часто не супроводжується погіршенням механічних властивостей. Навпаки, є численні приклади, коли відпал істотно покращує міцнісні характеристики.

Відносно трохи даних існує про особливості фазових перетворень в НКрМ. Однак ясно, що велика питома поверхня невірноважних меж, наявність пересичених твердих розчинів, внутрішньої напруги та інших подібних факторів можуть сильно змінити умови існування фаз, положення ліній рівноваги на фазових діаграмах і в цілому стабільність і присутність в матеріалі тих чи фаз. Тому в процесі відпалу або старіння в НКрМ можуть відбуватися аномальні (з точки зору термодинаміки крупнозернистих матеріалів) зміни їх фазового складу. Зовнішні механічні напруги сприяють прискоренню релаксації і зростання зерен, що вимагає окремого

обліку, але ці процеси поки мало вивчені на нанорівні.

Ще менше інформації про стабільність НКрМ в умовах дії інших фізико-хімічних чинників (магнітних і радіаційних полів, зовнішнього середовища та ін.). З іншого боку, великий резервуар вільної енергії Гіббса, який асоційований з НКрМ, дає багато можливостей для проведення релаксаційних процесів нетрадиційними методами по траєкторіям, що не реалізуються в звичайних технологіях створення та обробки матеріалів. Зокрема, відомо, що низькоінтенсивні і малодозові радіаційні, магнітні, а також різні комбіновані впливи можуть селективно стимулювати такі твердотільні квазіхімічні реакції і канали релаксації структури, які не активуються термічною обробкою. Все це разом узятє відкриває принципово нові шляхи отримання матеріалів і їх станів за допомогою створення неврівноважної нанокристалічної структури з подальшим переведенням в більш стабільний стан немеханічними і нетепловими впливами.

## РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

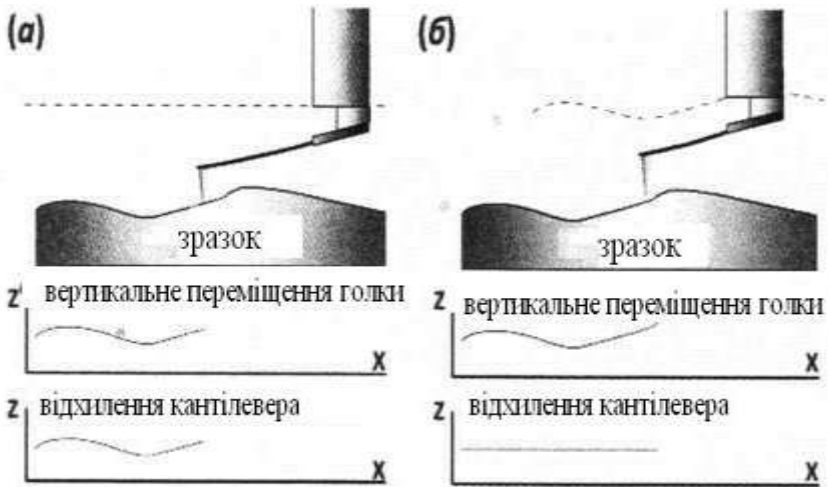
### 3.1. Скануюча зондова мікроскопія (СЗМ)

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) був винайдений у 1982 році Г. Біннігом і Г. Рорером, які працювали в Цюрихському відділенні фірми ЮМ. У 1986 році Г. Бінніг і Г. Рорер отримали Нобелівську премію за створення п'єзодвигуна, здатного переміщати зонд з кроком в частки ангстрема. З появою СТМ, а згодом атомно-силового мікроскопа і інших модифікацій скануючих зондових мікроскопів (СЗМ) стало можливим зробити важливий крок уперед у вивченні наносвіту. Сучасні методи зондової мікроскопії дозволяють обстежувати рельєф, склад і структуру поверхні з роздільною здатністю в частки ангстрема, «бачити» і переміщати поодинокі атоми і молекули. За останнє десятиліття застосування зондової мікроскопії дозволило значно розширити пізнання в різних областях фізики, хімії та біології.

Основою всіх типів скануючої зондової мікроскопії є взаємодія зонда з досліджуваною поверхнею. Відгук системи може бути обумовлений механічними, електричними або магнітними взаємодіями зонда з поверхнею зразка. Так, для скануючої тунельної мікроскопії відгуком системи є тунельний струм, що протікає між зондом і скануємою поверхнею, для атомно-силової мікроскопії - вандерваальсові сили відштовхування зонду від поверхні, в разі магнітно-силової мікроскопії зонд реагує на зміну магнітного поля над зразком, в мікроскопії ближнього поля оптичні властивості зразка детектуються через діафрагму, що знаходиться в ближній зоні джерела фотонів і т.д. У загальному випадку взаємодія зонда з скануємою поверхнею носить складний характер. Зазвичай для дослідження конкретного зразка вибирається якась одна робоча взаємодія. Природа цієї обраної взаємодії і визначає належність приладу до того чи іншого типу в рамках сімейства зондових мікроскопів.

Процес сканування здійснюється за допомогою системи п'єзодвигунів. Зазвичай проводиться лінійна (порядкова) розгортка прямокутної або квадратної ділянки поверхні за координатами  $x$  і  $y$ . Положення голки в кожній точці описується двома координатами  $x_i$ ,  $y_j$ ; тоді як вимірюваний сигнал корелює з положенням зонда над зразком з координатою  $z_k$ . Залежно від принципу вимірювання

сигналу розрізняють два способи дослідження поверхні методом СЗМ (рис. 3.1).



а – метод постійної висоти; б – метод постійної взаємодії

Рисунок 3.1 – Різновиди контактної атомно-силової мікроскопії

Метод постійної висоти полягає в вимірі величини робочої взаємодії в процесі сканування при постійній відстані між зондом і поверхнею зразка (координата  $z$ ). В результаті отримують залежність інтенсивності сигналу  $I/z = \text{const}$  ( $x, y$ ) від положення зонда над зразком (по координатам  $x$  і  $y$ ).

Метод постійної взаємодії полягає в вимірі координати зонда  $z$  над зразком в процесі сканування при постійній інтенсивності робочої взаємодії, яке фіксується через систему зворотного зв'язку. В результаті отримують залежність відстані між зондом і поверхнею зразка  $z/I = \text{const}$  ( $x, y$ ) при постійній інтенсивності сигналу від положення зонда над зразком (по координатам  $x$  і  $y$ ). Однак в цьому випадку отриманий масив даних не відображає реальної картини топографії поверхні. Метод постійної взаємодії зазвичай використовується для дослідження кореляції топографічного контрасту з іншими типами робочих взаємодій (такими, як, наприклад, орієнтація магнітних доменів, напруженість електростатичного поля над зразком і т.д.).

### 3.1.1. Скануюча тунельна мікроскопія

У скануючому тунельному мікроскопі п'єзодвигунів наближають атомногостру металеву голку до провідної поверхні зразка (рис. 3.2). Між голкою і поверхнею прикладається напруга від десятих часток до одиниць вольт. На відстані близько 1 нм між атомами голки і зразка починається перебіг тунельного струму. Тунельний струм має квантову природу, а його величина суттєво залежить від відстані між голкою і поверхнею зразка: так, при напрузі між голкою і зразком близько 1 В і зближенні зонда з поверхнею з 1,5 до 0,8 нм (приблизно в 2 рази) ток змінюється від одиниць пікоампер до десятків наноампер (в 10 тисяч разів).

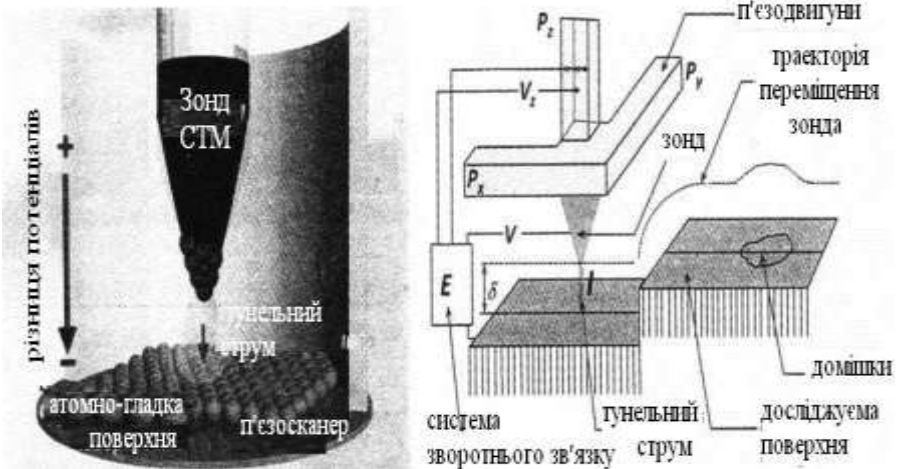
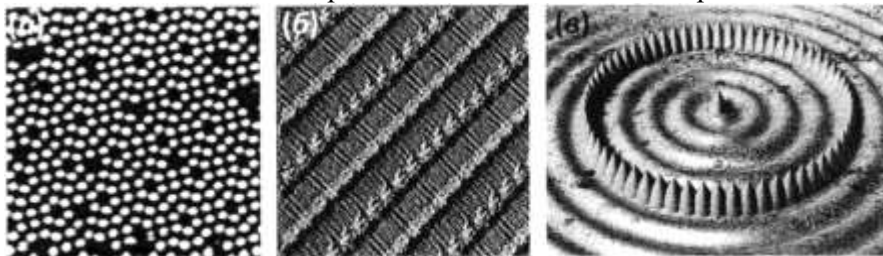


Рисунок 3.2 – Принципова схема роботи скануючого тунельного мікроскопа

Тунельний струм за допомогою підсилювача і аналого-цифрового перетворювача реєструється комп'ютером, який в свою чергу позиціонує зонд на висоті, що відповідає протіканню тунельного струму заданої величини. Робочі значення струму зазвичай вибираються в межах декількох наноампер для металевих і напівпровідникових зразків і близько 1 -100 пікоампер для органічних плівок (щоб уникнути руйнування структури зразка). Крок сканування стандартного скануючого тунельного мікроскопа може доходити до десятих часток ангстрема. Для усунення можливого контакту голки з

поверхнею зразка або її відходу з області протікання тунельного струму ( $\sim 10$  ангстрем) використовують систему зворотного зв'язку. Ця система постійно реєструє тунельний струм і корегує висоту зависання зонда відповідно до заданої величини тунельного струму в кожній точці сканування. При цьому зонд залишається на одному і тому ж відстані від поверхні, що дозволяє встановити розподіл електронної щільності над зразком, при цьому траєкторія зонда відображає рельєф поверхні зразка.

Метод СТМ широко використовується для вивчення тонких плівок, квантових точок, вуглецевих нанотрубок і т.д. За допомогою тунельного мікроскопа вдається переміщати окремі атоми і навіть вибудовувати складні квантові структури. Розвиток методу вакуумного СТМ дозволило визначити атомну структуру поверхонь монокристалів, плівок Ленгмюра-Блоджетта, самозбираючихся моношарів (рис. 3.3), а спін-поляризаційна тунельна мікроскопія дозволила відстежити напрямки магнітних моментів окремих атомів.



а – Omicron; монослою 1,3 дінонадекан-бензену; б – К. Kim, A. Matzger, Veeco; квантового коралу 48 атомів Fe на поверхні Si (111); в – IBM Almaden Research Center

Рисунок 3.3 – СТМ зображення поверхні Si(111), 7x7

### 3.1.2. Атомно-силова мікроскопія

Однією з найбільш поширених різновидів СЗМ є атомно-силова мікроскопія (АСМ). У 1985 році Г. Бінніг, оцінивши співвідношення між атомних сил відштовхування на поверхні твердого тіла і тиску з боку зонда, показав можливість неруйнівного контакту зонда з поверхнею, а в 1986 році Г. Біннігом, Х. Гербером і С. Квайтом був створений перший варіант атомно - силового мікроскопа. У цьому

приладі в якості зонда використовувалася гостра голка, закріплена на кінці плоскої пружини, а вертикальне переміщення пружини детектувалося за допомогою датчика тунельного струму, розміщеного над кантілевером (англ.-консоль). При цьому чутливість приладу визначалася чутливістю тунельного мікроскопа. Кантілевер виготовляли з тонкої платинової фольги, до якої приклеювали голку кристалічного сапфіру. В даний час голку виготовляють з алмазу, кремнію або нітриду кремнію, використовуючи покриття з TiN, W<sub>2</sub>C, Pt, Au, магнітних матеріалів Fe-Ni / Cr, Co / Cr, CoSm / Cr.

При підведенні зонда до зразка на відстані декількох ангстрем на голку діє ван-дер-ваальсова сила тяжіння, а при подальшому наближенні зонда до поверхні за рахунок перекриття електронних орбіталей атомів виникає сила відштовхування. Коли сила відразливості взаємодії перевищує силу тяжіння, консоль відхиляється в зворотню сторону до тих пір, поки тиск з боку зонда (визначається силою пружності пружини) не опиниться більше межі пружної деформації матеріалу зразка або голки.

Переміщаючись над поверхнею, консоль згинається, відстежуючи рельєф поверхні. Кут вигину консолі несе інформацію про рельєф досліджуваної поверхні. Для реєстрації відхилення кантілевера були запропоновані системи, засновані на використанні ємнісних датчиків, інтерферометрів, систем відхилення світлового променя, п'єзоелектричних датчиків, що встановлюються на консолі, і т.д. Сучасним способом реєстрації кута вигину консолі є застосування променя лазера, який відбивається від зворотного боку консолі і падає на фотодіодний секторний датчик, чутливий до зміщення плями лазерного променя (рис. 3.4). Система зворотного зв'язку відстежує зміну сигналу на фотодетектор і управляє п'єзоелектричним перетворювачем, підтримуючи таким чином висоту, на якій знаходиться голка, постійною. За інформацією, отриманою з фотодетектора, вибудовується масив даних, за яким відновлюється зображення поверхні досліджуваного зразка.

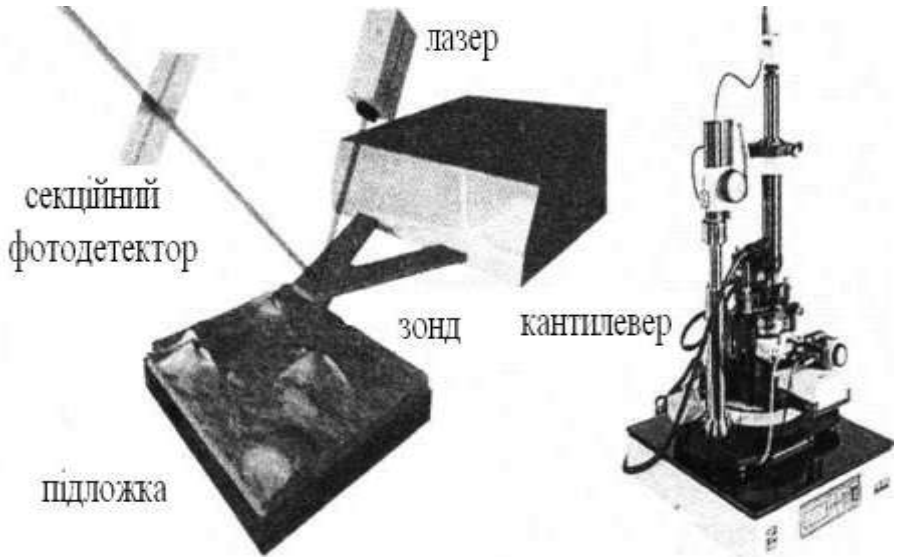


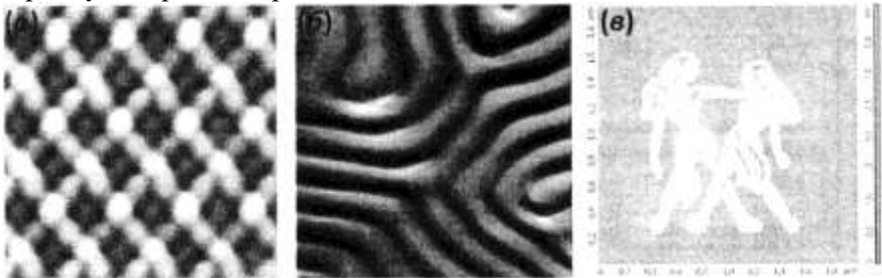
Рисунок 3.4 – Принципова схема та загальний вид атомно-силового мікроскопа

Крім безпосереднього дослідження топографії поверхні методом контактної атомно-силової мікроскопії, сьогодні АСМ дозволяє реєструвати сили тертя, магнітні, електростатичні і адгезійні сили, розподілу поверхневого потенціалу і електричної ємності і т.д.

До контактних мод відносять режими сканування, при яких електронні оболонки поверхневих атомів зразка і зонда перекриваються під час сканування, тобто атоми на вістрі зонда постійно знаходяться в потенціалі сил відштовхування. Традиційне використання контактної моди АСМ полягає в дослідженні топографії зразка. У той же час використання спеціальних контактних методик дозволяє реєструвати сили тертя і адгезійні сили.

Розробка методів напівконтактного (кантилевер, що коливається на деякій частоті в смузі резонансних коливань, входить в стан контакту тільки в нижній точці траєкторії коливання) або безконтактного (електронні оболонки поверхневих атомів зразка і зонда не входять в стан перекриття ні в одній точці траєкторії коливань) сканування дозволила значно знизити тиск з боку зонда в процесі вимірювання топографії, а отже, збільшити дозвіл СЗМ. У високому вакуумі використання атомно-гострих зондів дозволяє

домогтися атомного дозволу АСМ (рис. 3.5, *а*). Розширення можливостей СЗМ для дослідження потенційних полів над поверхнею, так само як і електронної або магнітної структури зразків, багато в чому виявилось можливим завдяки розробці багатопрохідних методів сканування, коли інформація про топографію поверхні, отримана при першому скануванні, використовується для вимірювання неадитивного силового вкладу в процесі подальших сканувань (рис. 3.5 *б*). Крім того, дослідження поверхні твердих тіл стало можливим проводити не тільки в високому вакуумі або в газовій фазі, але і в рідинах, що розширило можливості АСМ для дослідження кордону «тверде тіло-рідина».



*а* – Т. Eguchi та інш., Omicron; магнітних доменів у монокристалі  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; *б* – A. Wadas, R. Wiesendanger, Omicron; локально окисненої тонкої плівки титану; *в* – Смирнов В.А., ТИ ЮФУ, НТ-МДТ

### Рисунок 3.5 – АСМ зображення поверхні $\text{Ge}/\text{Si}(105)$

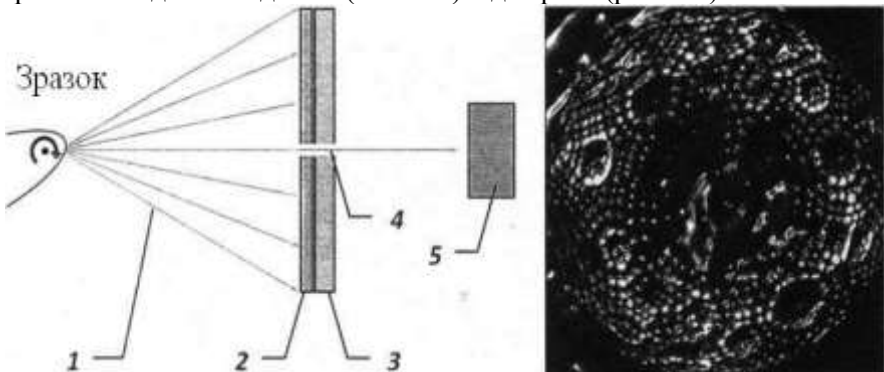
Ще однією модифікацією СЗМ з'явилася близькопільна оптична мікроскопія, заснована на взаємодії оптичного випромінювання з електронною структурою зразка. Як зонд в цьому методі використовують гостро заточене оптоволокну, яке в процесі сканування переміщається уздовж поверхні відповідно до топографії зразка. При цьому синхронно реєструються як топографія поверхні, так і її оптичні властивості: відображення і пропускання світла, люмінесценція, спектральні характеристики випромінювання, що дозволяє говорити про якісний склад поверхні. Дозвіл методу визначається не довжиною хвилі оптичного випромінювання, а радіусом кривизни вістря зонда, і може досягати 10 нм.

Слід зазначити, що висока роздільна здатність позиціонування зонда в СЗМ дала можливість застосування зондової мікроскопії для нанолітографії. При цьому вплив на поверхню може виражатися додатком зовнішнього тиску з боку зонда для створення поверхневих

напружень і дефектів (так званий метод нанокарбування), контрольованим переміщенням молекул по поверхні підкладки або електричним впливом, що дозволяє локально проводити електрохімічні процеси. Розрізняють моди векторної і растрової літографії: у векторному режимі виробляються двобитні впливи за деякою заданою траєкторією, а в растровій - вплив здійснюється за заданим образом з 16-розрядних дозволом.

### 3.2. Автоіонна мікроскопія (AIM)

Ще одним методом мікроскопії, що дозволяє досягти атомного дозволу, є метод автоіонної мікроскопії, розроблений в 1951 р. Е. Мюллером. Цей метод заснований на проектуванні поверхні зразка на флуоресцентний екран іонами зображуемого газу. Сучасною модифікацією цього методу є так званий атомний зонд, який представляє собою комбінацію автоіонного мікроскопа і мас-спектрометра з чутливістю на рівні одиничних іонів. У AIM зразок виготовляють у вигляді голки з радіусом кривизни 50 - 100 нм і кріплять на деякій відстані ( $\sim 50$  мм) від екрана (рис. 3.6).



- 1 – траєкторія іонів зображуемого газу; 2 – підсилювач яскравості на основі мікро каналних пластин; 3 – люмінофорний екран, на якому формується зображення;  
4 – зондовий отвір; 5 – детектор одиничних частинок і зображення острія вольфрамової голки, добуто методом автоіонної мікроскопії

Рисунок 3.6 – Принципова схема автоіонного мікроскопа  
Зразок підтримують при температурі 2-77 К на ізолюючій

підкладці, так що до нього може бути прикладений високий позитивний потенціал (3 - 30 кВ). В камеру мікроскопа напускають зображувальний газ (He чи Ne). При збільшенні потенціалу атоми зображувального газу поляризуються поблизу вістря і, втрачаючи кінетичну енергію, адсорбуються на поверхні. Далі відбувається автоіонізація газу, а позитивні іони набувають під дією поля радіальне (перпендикулярне до поверхні вістря) прискорення і летять у напрямку до люмінесцентного екрану, формуючи на ньому зображення поверхні зразка. Шкала наближення дорівнює відношенню радіуса екрану до радіусу кривизни вістря. Зображення може бути отримано і шляхом випаровування іонів з поверхні зразка. Екран має невеликий зондовий отвір, що веде в камеру мас-спектрометра, що дозволяє вивчати не тільки атомарну структуру зразка, але і локальний хімічний склад поверхні. Дозвіл автоіонного мікроскопа залежить від характеристик вістря, розміру області іонізації і поперечної складової швидкості іонів зображуємого газу. При охолодженні зразка до температури, близької до абсолютного нуля, можна досягти дозволу до 0,1 нм. За допомогою АІМ досліджують точкові дефекти, дислокації, дефекти упаковки, міжфазні кордони, пористу структуру зразків.

### 3.3. Методи електронної мікроскопії

Історія електронної мікроскопії, що стала на сьогоднішній день основним інструментом дослідження наноматеріалів, бере свій початок ще з 19 століття, коли У. Р. Гамільтоном були встановлені аналогії між проходженням світлових променів в оптично неоднорідних середовищах і траєкторіями часток в силових полях, а пізніше Луї де Бройлем була створена корпускулярно-хвильова теорія. Передумовою до винаходу електронних мікроскопів стала надзвичайно мала довжина хвилі де Бройля електронів, що дозволило на кілька порядків перевищити дозвіл і інформаційну межу, характерний для оптичних мікроскопів. Так, довжина хвилі електрона, прискореного в електромагнітних полях (10-300 кВ), становить 1-100 нм в порівнянні з довжиною хвилі видимого світла 400-700 нм. Фізичні основи електронно-променевих оптичних приладів були

закладені в 1926 р.Х. Бушем, що розробив першу електромагнітну лінзу і досліджував фокусуючі властивості вісесиметричних полів. У 1928 німецькими вченими М. Кнолл і Е. Руської було розпочато проект зі створення першого просвічуючого електронного мікроскопа, і через три роки було отримано перше зображення об'єкта, сформоване в електронному пучку. Через 10 років (1937 р.) М. фон Арденне був розроблений перший растровий електронний мікроскоп, що працює за принципом послідовного сканування зразка тонким електронним пучком. До середини 1960-х рр. електронні мікроскопи досягли високої технічної досконалості, що визначило їх широке застосування в наукових дослідженнях.

При взаємодії електронного пучка з речовиною виникає кілька видів випромінювань (рис. 3.7) – вторинні і відбиті електрони; електрони, що пройшли крізь об'єкт (якщо він тонкий); характеристичне рентгенівське і гальмівне випромінювання; світлове випромінювання і т. д. Кожен тип випромінювання визначається тим чи іншим типом взаємодії електрона з атомною решіткою.

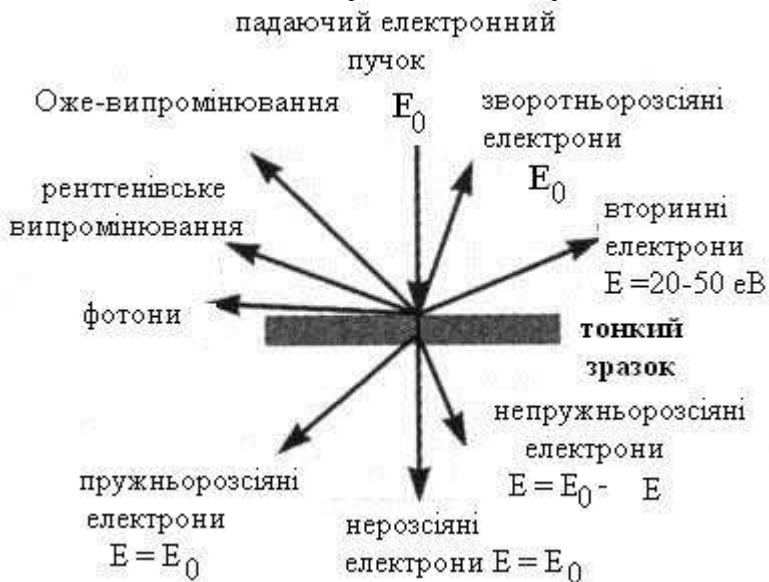


Рисунок 3.7 – Взаємодія електронного пучка з речовиною

Для малої товщини досліджуваних об'єктів ( $<100 \text{ нм}$ ), наприклад, в разі просвічення електронної мікроскопії, більшість

електронів проходять крізь зразок, не потрапляючи в максимуми електронної щільності, і відхиляючись лише на вкрай малі кути. Розрізняють пружне і непружне розсіювання. Однак, оскільки розсіювання ніколи не буває істинно пружним (електрон випромінює гальмівне випромінювання в поле ядра), то поділ на пружне і непружне розсіювання - досить умовно. При пружних зіткненнях змінюється напрямок руху електрона, тоді як його енергія залишається постійною. Залежно від природи розсіювання розрізняють розсіювання на ізольованому атомі і розсіювання на періодичному потенціалі кристалічної решітки. Для одиночного акту розсіювання відхилення траєкторії електрона на малі кути пов'язують з розсіюванням на електронній щільності, а на великі кути - на ядрах. Розсіювання на періодичному потенціалі решітки визначає можливість спостереження дифракції картин в просвічуючій електронній мікроскопії. Крім того, проникнення електромагнітної хвилі в кристалічну речовину викликає колективні коливання валентних електронів (утворення плазмона, 1-25 eV в залежності від розміру кристалітів) або атомних ядер (фононів,  $\sim 0,1$  eV), що, в принципі, дозволяє досліджувати кристалічну і електронну структуру матеріалів. Однак в даний час методики дослідження колективних взаємодій в речовині навіть в сучасних мікроскопах з корекцією сферичної аберації обмежуються лише можливістю детектування плазмонів частини спектра енергетичних втрат електронів.

Процеси непружного розсіювання визначаються взаємодією пучка з електронами досліджуваної речовини, включаючи "вибивання" електронів з валентної зони і зони провідності (повільні вторинні електрони,  $< 50$  eV) або з глибоких внутрішніх рівнів (швидкі вторинні електрони, до 200 keV), а також генерацію Оже - електронів і рентгенівського випромінювання. Будь-яке з цих явищ може бути використано для реєстрації відповідним типом датчика, що визначає одне з основних достоїнств електронної мікроскопії - високу інформативність методу, пов'язану з можливістю отримання зображень, використовуючи сигнали різних детекторів. Так, аналіз непружних процесів лежить в основі спектроскопії енергетичних втрат електронів (EELS, electron energy-loss spectroscopy), результати якої дозволяють визначати якісний і кількісний хімічний склад зразка.

Випускання рентгенівського випромінювання зразком при опроміненні електронним пучком поклато початок одному з найбільш

популярних методів растрової електронної мікроскопії - рентгеноспектрального мікроаналізу. Характеристичне рентгенівське випромінювання може бути зареєстровано енергодисперсійним датчиком (напівпровідниковим детектором) або проаналізовано за допомогою рентгенівського кристалічного спектрометра. У спектрометрі рентгенівські кванти певної енергії виділяються за допомогою набору кристалів з різними міжплощинними відстанями і детектуються пропорційним лічильником, що дозволяє збільшити чутливість методу і співвідношення "сигнал / шум" більш ніж на порядок. Застосування сучасних спектрометрів дає можливість безпосередньо будувати картини розподілу хімічного складу зразка, практично повністю перекриваючи весь діапазон хімічних елементів, з дозволом, що відповідає розміру емітуючої зони.

Основні складові елементи електронного мікроскопа включають джерело електронів, оптичну систему, апертурні діафрагми і детектори електронів або характеристичного випромінювання зразка на основі сцинціляційних лічильників або напівпровідникових детекторів. Як джерела електронів в ЕМ використовуються катоди з термоелектронної емісією на основі вольфраму і  $\text{LaB}_6$  або з польовою емісією (field emission gun). Катоди з польовою емісією перевершують термоелектронні джерела по інтенсивності ( $10^{10}$  порівняно з  $10^6 \text{ A / m}^2$ ), яскравості ( $10^{13}$  порівняно з  $10^{10} \text{ A/m}^2$  стеррад) і монохроматичності (0,3 порівняно з 1,5eV), але поступаються їм по загальній інтенсивності емісії та мають дещо меншу стабільність пучка.

Оптична система електронного мікроскопа представлена електромагнітними лінзами, основним недоліком яких є неоднорідність створюваного поля, що виявляється в малій числовій апертурі (близько 0,1 в порівнянні з 0,95 для хорошого оптичного об'єктива). Мала апертура призводить до виникнення сферичних аберацій і падіння максимального дозволу методу до  $\sim 50$  довжин хвиль електронів, в порівнянні з  $1,5 \lambda$  для сучасного оптичного мікроскопа. Однак навіть із такими слабкими лінзами електронна мікроскопія дозволяє отримати дозвіл до 0,1 нм і таким чином розрізняти окремі атоми в кристалах. Пошук ефективних методів корекції аберацій визначає подальший розвиток електронної мікроскопії. Сьогодні з'явилися перші електронні мікроскопи з  $\text{Cs}$ -коректорами на основі секторних електромагнітних лінз, що дозволило не тільки переступити межу дозволу в  $1 \text{ \AA}$ , а й

безпосередньо «побачити» легкі атоми, такі, як кисень, вуглець і навіть літій.

Термін «дозвіл» вперше був введений для випадку класичних об'єктів Релеєм в 1874 р. і спочатку зв'язувався зі здатністю чіткого поділу близько розташованих об'єктів (у разі ПЕМ з високою роздільною здатністю ними є дискретні сигнали, що відповідають атомам або атомним стовбцям). Наступний розгляд вкладів шуму і когерентності випромінювання зажадало уточнення цього визначення. Дозвіл може бути розглянуто в термінах значущих точок на зображенні - чим краще мікроскоп може зобразити в реальному просторі електронну хвилю, яка несе інформацію про структуру зразка, тим вище його дозвіл. Висока роздільна здатність не тільки дозволяє розділяти близькі об'єкти, але і виявляти більш слабкі сигнали, що дає можливість відображати легкі атоми в присутності важких. Поліпшення дозволу призводить до більш точним вимірам фізичних властивостей і визначає можливість пошуку нових ефектів. В останні три десятиліття вдосконалення методів електронної мікроскопії дозволило дослідникам просунути від загального розгляду великомасштабних дефектів (кордонів зерен, дислокацій) до детального вивчення елементарної комірки кристала. Причому сучасні прилади (з корекцією аберацій) дають можливість відображати як атоми осередку, так і неперіодичні дефекти на атомному рівні.

### 3.3.1. Можливості електронної мікроскопії

Дозвіл  $|d|$  вимагає наявності відповідної просторової частоти  $1/|d|$  в дифрактограмі зображення (в спектрі інтенсивностей або в енергетичному спектрі). Однак тільки лише присутності частоти  $1/|d|$  недостатньо для отримання відповідного дозволу. Для максимальної інформативності зображення і високого просторового дозволу мікроскоп повинен мати високу інформаційну межу, яка є функцією діапазону зміни фокусу, а також загальної енергії, яку переносять первинним пучком електронів. Хоча просторова когерентність не вносить вклад в інформаційну межу, вона обмежує якість будь-якого зображення. Важливим фактором є яскравість пучка, що дозволяє знизити час накопичення сигналу і, таким чином, уникнути

можливого дрейфу зразка в процесі зйомки. Максимальна яскравість досягається з використанням катодів з польовою емісією, що представляють собою тонку вольфрамову голку (рис. 3.8). Як перспектива розвитку польових емітерів розглядаються вуглецеві нанотрубки, атомно-гостре закінчення яких дозволяє досягати надвисокої яскравості пучка.

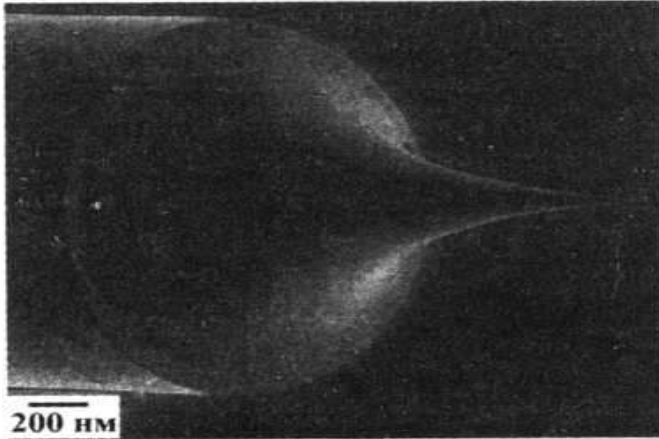


Рисунок 3.8 – Катод з польовою емісією (FEG)

Найбільш роздільна здатність (близько  $0,7 \text{ \AA}$ ) реалізується в сучасних просвічують мікроскопах (FEI Titan 80-300, рис. 3.9), що працюють в режимі скануючої просвічуючої мікроскопії (ПРЕМ). Магнітні лінзи фокусують електронний промінь до діаметра  $\sim 2 \text{ \AA}$ , а високоточні магнітні відхиляючі котушки розгортають електронний зонд по заданій площі на об'єкті. Висока роздільна здатність виявляється досяжною лише в разі високої монохроматичності і малої фокусної різниці електромагнітних лінз, що визначає сферичні аберації пучка. Для зменшення сферичних аберацій в сучасних мікроскопах використовують гекса- і октапольні електромагніти, що дозволяють вирівняти електронний пучок тонким підстроюванням лінз. Пройшовши через електронний пучок, частково розсіюючись на зразку, потрапляє на центральний і кільцевий детектори і формує світлопольове (в нерозсіяних електронах) і темнопольове (в розсіяних електронах) зображення. Зображення проектується на фотолюмінесцентному екрані або CCD-камері.

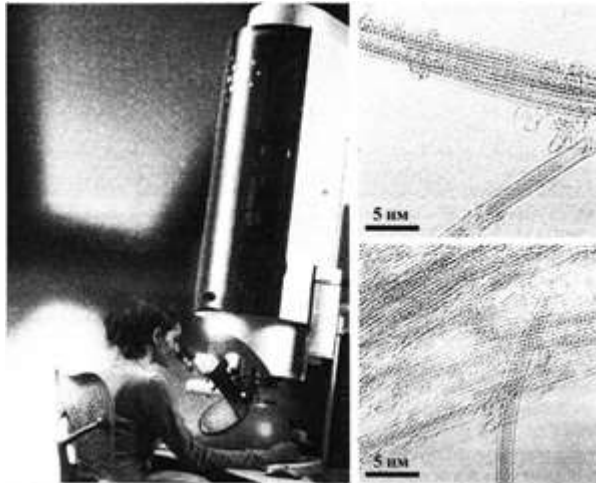


Рисунок 3.9 – Електронний мікроскоп FEI Titan 80-300 і зображення  
одностінних вуглеводних нанотрубок, наповнених Cuі. На  
незаповнених трубках видимі окремі атоми вуглецю

Принцип растрової електронної мікроскопії повністю аналогічний ПРЕМ з тією лише різницею, що в якості детектируемого сигналу замість пройшовших і розсіяних електронів використовуються відображені або вторинні електрони, а також вихідне електромагнітне випромінювання. За допомогою РЕМ можна досліджувати мікрорельєф, розподіл хімічного складу і електронної щільності, виробляти рентгеноспектральний аналіз і т.д. Дозвіл методу визначається діаметром емітуючої зони, який залежить як від характеристик первинного електронного пучка, так і від електронної структури дослідженого об'єкта. Висока дозволена здатність (від 6 Å при 5 кВ, JEOL JSM-7700F, рис. 3.10) реалізується при формуванні зображення з використанням вторинних електронів на провідячих зразках. Сьогодні фактично жодна робота в галузі наноматеріалів і нанотехнологій не обходиться без мікрофотографій, отриманих за допомогою просвічуючої або скануючої електронної мікроскопії.

Застосування електронної мікроскопії високого дозволу для дослідження нанооб'єктів стає основною темою наукових праць та монографій. Тільки в цій книзі третину всього ілюстративного матеріалу відводиться мікрофотографіям різних наноструктур. Як приклад далеко не граничних можливостей сучасної електронної

мікроскопії можна привести спостереження процесів формування нанокластерів важких елементів на атомно-гладких підкладках (рис. 3.10, 3.11) або дослідження структури окремого кластера золота за допомогою ПРЕМ з корекцією сферичних аберацій ( $C_s$ -корекцією).

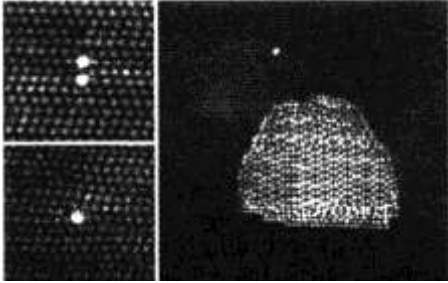


Рисунок 3.10 – Процес формування кластера ербію на силіциді ікосаедричному нанокластері золота

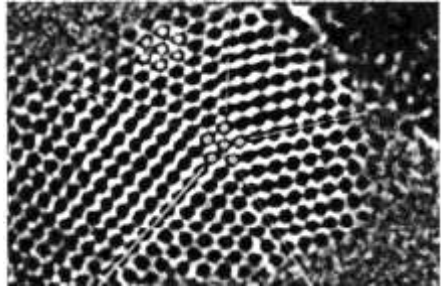


Рисунок 3.11 – Площі двійникування у кремнії

### 3.4. Спектроскопічні методи

Спектроскопічні методи дозволяють досліджувати енергетичну будову атомів, молекул або утворених ними макроскопічних систем, а також квантові переходи між енергетичними рівнями, що дає важливу інформацію про будову і властивості речовини. Основною перевагою спектроскопії є відсутність руйнівних впливів на зразок в процесі вимірювання, а часто і відсутність необхідності пробопідготовки. Класифікацію спектроскопічних методів проводять за діапазонами довжин електромагнітних хвиль (або частот) використаного випромінювання. Таким чином, виділяють наступні види спектроскопії:

- Радіоспектроскопія;
- ІЧ і КР-спектроскопія;
- Спектроскопія видимого випромінювання;
- УФ- та фотоелектронна спектроскопія;
- Рентгівська спектроскопія;
- Спектроскопія гамма-випромінювання.

Радіоспектроскопічними методи дослідження будови речовини і протікаючих в ньому процесів засновані на резонансному поглинанні радіохвиль (електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі  $> 500$  мкм (частотою  $< 10^{13}$  Гц)). Радіоспектроскопія відрізняється від оптичної, ІК і мессбауерівської  $\gamma$ -спектроскопії малими енергіями поглинаючихся квантів, що дозволяє вивчати тонкі взаємодії в речовині, що викликають малі розщеплення енергетичних рівнів. Крім того, простота одночасного збудження системи радіохвилями різних частот дозволяє змінювати відносну заселеність енергетичних рівнів і досліджувати заборонені переходи. У радіоспектроскопії виділяють кілька напрямків. Мікрохвильова спектроскопія досліджує переходи між коливальними рівнями, зумовленими інверсними або обертовими рухами в молекулах з постійним дипольним моментом або тонкою структурою, пов'язаною з взаємодією квадрупольних моментів ядер з неоднорідними молекулярними електричними полями. Так як в рідинах і твердих тілах вільне обертання молекул важке, об'єктом дослідження мікрохвильової спектроскопії найчастіше є газоподібні речовини і кластери в газовій фазі (див. розд. 1). Резонансне поглинання зазвичай спостерігається в діапазоні частот  $10^{10}$ - $10^{11}$  Гц. Вимірювання частот обертальних спектрів молекул дозволяє з великим ступенем точності визначити конфігурацію молекул, довжини зв'язків і кути між ними. Використання методу мікрохвильової спектроскопії в області наноматеріалів визначається завданнями дослідження структури лігандних оболонок нанокластерів і «core-shell» наноструктур.

## РОЗДІЛ 4. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

Настання епохи нанотехнології як загального і системного підходу до вирішення найважчих технічних завдань у величезній мірі був стимульований безпрецедентними темпами розвитку мікроелектроніки. Вона і залишається однією з найважливіших із найбільших сфер додатка нанопарадигмів. Тому більшість досягнень в нанонауці в першу чергу оцінюються з точки зору перспективності їх використання в комп'ютерній техніці, засобах зв'язку, електроніки промислового і побутового призначення.

Наноелектроніка безумовно пріоритетна область нанонауки і нанотехнології, оскільки перед нею стоять найбільш амбітні, складні, багатофакторні та багатокомпонентні завдання, які можуть бути вирішені тільки комплексно шляхом об'єднання зусиль фізиків, хіміків, біологів, матеріалознавців, інженерів-електронників, системотехників, програмістів.

В електроніці прийнято виділяти три основні різновиди: вакуумну, твердотільну і квантову (лазерну). Головним предметом цієї глави буде напівпровідникова твердотільна електроніка, хоча час від часу ми будемо звертатися і до двох інших класів.

### 4.1. Закон Мура та основні функції наноелектроніки

Після винаходу в 1959 р. планарної технології створення на поверхні дуже чистого монокристалічного кремнію інтегральних схем і її промислового освоєння в наступні роки темпи зі значенням елементної бази твердотільної електроніки були виключно високими: динаміка поліпшення всіх істотних параметрів великих інтегральних схем (ВІС) описується експонентним законом. Так, кількість елементів в мікропроцесорах і блоках динамічної пам'яті протягом майже півстоліття удвоюється приблизно кожні півтора року. Таку динаміку понад 40 років тому передбачив Г. Мур – один із засновників компанії «Intel». До сих пір розвиток мікроелектроніки дотримується цього прогнозу. Відповідно до нього відбувається неухильне зменшення характерних розмірів окремих елементів  $R^*$ ,

збільшення швидкодії, зниження енергоспоживання і вартості.

Експоненціальне зростання числа елементів, з яких складається мікросхема (в першу чергу - транзисторів), протягом декількох десятиків років привів до того, що сумарно у 2005 році було вироблено близько  $10^{19}$  транзисторів (приблизно по 1 млрд штук на кожного жителя Землі), що на 3 порядки перевищує число зерен пшениці, які виробляються в світі щорічно. При цьому за кожне з цих зерен зараз можна купити 1000 транзисторів. А потужність, що розсіюється на транзистори за одне перемикання, зменшилася за останні 40 років більш, ніж в  $10^5$  разів.

Дуже коротко історію цього видатного досягнення людської думки можна представити таким чином (рис. 4.1). У 1947 р. був винайдений перший напівпровідниковий (біполярний) транзистор (Дж.Бардін, У.Браттейн, У.Шоклі, Нобелівська премія 1956 р.). У 1959р. була запропонована концепція створення інтегральних схем (Дж.Кілбі, Нобелівська премія 2000р.) На початку 1960-х рр. на поверхні монокристалічного кремнію були сформовані перші прилади типу метал-оксид-напівпровідникові (МОН) польові транзистори. У цих структурах роль діелектричного шару між плівкою металу і масивною напівпровідниковою підкладкою грає оксид кремнію, який одержують контрольованим окисленням полірованих поверхонь кремнію. У вітчизняній термінології іноді вживають також термін метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) структура, оскільки в якості діелектрика може бути використаний не тільки оксид кремнію, а й інші матеріали: оксид алюмінію, нітрид кремнію і т. ін.

В кінці 1960-х рр. була розроблена технологія вироблення *p*-МОН-транзисторів і дещо пізніше – *n*-МОН-транзисторів. У цих технологіях були застосовані, відповідно, дірковий (*p*) і електронний (*n*) тип провідності в каналі. Після їх об'єднання утворився прилад, званий компліментарним МОН-транзистором (КМОН), який до цього часу є основним в схемотехніці. У порівнянні з двома попередніми варіантами він має ту перевагу, що майже не споживає енергію в режимі очікування (за винятком дуже маленького струму витоку).

На початку 80-х років були створені перші оптоелектронні прилади на квантових ямах (плівках нанометрової товщини), які знайшли широке застосування в інформаційних технологіях і комп'ютерній техніці.

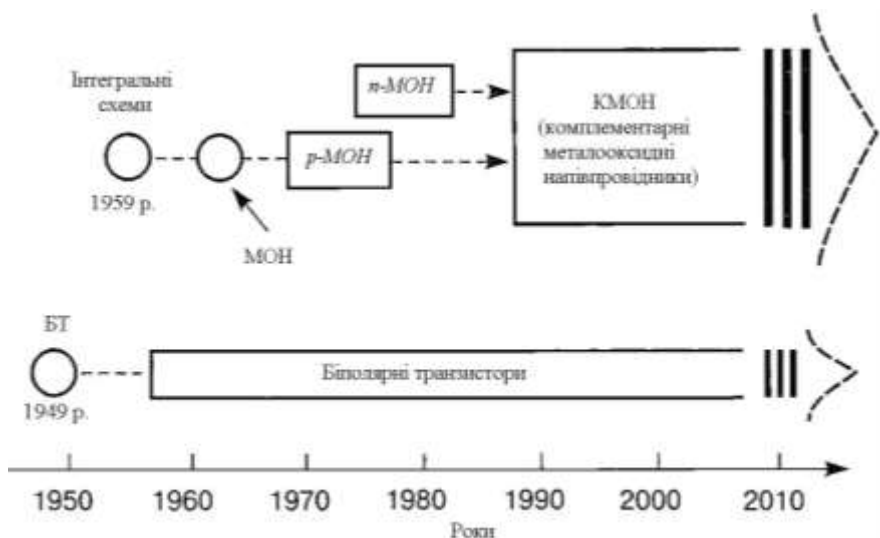
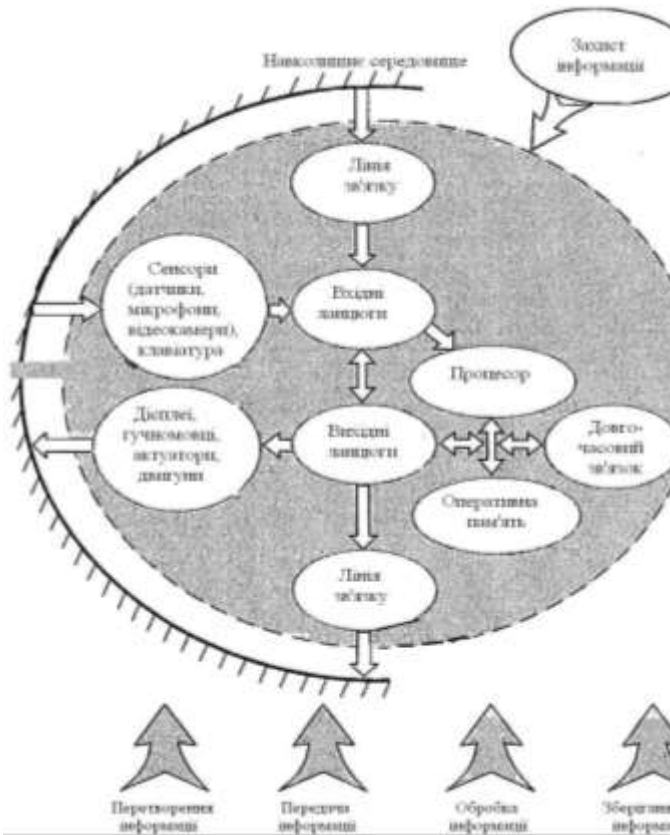


Рисунок 4.1 – Основні етапи і хронологія розвитку твердотільної електроніки. Кружками визначений час винаходу, прямокутниками – час промислового освоєння та виготовлення

Таким чином, протягом майже півстоліття електроніка стрімко розвивалася під гаслом: компактніше, швидше, краще, дешевше (маються на увазі характерні розміри окремих елементів, швидкодія, співвідношення ціна/якість). Для того, щоб підтримувати ці безпрецедентні в історії цивілізації темпи зростання ключових параметрів продукції, що випускається і в подальшому, необхідно до 2015 р. зменшити науково-технічний шаг при виробництві БІС до ~10 нм (проти ~ 32 нм, досягнутих в 2010 р.). Деякого прогресу можна очікувати від вдосконалення існуючих підходів. Однак, на загальну думку фахівців, наявні в промисловості «кремнієві» технології не зможуть забезпечити такий ривок, оскільки в значній мірі вони вже вичерпали свої можливості еволюційного вдосконалення, і поліпшення параметрів починає відставати від закону Мура. Освоєння 10-нанометрового діапазону зажадає створення принципово нових фізичних основ і технологій виробництва елементної бази, які в загальних рисах проглядаються вже зараз. Інтервал від 1 до 10 нм - поки поле діяльності для фундаментальних досліджень, хоча лабораторні зразки деяких пристроїв вже створені і випробувані.

Огляди по наноелектроніці можна знайти в численних виданнях монографічного обсягу.

Хоча нано- (мікро) електроніка не є абсолютним синонімом комп'ютерно-інформаційної техніки (перше поняття дещо ширше другого), з невеликими застереженнями можна погодитися з майже повною еквівалентністю цих понять в даний час. Таке рішення дає підставу схематично представити основні функції та відповідні пристрої сучасної мікроелектроніки через призму потреб комп'ютерної техніки так, як це зображено на рисуюнок 4.2. Слідуючи йому, виділимо 5 основних функцій інформаційних систем і коротко опишемо їх.



Рисуюнок 4.2 – Основні функції та вузли комп'ютерно-орієнтованої електроніки

**Обробка інформації.** Одне з центральних завдань будь-якого комп'ютера або інформаційної системи - процесінг, тобто швидка обробка інформації, що надходить і видача рішень і керуючих команд. Часто її життєво необхідно (чи, щонайменше, вкрай бажано) проводити в режимі онлайн (управління літальними і космічними апаратами, атомними електростанціями, складними енергетичними і технологічними установками, системами озброєння і т. ін.). Для цього в будь-якому комп'ютері є мікропроцесор (або група пов'язаних мікропроцесорів) і засоби оперативної пам'яті, з якими процесор під час роботи періодично обмінюється інформацією. В даний час це найбільш складні і дорогі вузли інформаційних систем (комп'ютерів), значною мірою визначають їх можливості.

**Зберігання інформації.** Мається на увазі довгострокове енергонезалежне збереження великих обсягів інформації, до якого час від часу може звертатися інформаційна система. Відповідні пристрої не зобов'язані бути такими ж швидкодіючими, як блоки оперативної пам'яті, але вони повинні мати велику ємність і надійність для безумовного збереження інформації протягом, принаймні, кількох років без енергоспоживання і відновлення перезапису. Разом з тим вони повинні дозволяти записувати нову інформацію і видаляти непотрібну.

**Передача інформації.** Вже зараз більшість комп'ютерів, телефонів, телевізорів, технологічної електроніки працює в мережах у взаємодії з іншими пристроями, тобто вони повинні бути з'єднані одне з одним лініями зв'язку. Існують і внутрішні зв'язки всередині комп'ютера, локального інформаційного або технологічного модуля, кожної окремої мікросхеми. Очевидно, в майбутньому ступінь інтегрованості на всіх рівнях ієрархії електронних систем (в мікросхемі, комп'ютері, локальних і глобальних мережах) буде тільки наростати і визначати функціональність, надійність, собівартість процесу та інші важливі характеристики. В принципі, можливі як гальванічний зв'язок за допомогою провідників, так і безконтактний за допомогою електромагнітних хвиль НВЧ або оптичного діапазону.

**Перетворення інформації.** Припускає отримання інформації із зовнішнього середовища і трансформацію в електричний сигнал (інші види перетворень обговоримо пізніше). Фізично це здійснюється різними сенсорами, датчиками, мікрофонами, відеокамерами та ін. Друга сторона цієї функції - зворотне перетворення закодованої

інформації в звуковій і зоровій образи, команди, виконавчі дії (механічне переміщення, силове, тепловий або оптичний вплив, технологічна обробка і т. ін.). Тут порушується однорідність системи і приходить до переходу від одних фізичних процесів (механічних, акустичних, оптичних, теплових, хімічних і т.д.) до інших - електричних і навпаки - перетворювачів електричних сигналів в дії і образи за допомогою актуаторів, двигунів, інструментів, дисплеїв, індикаторів, гучномовців та ін. Найчастіше в англомовній літературі для стислості всі пристрої, що перетворюють інформацію про навколишнє середовище в електричний сигнал, називають «сенсорами», а що виконують зворотне перетворення - «актуаторами». Іноді так чинитимемо і ми, розширено трактуючи ці терміни. Оскільки практично всі сучасні обчислювальні машини працюють з дискретною (оцифрованою) інформацією, а сенсори і актуатори - з аналоговою, для їх взаємодії необхідною метрикою аналого-цифрові і цифро-аналогові перетворювачі, котрі можна інтегрувати в одному корпусі з відповідним приладом або змонтувати на єдиній платі збору і первинної обробки даних.

**Захист інформації.** Нарешті, остання (але не менш важлива в відповідальних випадках) функція - захист інформації від несанкціонованого доступу, використання, викривлення, стирання і т. п. Вона повинна здійснюватися як на фізичному рівні, так і на програмному, і організаційно-правовому.

Зауважимо, що при такому широкому тлумаченні функцій нано- і мікроелектроніки практично всі важливі сфери її застосування і відповідні пристрої виявляються втягнутими в розгляд. Стан проблеми та перспективи розвитку в кожному з цих розділів і функцій електроніки доцільно обговорити окремо, оскільки перед ними стоять трохи розрізнені завдання. Однак є і загальні вимоги: підвищення функціональності і інтелектуальності виробів, технологічності виробництва, надійності, пропускну здатності, місткості пам'яті при одночасному зниженні матеріаломісткості, енергоспоживання, собівартості, складності користування.

З точки зору новизни і радикальності підходів (а послідовно, і необхідних для реалізації матеріально-економічних ресурсів і витрат часу) можна позначити три основних парадигми:

- розвиток наноелектроніки шляхом еволюційної досконалості існуючих «кремнієвих» планарних технологій (виготовлення плоских,

поверхневих напівпровідникових пристроїв і мікросхем, включаючи технологію літографії);

- більш глибоке модифікування планарної технології та розповсюдження старіння її на інші матеріали і ситуації;

- створення принципово нової електроніки наступних поколінь на основі «некремнієвих» пристроїв і фізичних принципів.

Ці революційні ідеї припускають використання квантових надпровідних компонентів, нанотрубок, фулеренів, графена і їх похідних, оптоелектроніки, біоелектроніки, квантового розподіленого комп'ютингу, одноелектроніки (пристроїв, що працюють безпосередньо управлінням одиничними електронами), спітроніки (пристроїв, що працюють на основі маніпулювання спіном електрона) і ін.

У англomовній літературі ці три напрямки для стислості іноді називають: «в майбутнє разом з кремнієм», «поруч з кремнієм» і «без кремнію». В даний час можливості кремнієвих технологій до кінця ще не вичерпані (рис. 4.3), і при наявності великих виробничих потужностей, налагодженого виробництва, фахівців, інфраструктури, «розігрітих» ринків збуту цей напрям ще довго буде займати на ринку домінуючі позиції. Однак серйозні принципові обмеження, наявні на цьому шляху, змушують думати і над альтернативами. Більш ближчим і прогнозованим експертам представляється напрямок «поруч з кремнієм». Однак, скоріше всього - це паліатив, і революційні перетворення інформаційної техніки нас чекають за межами «кремнієвої» ідеології.

У кожному напрямку послідовності ми і обговоримо побіжно роль нанотехнологій в очікуваному прогресі електроніки.

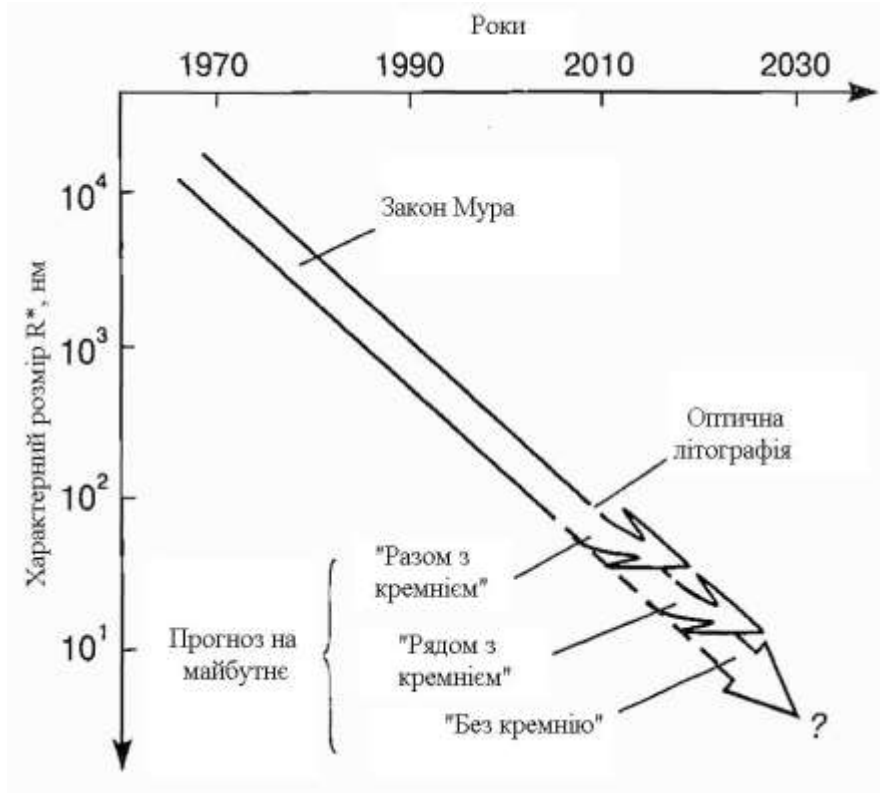


Рисунок 4.3 – Три можливих сценарії розвитку мікро- та наноелектроніки в ближньому та віддаленому майбутньому

На кожному напрямку розвитку наноелектроніки існує кілька груп пропозицій різного ступеня новизни і труднощі здійснення. В першу чергу доцільно уявити собі які фундаментальні межі мініатюризації і чим вони обумовлені. Можна виділити три групи принципових причин, що накладають обмеження на подальше зменшення розмірів елементів в БІС (рис. 4.4): термодинамічні; електродинамічні; квантово-механічні.

*Термодинамічні обмеження* обумовлені кінцевою температурою об'єктів, вимогами теплообміну, нагріванням внаслідок протікання струму (джоулевым виділенням тепла і умовами тепловідводу), дією першого і другого початків термодинаміки (зокрема, прагненням до зростання ентропії і втрати інформації в системі), особливостями

оборотних і необоротних процесів в наноб'єктах та ін.

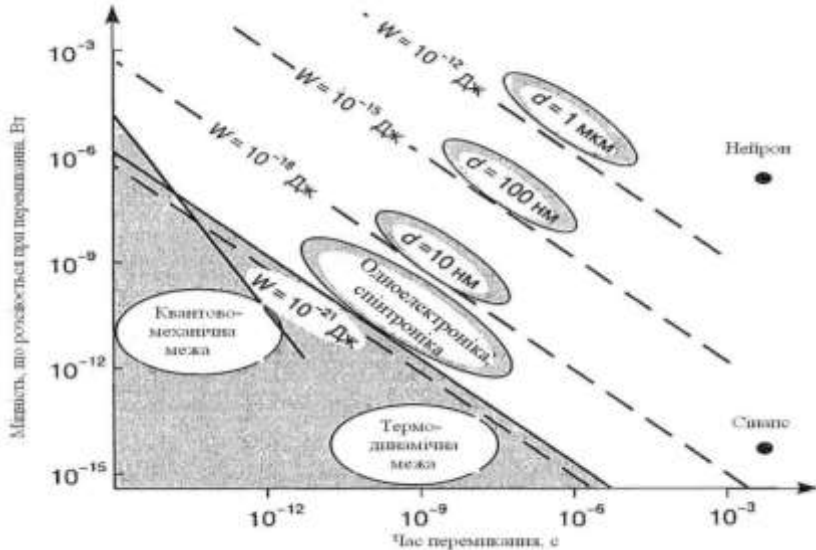


Рисунок 4.4 – Фундаментальні обмеження мініатюризації електроніки:  $d$  – характерний розмір елемента;  $W$  – енергія, що розсіюється при одному перемиканні (для порівняння показані характеристики нейрона та синапса людини)

*Електродинамічні обмеження* викликані інерційністю ємкостей і індуктивностей в схемі, що перешкоджає швидкій зміні напруг і струмів при переході від одного стану до іншого (наприклад, при роботі логічних ключів в процесорі або осередків динамічної пам'яті). Кінцева швидкість поширення електромагнітних хвиль, руху носіїв заряду, перемагнічування феромагнетиків або переполаризації діелектриків накладають додавальні обмеження на швидкодію.

*Квантово-механічні обмеження* проявляються при зменшенні характерних розмірів об'єкта  $R^*$  до атомарних масштабів. При цьому починає ставати помітною атомна та електронна дискретність в явищах переносу, взаємодії частинок і т. п. Наближення  $R^*$  до довжини хвилі де Бройля для електронів призводить до якісної зміни і дискретизації електронних спектрів, що тягне за собою зміни електричних, магнітних і оптичних властивостей речовин. Зниження маси, а отже, імпульсу  $p$  і енергії  $E$  наночастинки, призводить до зростання невизначеності її положення згідно за принципом

невизначеності Гейзенберга:  $\delta \cdot \delta x \geq \hbar/2$  і  $\delta E \cdot \delta t \geq \hbar/2$  (де  $\delta x$  - невизначеність положення частинки уздовж координати  $x$ ,  $\delta t$  - тривалість існування стану з неоприділення енергії  $\delta E$ ;  $\hbar$  - постійна Планка).

Отже, як вже ми говорили, всі стратегії вдосконалення і розвитку наноелектроніки можна розбити на три групи підходів і умовно позначити їх: «в майбутнє разом з кремнієм», «поруч з кремнієм» і «без кремнію». Нижче коротко розглянуті основні ідеї та шляхи реалізації цих стратегій.

#### 4.2. Удосконалення традиційної «кремнієвої» електроніки

З рисунок 4.4 видно, що до принципових меж вдосконалення електроніки, покладених Природою, ще дуже далеко. Реально зараз необхідно боротися з різними практичними труднощами і проблемами, які можна об'єднати в кілька груп:

- створення і вибір ефективних матеріалів, технологій їх виробництва, обробки і застосування;
- розробка нових принципів дії окремих компонентів і технологій їх приготування в промислових масштабах;
- оптимізація електричних схем на рівні схемотехніки;
- вдосконалення системної архітектури складних пристроїв або комплексів.

Розглянемо їх трохи докладніше в перерахованій послідовності.

Основні процеси, що використовуються у виробництві наноелектроніки на базі кремнію, можуть бути об'єднані в три класи: модифікуючі, видаляючі і додаючі новий матеріал (рис. 4.5). Кожен з них в свою чергу розбивається на кілька груп. За рідкісним винятком майже всі перераховані на рисунок 4.5 технології вже при зміні в промислових масштабах, але при переході на новий масштабний рівень (менше 32 нм) зажадають серйозного здійснення удосконалення.

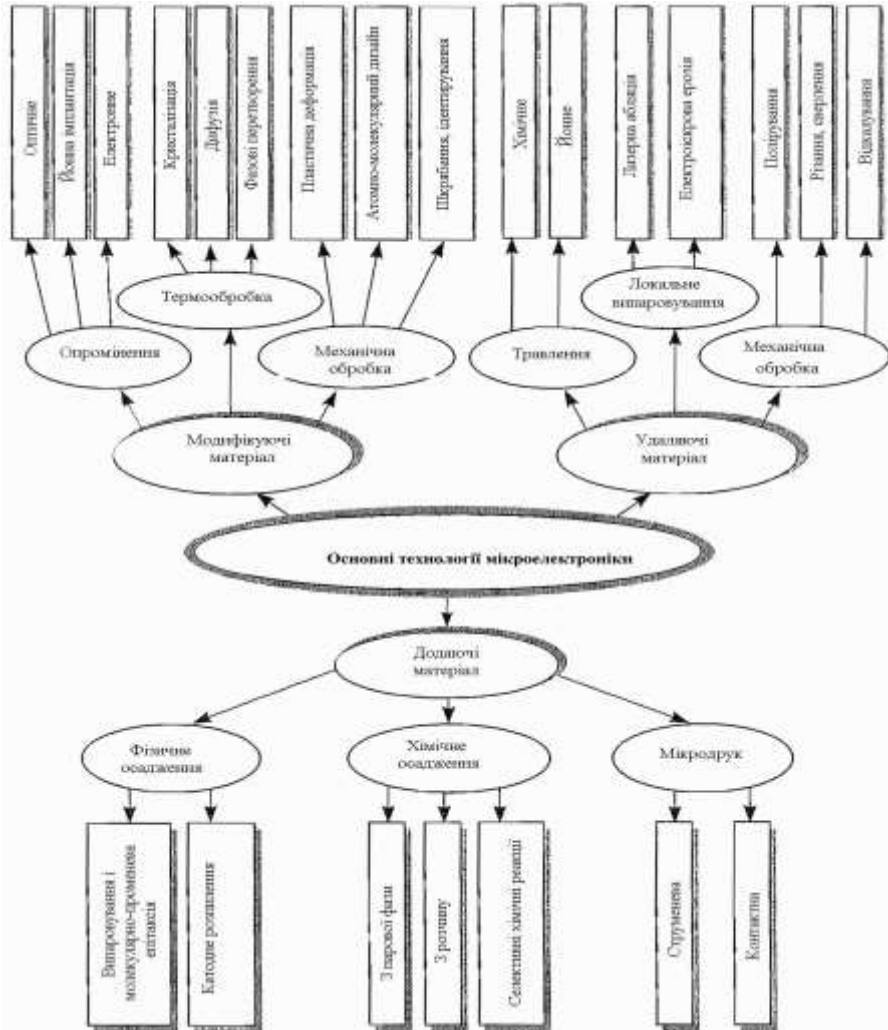


Рисунок 4.5 – Три типи технологій, які використовуються у виробництві мікроелектроніки

Для того, щоб створити БІС на поверхні напівпровідника, необхідно сформувати на ній відповідно за заданою електричною схемою області з провідними, діелектричними і напівпровідниковими властивостями. Коротко суть цієї планарної технології полягає в тому, що спочатку чисту поверхню кремнію окислюють в потоці кисню і

утворюють на ній тонкий шар діоксиду кремнію, який має гарні діелектричні властивості. Потім в цьому шарі тим чи іншим способом розкривають вікна (зазвичай методом хімічного травлення) для легування кремнієвої підкладки і нанесення на ці місця інших необхідних матеріалів. Наносяться шари з провідними, діелектричними або напівпровідниковими властивостями мають субмікронні товщини і, чергуючись, можуть утворювати окремі компоненти, пов'язані в задану електричну схему сукупність процесів формування на поверхні кремнію необхідних структур і становлять основу сучасних планарних технологій. Одна з основних переваг такої технології - одночасна будівля на поверхні чіпа структури, що складається з величезної кількості елементів (в даний час до  $\sim 10^9$  елементів, з них близько  $10^8$  - транзистори).

Одне з вузьких місць у виробництві мікроелектроніки, лімітуєме на подальшу мініатюризацію – перенесення креслення електричної схеми пристрою на підкладку – поверхню кремнієвої пластини. За сталою традицією вона називається літографією (від двох грецьких коренів, що означають лист на камені). Крім прискореного вдосконалення добре освоєної променевої літографії нанотехнології пропонують кілька нових підходів, що дозволяють здійснювати процес з набагато більш високою роздільною здатністю і виробництвом при менших витратах.

Інші складові частини сучасної технології виробництва БІС - розрізання зливка кремнію на шайби, їх полірування, різні види термообробок, формування тонкоплівкових структур, складання та контроль якості (поопераційний і фінішний). На всіх цих етапах, крім літографії, не виникає особливих труднощів при зменшенні масштабів технологічної сітки (характерних розмірів елементів), тому ми не будемо зупинятися на них докладно. Зауважимо лише, що кожен з них вносить дещо менший, але порівняний з літографією внесок у виробничі витрати (рис. 4.6).

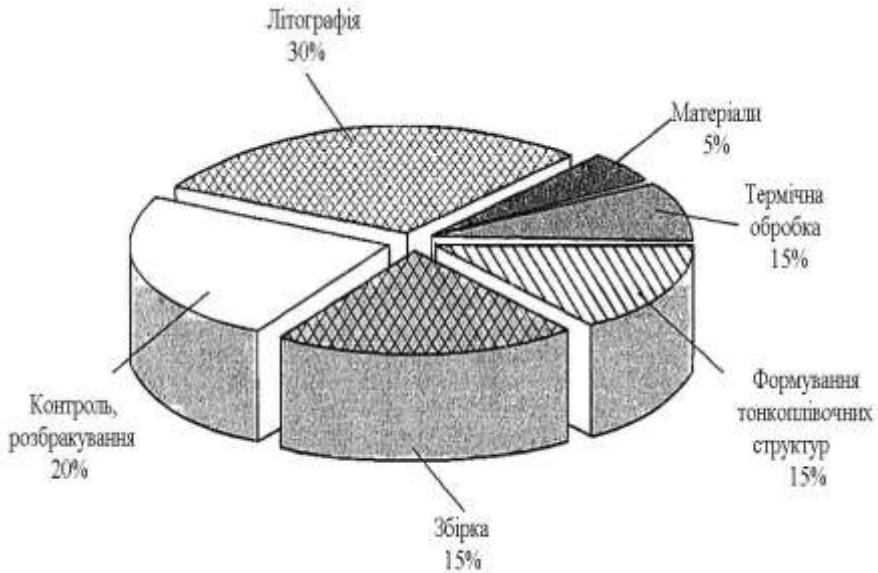


Рисунок 4.6 – Орієнтована структура витрат на виробництво інтегральної мікроелектроніки

#### 4.2.1. Нанолітографія

Зупинимося докладніше на ключовій стадії виробництва БІС - променевій літографії, яка передусе власне створення на поверхні пластин кремнію електричного ланцюга. Словом «літографія» спочатку позначали спосіб друкування зображень: малюнок спочатку наносили на плоску поверхню каменю, а потім робили відбиток з нього на іншому матеріалі. У другій половині ХХ ст. їм стали називати і процеси переносу малюнків електричних схем в промисловості мікроелектроніки. Її сенс і головна мета полягають в перенесенні трасування електричної схеми пристрою на кремнієву (в переважній більшості випадків) підкладку. Після цього різними фізико-хімічними засобами здійснюється поетапне формування необхідних структур і їх з'єднань. Зазвичай для цього потрібно кілька десятків операцій, підсумком яких є готова інтегральна електрична

схема або мікроелектромеханічна система (МЕМС).

Сучасна промислова мікро- і нанолітографії використовує, головним чином, оптичний спосіб перенесення малюнка з шаблону на поверхню підкладки, в зв'язку з чим сам процес часто називають *фотолітографією* (рис. 4.7).

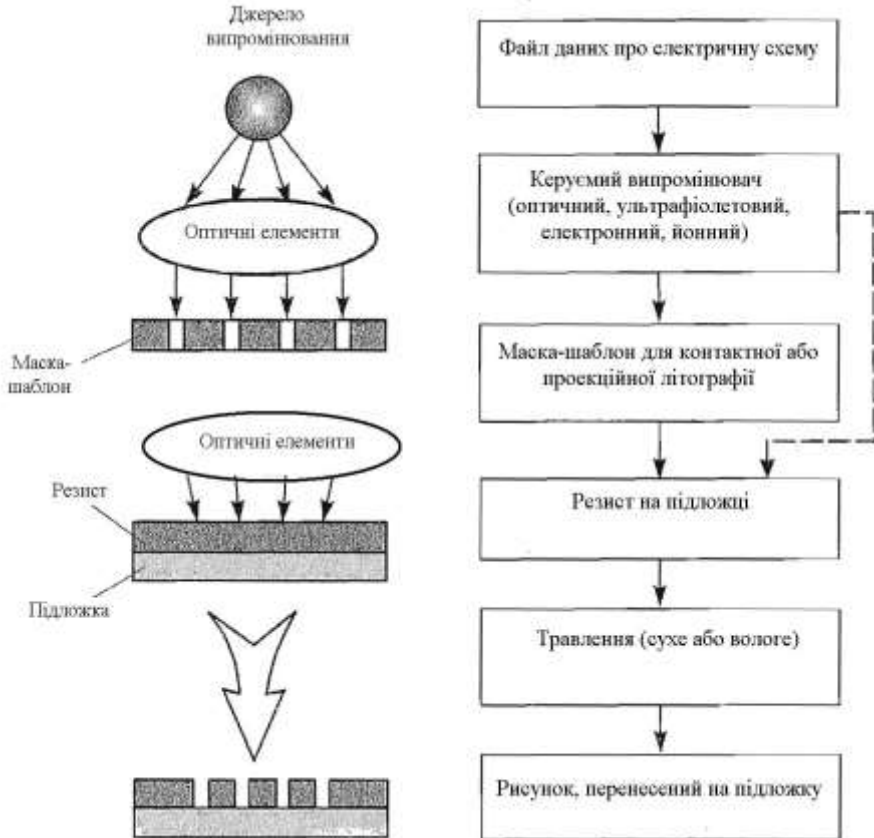


Рисунок 4.7 – Оптична нанолітографія

Істотною частиною цього процесу являється виготовлення фотошаблону з необхідним малюнком і нанесення на поверхню пластини кремнію фоточутливого шару - резисту (від латинського кореня *resist*- чинити опір). За допомогою ультрафіолетового, рентгенівського або іншого джерела електромагнітного випромінювання резисту експонується через фотошаблон. Останній

при цьому може лежати на поверхні резисту (контактний друк) або перебувати на відстані від нього (проекційний друк). У другому випадку зображення фотошаблону проектується на поверхню резиста зі зменшенням в кілька разів за допомогою оптичної системи. При цьому розміри всіх елементів на фотошаблонах можуть бути в 4...5 разів більше, ніж на виготовлюємій мікросхемі, і вимоги до точності виготовлення шаблону істотно знижуються. Далі на фоторезист діють селективним хімічним травлювачем. Проекспоновані ділянки резисту стравлюють зі швидкістю, яка у багато разів відрізняється від неекспонованої (якщо з більшою - то виходить позитивне зображення шаблону, якщо з меншою - то негативне). При тривалому травленні малюнок починає витравлюватися і на підложці (кремній, діоксид кремнію, метал та ін.). У зв'язку з цим стає зрозумілим, чому плівка, що наноситься на поверхню підкладки, називається резистом.

Показана на рисунку 4.7 схема оптичної літографії сильно спрощена. Реальний процес містить набагато більше стадій (операції нанесення і закріплення резисту на окисненій поверхні кремнію, ретельне позиціонування трафаретів, різні види обробок резисту і оксидного шару після фотоекспозиції і т. д.). Але вони не мають принципового значення для цілей нашого обговорення, оскільки не лімітують подальше зниження розмірів малюнка мікросхеми, яка виготовляється.

Використання оптичного (найбільш зручного і освоєного) способу літографії зумовлює фізичну межу мініатюризації до декількох десятків нанометрів (та й то, тільки в разі експонування резисту короткохвильовим ультрафіолетовим джерелом). Для подальшого підвищення дозволу необхідно застосовувати або більш жорстке випромінювання (рентгенівське, електронне, іонне) або переходити до альтернативних технологій.

Спільними завданнями при розробці альтернативних методів нанолітографії є:

- висока продуктивність;
- висока точність установки та суміщення масок-шаблонів для кожного шару створюваної багатошарової структури;
- вимоги до джерел випромінювання: вони повинні бути досить потужними для досягнення високої продуктивності, монохроматичними для забезпечення високого дозволу, стабільними в часі;

- необхідність для кожного окремого зображення (а їх для виробництва однієї БІС потрібно до декількох десятків) своєї маски, причому в областях пропускання вона повинна передавати випромінювання без спотворень, а в областях поглинання випромінювання не повинна сильно нагріватися, деформуватися і спотворювати малюнок, що переноситься на підкладку ;

- підбір високочутливого (щоб дозволити встановити меншу експозицію при опроміненні) і контрастного резисту (для забезпечення високої здатності).

Оскільки виробництво мікроелектроніки є одним з самих високотехнологічних і капіталомістких, економічні питання стоять завжди дуже гостро і, по суті, є визначальними при виборі технології. Досить сказати, що одна літографічна система обходиться в десятки мільйонів доларів і її вартість становить близько половини вартості всього підприємства (типове підприємство коштує кілька мільярдів доларів), більш того, має тенденції до зростання. Останню тезу ілюструє рисунок 4.6, з якого видно, що витрати на літографію в виробництві мікроелектроніки перевищують будь-які інші.

Отже, одне з вузьких місць на шляху подальшої інтеграції і мініатюризації БІС - літографія з дедалі більшим дозволом. основний шлях підвищення просторового дозволу оптичних пристроїв - застосування джерел залучення з меншою величиною довжини хвилі  $\lambda$ . В оптичному діапазоні для цього можна використовувати  $g$ -лінію випромінювання ртутної лампи ( $\lambda = 436$  нм), а в ближньому ультрафіолетовому діапазоні -  $i$ -лінію тієї ж лампи (365 нм) або випромінювання *ексимерних лазерів* (так називають газові лазери, що працюють на електронних переходах молекул, короткочасно існуючих в умовах електричного розряду) на криптоні ( $\lambda = 248$  нм), фториді аргону ( $\lambda = 193$  нм), фторі ( $\lambda = 157$  нм) і аргоні ( $\lambda = 126$  нм). Слід врахувати, що повітря сильно поглинає випромінювання з  $\lambda \leq 200$  нм, тому для роботи в цьому діапазоні необхідний вакуум. Це додатково і ускладнює літографічну установку, і підвищує її вартість.

Розглянемо наявні пропозиції та напрацювання, спрямовані на подальше поліпшення дозволу в нанолітографічних процесах.

**Електронно-променева літографія.** Вона може бути реалізована двома способами: проєкційним, за допомогою розфокусованого пучка, що опромінює всю підкладку відразу, і точковим, за допомогою добре сфокусованого пучка. У першому

випадку необхідна маска - шаблон, як і в проєкційній оптичній літографії), а в другому - немає (штрихова стрілка праворуч на рисунку 4.7). При цьому досягнутий до теперішнього часу дозвіл складає  $\sim 32$  нм і 10 нм відповідно. Однак, незважаючи на більшу роздільну здатність, безмасочна літографія володіє серйозним недоліком - низьким виробництвом, оскільки об'єкт обробляється послідовно, від точки до точки. Через це вона може застосовуватися лише у виробництві високоточних масок, які потім використовують багаторазово. Ряд ефектів перешкоджає подальшому збільшенню дозволу: кулонівське відштовхування електронів в пучку, дробовий шум (наслідок дискретності потоку електронів, що стає помітним при малих токах в пучку нанометрового діаметру), розсіювання електронів в резисті і ін. Ці явища призводять до розмиття формованого зображення, тобто зниження дозволу.

**Іонно-променева літографія.** В цілому вона досить схожа на електронно-променеву. Однак завдяки набагато меншій еквівалентній довжині хвилі (для іонів гелію  $\lambda=5\cdot 10^{-5}$  нм при прискореній напрузі  $U=100$  кВ, в той час як для електронів  $\lambda=4\cdot 10^{-3}$  нм при тій же напрузі) дає можливість працювати при значно меншій апертурі. Це дозволяє створювати велику глибину різкості зображення і експонувати за один прийом велику площу ( $\sim 1\text{см}^2$ ) при проєкційній літографії з можливістю зменшення зображення в 3...4 рази. Разом з тим проєкційний друк вимагає двох компліментарних масок на кожен малюнок, які повинні позиціонуватися з дуже високою точністю один відносно одного (порядку декількох нанометрів). Іонно-променева літографія може бути здійснена і сфокусованим пучком іонів діаметром 5...10 нм. Відзначимо вищу чутливість резистів до іонних пучків, ніж до електронних, а також можливість роботи прямо по поверхні кремнію без нанесення резисту (прямим розпиленням підкладки). До недоліків іонно-променевої літографії можна віднести небезпеку виникнення радіаційних пошкоджень підкладки. Ці та інші труднощі роблять іонну літографію менш розвиненою, ніж електронну.

**Рентгенівська літографія.** Вона може бути здійснена за допомогою пучка фотонів з  $\lambda \leq 1$  нм. Перешкодою для швидкої масової реалізації є необхідність використання потужного і дуже громіздкого джерела випромінювання (наприклад, синхротрона), а також попереднього виготовлення високоточних масок в масштабі 1:1.

Остання умова є наслідком неможливості сфокусувати рентгенівський пучок аналогічно оптичному, електронному або іонному. В результаті відсутня можливість здобування на кремнієвій підкладці значно зменшеного (щодо масштабу шаблону-матриці) зображення і домагатися додаткової наймініатюризації за рахунок цього.

**Літографія в жорсткому ультрафіолетовому випромінюванні.** Як джерело такого пропонується використовувати плазму газового розряду. Основні проблеми - створення високоточних, бездефектних масок і потужних джерел ультрафіолетового випромінювання.

При необхідній довжині хвилі  $\lambda \approx 10\text{ нм}$  необхідна потужність випромінювання становить  $\sim 100\text{ Вт}$  в смузі  $\delta\lambda \approx 0,25\text{ нм}$ .

На закінчення цього підрозділу розглянемо альтернативні (непроменеві) методи нанолітографії.

**Мікроконтактний друк.** Цей метод дуже схожий на нібито графську печатку із свинцевих матриць. Однак він вимагає високоточних шаблонів, специфічних полімерних матеріалів для переносу малюнка з матриці на підкладку, покриту золотом або сріблом, і поки має невисокий дозвіл ( $\sim 100\text{ нм}$ ).

**Зондові методи.** Зондові методи потенційно володіють дуже високою роздільною здатністю ( $1\text{...}10\text{ нм}$ ), відносно простотою здійснення і необхідного устаткування. Однак продуктивність такого «листа нанопером» обмежується максимально допустимою швидкістю латерального руху зонда ( $\sim 100\text{ мкм/с}$ ), тобто приблизно  $10^3$  елементів в секунду. Значно збільшити продуктивність можна за допомогою матриць, що містять  $10^3\text{...}10^4$  зондів, що працюють одночасно. Подібні системи розробляються поруч корпорацій (зокрема «IBM») для подальшого використання в пристроях енергозалежної пам'яті великої місткості. У них планується досягти величину щільності запису інформації (у вигляді нановідтисків на поверхні носія)  $1\text{ТБ} / \text{см}^2$  при тривалості її надійного збереження протягом багатьох тисяч років.

**Наноімпрінтинг.** Цей спосіб вважається найперспективнішим з непромених методів нанолітографії. Своєю ідеєю він нагадує технологію виробництва грамплатівок на вінілових дисках часів середини минулого століття. Вона полягала у втисканні металевої матриці в розігріту поверхню полімеру. Запропоновано декілька варіантів здійснення даного процесу в наномасштабі (рис. 4.8). Це

може бути і буквально відтворення старої технології на новому технічному рівні (рис. 4.8, а), і ряд модифікацій, дві з яких показані на рисунку 4.8, б і в.

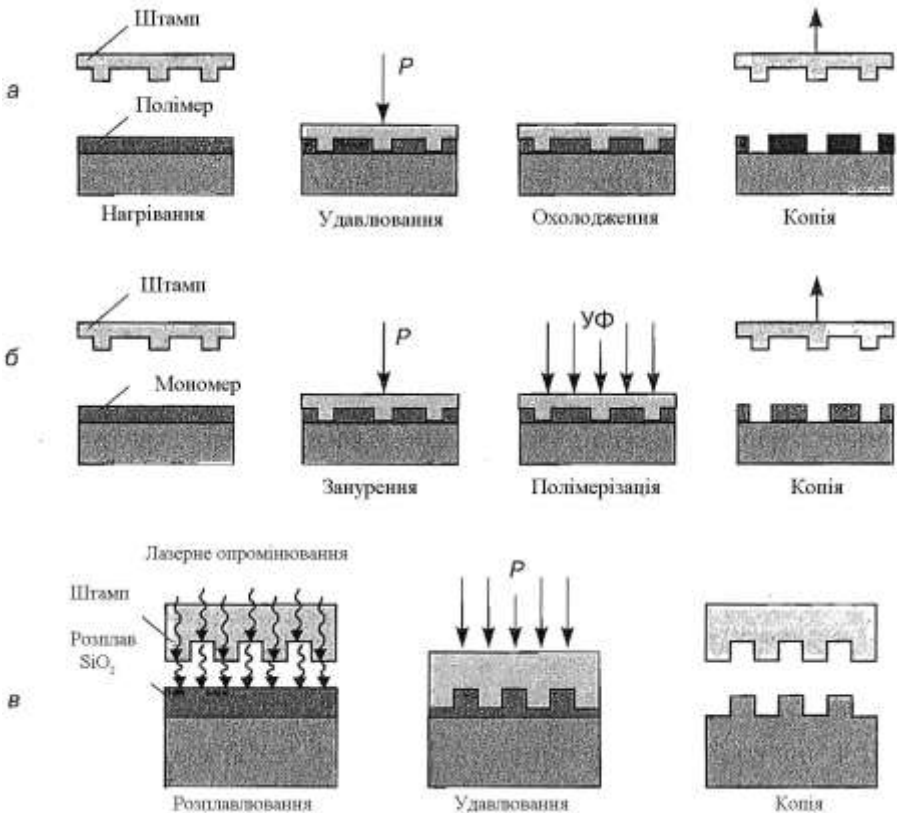


Рисунок 4.8 – Три варіанти наноімпринтунгу

У масовому виробництві (не дослідно-лабораторному) визначальну роль у виборі конкретної технології відіграють економічні міркування, зокрема, собівартість продукту, вартість і складність обладнання, оснащення (наприклад, масок-шаблонів), їх надійність, стійкість (для масок - число циклів друку, які вони витримують), стабільність одержуваних результатів і т. п.

Дуже приблизне, оцінне по порядкам величин порівняння різних характеристик обговорення способів нанолітографії приведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Порівняння різних технологій нанолітографії

| Характеристики                 | Технологія |                                   |                                |                           |                       |                     |                 |
|--------------------------------|------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------|
|                                | Промислова | Дійсні                            |                                | Що розробляються          |                       |                     |                 |
|                                | Оптична *  | Електронно променева (проекційна) | Електронно променева (точечна) | Ионно променева (точечна) | Жорсткий ультрафіолет | Зондова             | Нано-імпринтинг |
| Разрізнення, нм                | 100        | 50                                | 20                             | 30                        | 30                    | 10                  | 10              |
| Точність сумісництва масок, нм | 20         | 10                                | 2                              | 3                         | 3                     | 1                   | 100             |
| Продуктивність, елементів/с    | $10^{10}$  | $10^{10}$                         | $10^4$                         | $10^1 \dots 10^2$         | $10^{11}$             | до $10^3$ на 1 зонд | $10^{12}$       |
| Вартість обладнання, дол. США  | $10^7$     | $10^7$                            | $10^6$                         | $10^6$                    | $5 \cdot 10^7$        | $10^5$              | $10^5$          |

*\*Використовується в промислових масштабах*

#### 4.2.2. Основні компоненти мікросхем

Ключову роль в будь-якій мікросхемі грають активні елементи - діоди і транзистори. Опускаючи опис біполярних транзисторів, які не знайшли великого застосування в БІС, розглянемо пристрій і принцип дії польових (або уніполярних) транзисторів. Однак перед цим уявімо собі інший елемент, який є основним компонентом такого транзистора і важливий сам по собі, - конденсатор на поверхні кремнієвої

пластини (рис. 4.9).

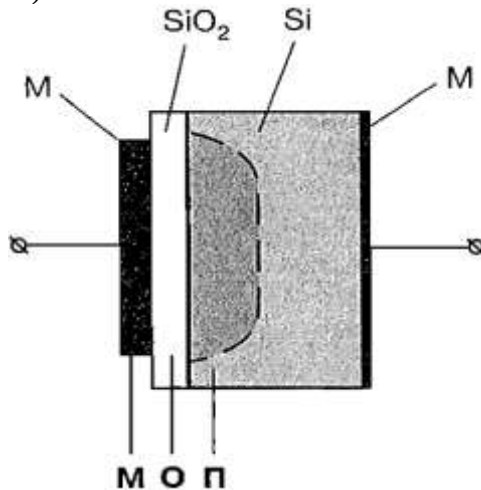


Рисунок 4.9 – Металоксидний конденсатор на поверхні кремнію

У більшості випадків діелектриком є тонкий шар діоксиду кремнію, який створюють шляхом пропускання над розігрітою пластиною потоку сухого або вологого кисню. Така технологія називається сухим або вологим термічним окисленням відповідно. Існують і інші методи, але вони не набули великого поширення через менш якісну структуру оксидного шару.

Плівка оксиду кремнію володіє високими діелектричними властивостями і може служити як в якості матеріалу маски, через яку напильють наступні структури, так і в якості ізоляції між окремими елементами схеми. Звичайна її товщина в сучасних БІС - кілька нанометрів, але в міру зменшення всіх розмірів приладу вона повинна стати менше 1 нм. Зі зменшенням товщини плівки починають позначатися квантові ефекти тунелювання, що є фундаментальною перешкодою мініатюризації таких приладів, оскільки тунелювання призводить до різкого збільшення струму витoku. Для боротьби з цим ефектом пропонується застосовувати матеріали з дуже високою діелектричною проникністю  $\epsilon$  (від декількох десятків до декількох сотень - при тому, що для більшості твердих або рідких діелектриків величина  $\epsilon$  лежить в діапазоні від 2 до 8): оксиди алюмінію, цинку, гадолінію, титанат стронцію і оксиди інших рідкоземельних металів.

При малих напругах оксидні конденсатори проявляють сильну

нелінійність - залежність ємності від прикладеної напруги. Вона виникає через збіднення носіями заряду шару кремнію, прилеглого знизу до шару оксиду кремнію (рис. 4.9). У результаті провідність цього шару кремнію різко падає і еквівалентна товщина діелектричного зазору між металевим шаром і провідною кремнієвою підкладкою істотно зростає. Ці ефекти, цікаві самі по собі, дозволяють формувати конденсатори, ємністю яких управляється прикладена напруга. Ще більше застосування вони знаходять у метал-оксид-напівпровідникових (МОН) транзисторах.

Схема, яка пояснює будову та принцип роботи польового транзистора (інша назва - МОН або МДН-транзистори) показана на рисунку 4.10. ОПЗ – область просторового заряду, об'єднана основними носіями.

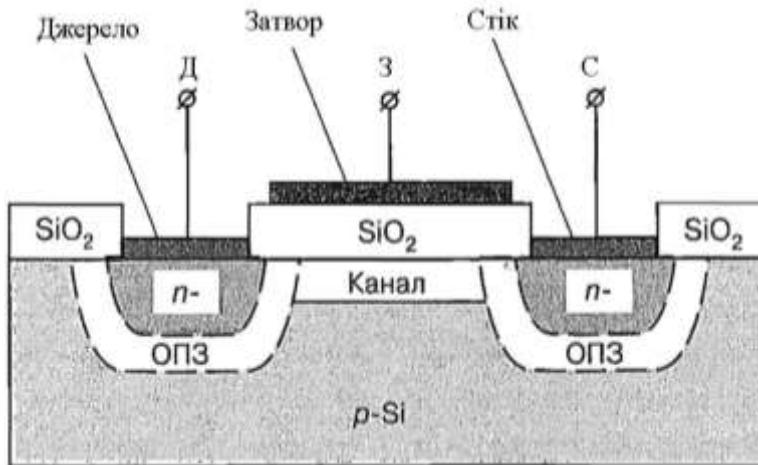


Рисунок 4.10 – Схема приладу польового МОН-транзистора на поверхні кремнієвої пластини

У центрі під шаром діелектрика в кремнієвій підкладці розташовується провідний канал (наприклад, з провідністю  $p$ -типу), керований електричним полем конденсатора (звідси і назва - «польовий»). З двох сторін від нього створюють області з іншим типом провідності, ніж в підкладці (в даному прикладі -  $n$ -типу), які називаються *витік* і *стік*. На них напильють металеві контакти для підведення різниці потенціалів до транспортного каналу. Електрод, нанесений в центральній області на шар діелектрику над каналом,

називається *затвором*. Оскільки витік і стік разом з матеріалом підкладки утворюють два *pn*-переходи, включених назустріч один одному, при будь-якій полярності прикладеної до них напруги струм в каналі практично відсутній. Подача прикладеної напруги на затвор викликає спочатку відтискування дірок від поверхні розділу кремній - оксид кремнію, тобто збіднення цієї зони основними носіями і збагачення неосновними - електронами. Подальше зростання напруги призводить до притягнення ще більшої кількості електронів. При деякому критичному задані напруги на затворі виникає провідний канал з тим же типом провідності (*n*-), що і в області витоку і стоку. Тепер нічого не заважає електронам текти в цьому тонкому (одинадесятки нанометрів) каналі, індукційованому поперечним полем; транзистор відкривається. Підвищення напруги на затворі призводить до зростання провідності каналу, що і забезпечує управління вихідним струмом транзистора. Існують також транзистори з вбудованим каналом, а не індуктованим електричним полем затвора.

Останнім часом між плівками металу на затворі і оксидом кремнію створюють шар сильно легованого полікремнію. Це дає можливість зменшення розмірів транзистора і додаткового управління властивостями затвора. Нанесення додаткових шарів діелектрика з високою діелектричною проникненістю дозволяє зменшити швидкість витоку заряду через затвор і поліпшити інші характеристики приладу. Подальше зменшення розмірів польових транзисторів можливо за рахунок зміни його конструкції, установки двох затворів, витягнутих у вертикальному напрямку, використання механічно напружених шарів кремнію та ін.

Цікаво проаналізувати, як будуть змінюватися основні характеристики приладу при зміні масштабу технологічної сітки. Зазвичай приймають концепцію сталості величини напруженості електричного поля. З таблиці 4.2 видно, що в цих умовах при пропорційному зменшенні розмірів МОН-транзистора в усіх трьох напрямках поліпшуються практично всі важливі параметри пристрою, причому багато хто з них - не в першому, а в другому і навіть в третьому ступеню від величини характерного розміру. Однак, як уже не раз зазначалося вище, необмежене механічне зменшення масштабів МОН-структур неможливо по ряду причин принципових і практичних властивостей. Тому в подальшому буде розглянуто кілька альтернативних напрямків розвитку мікроелектроніки, які

передбачають використання принципово нових підходів.

Таблиця 4.2 – Характер зміни параметрів МОН-структур при зменшенні їх розмірів в  $a$  разів

| Параметри                             | Залежність від $a$ |
|---------------------------------------|--------------------|
| Зроблені припущення                   |                    |
| Р Розміри пристрою                    | $1/a$              |
| К Концентрація лігатури               | $a$                |
| Д Задана напруга                      | $1/a$              |
| Можливі наслідки                      |                    |
| Е Електричне поле                     | 1                  |
| Є Ємність                             | $1/a$              |
| Р Рухомість носіїв                    | 1                  |
| Т Токовий дрейф                       | $1/a$              |
| Ч Час перемикання                     | $1/a$              |
| П Потужність, розсіяна в одному циклі | $1/a^2$            |
| Е Енергія, розсіяна в одному циклі    | $1/a^3$            |
| Щ Щільність монтажу                   | $1/a^2$            |
| Щ Щільність тепловідведення           | 1                  |

#### 4.2.3. Логічні та запам'ятовуючі осередки

Переважає більшість сучасних обчислювальних машин для здійснення логічно-арифметичних операцій і запам'ятовування інформації використовує двійковий код. З цією метою необхідно створювати велику кількість однотипних осередків, що реалізують два добре помітних стани (бістабільність). Умовно їм приписують значення «0» і «1». Оскільки такі прилади, як правило, керуються зміною електричної напруги, це означає, що в межах робочого діапазону існує два інтервали напружень, які відповідають нулю і одиниці. Для надійного розпізнавання вони повинні бути розділені інтервалом неприпустимих значень. Співвідношення між згаданими вище інтервалами визначає перешкодостійкість приладу. СENS «0» і «1» може бути наданий також сигналам незмінної амплітуди, але різної тривалості, наприклад, коротким імпульсам приписують значення «0», а більш тривалим - «1». Такий «широко-імпульсний»

принцип кодування інформації надзвичайно поширений в живій природі, зокрема, використовується при формуванні і передачі збудження в нервових мережах вищих тварин і людини.

Для підтримки заданого відношення сигнал/шум довгого багатоланцюгового ланцюжка вихідний сигнал кожного осередку повинен мати менший розкид, ніж вхідний. Отже, осередок повинен володіти нелінійними властивостями (наприклад, посилювати сигнал в певному інтервалі амплітуд). Друга вимога до осередку - він повинен підсилювати сигнал і потужності, так як будь-яке перемикавання неминуче пов'язане з розсіюванням енергії. Вкрай бажано, щоб вихідний сигнал мав ту ж природу, що і вхідний (наприклад, електричне напруження). В іншому випадку буде необхідний конвертор для перетворювання, наприклад, оптичного сигналу в електричний або навпаки - електричного в оптичний. Нарешті, будь-яка операція з осередком (звернення до неї, перемикавання і т. д.) повинна займати якомога менше часу, оскільки вона визначає швидкодію і вироблення пристрою, що складається з великого числа таких осередків.

Схеми деяких конкретних реалізацій логічних осередків на польових транзисторах показані на рисунку 5.12.

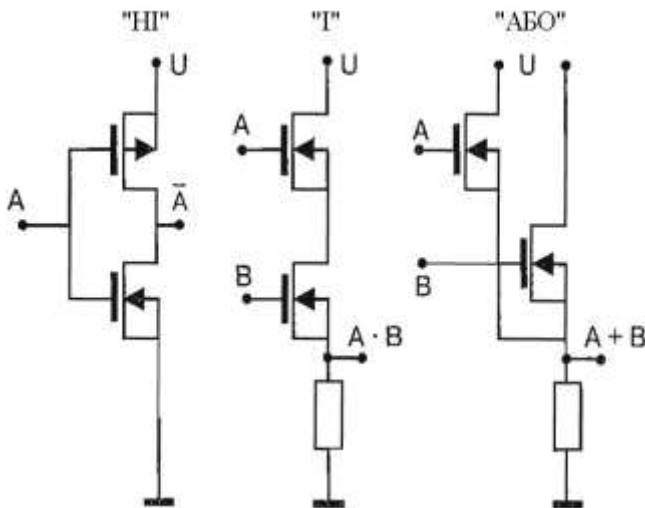
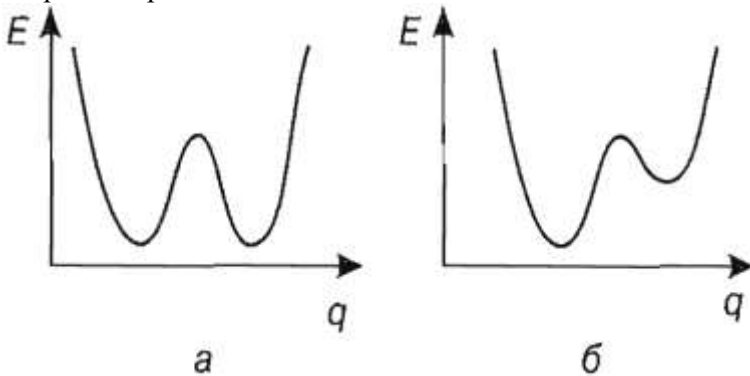


Рисунок 4.11 – Схеми логічних комірок «ні», «і», «або» на польових транзисторах

Управління логічними воротами електричним полем може бути організовано не тільки в кремнієвих, а й на основі бінарних сполук елементів III і V груп Періодичної системи Менделєєва (позначаються загальною формулою  $A^{III}B^V$ ), кремній-германієвих з'єднань (SiGe), нанотрубок і інших напівпровідникових структурах (див. відповідні розділи цієї глави).

Штучна пам'ять зазвичай теж створюється на базі систем, які володіють властивістю бістабільності. Їх поведінку можна описати за допомогою двоямного потенціалу (рис. 4.12), в якому локальні мінімуми розділені бар'єром достатньої висоти, щоб задане відбуло не руйнувалося тепловими коливаннями, перешкодами і т. п. Енергетичний профіль може бути симетричним (рис. 4.12, а) або асиметричним (рис. 4.12, б). У першому випадку система може звичайно довго перебувати в будь-якому з цих двох станів. У другому - положення у верхній ямі метастабільним, тобто може зруйнуватися під дією різних причин.

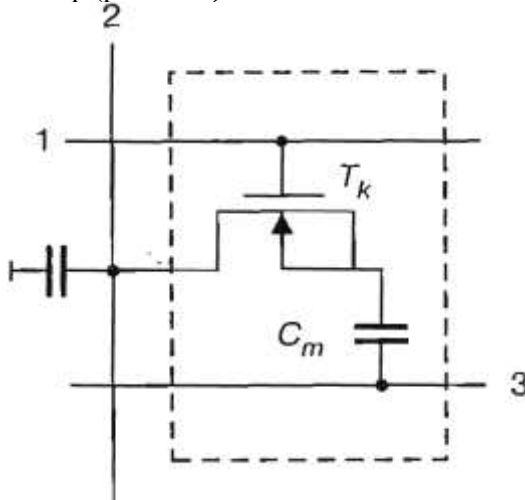


$E$  – енергія;  $q$  – конфігураційна координата

Рисунок 4.12 – Двоямний потенціальний профіль комірок пам'яті – симетричний (а) і несиметричний (б)

Найбільш поширені представники першої групи – схеми на електронних ключах (наприклад, тригери), а другої групи – осередки, які використовують заряджання конденсаторів, намагнічування феромагнетиків, поляризацію діелектриків. Послідовно з'єднані тригерні осередки утворюють лічильник імпульсів. У сучасних персональних комп'ютерах застосовують виключно блоки динамічної пам'яті з прямим (довільним) доступом до будь-якого осередку (DRAM-Dynamic Random Access Memory). Динамічною вона

називається тому, що група з запам'ятовування біта інформації знаходиться не в метастабільному, а в лабільному стані, тобто на схилі пагорба потенційного профілю і поступово сповзає в долину. Іншими словами, її стан «заморожено» кінетично. Внаслідок цього записану інформацію доводиться періодично "освіжати" – перезаписувати кожні кілька десятків мілісекунд. Найбільш поширені осередки пам'яті, що використовують керований заряд - розряд ємності через польовий транзистор (рис. 4.13).



1, 2 і 3 – шини запису, зчитування та стирання інформації

Рисунок 4.13 – Схема комірки пам'яті на конденсаторі  $C_m$ , що заряджається через польовий транзистор  $T_k$

В даний час крім традиційних напівпровідникових логічних осередків, що оперують напруженнями, струмами, зарядами, інтенсивно обговорюються пристрої і на інших фізичних принципах. У них може використовуватися масоперенос, зміна геометрії або хімічної структури молекул, магнітного стану, фази електромагнітної хвилі і ін.

Існує також ряд ідей з приводу об'єднання елементів логіки та пам'яті в одному пристрої в феромагнітному, фєроелектричному або квантово-механічному середовищі, поки не реалізованих на практиці.

З ростом ступеня інтегрованості електроніки і числа задіяних елементів ростуть і проблеми їх взаємозв'язку і взаємодії в процесі функціонування. Значна частина цих проблем має загальний характер

- як на рівні однієї великої інтегральної схеми, так і комп'ютера або інформаційної мережі.

У загальному випадку з'єднання повинні забезпечити:

- передачу інформації без спотворень за мінімально можливий час;
- підведення потужності для компенсації втрат енергії в пристрої;
- відведення тепла, обумовлене дисипацією (втратами) енергії в пристрої;
- захист від механічних пошкоджень, дії навколишнього середовища, несанкціонованого доступу.

**Металеві провідники.** Внутрішні з'єднання створюють в основному методами пошарового напилення металевих (алюмінієвих, мідних, золотих) провідників, розділених шарами діелектрика. З ростом інтеграції в БІС відбувається зменшення розмірів всіх елементів, в тому числі і провідників. При цьому необхідно піклуватися про те, щоб характерні значення часу релаксації  $\tau_i = R_i C_i$  не збільшується, а зменшувалися (тут  $R_i$  – опір провідника;  $C_i$  - його часткова ємність на загальну шину). Незважаючи на те, що затримки в з'єднаннях (час передачі сигналу з осередка на осередок) і електронних ключах (час перемикання осередку) неухильно зменшуються в міру вдосконалення БІС, загальна тенденція така, що співвідношення між ними зростає на користь перших (рис. 4.14).

Один з методів зниження  $\tau_i$  – поступове витіснення оксиду кремнію, використовуваного в якості діелектрика (діелектрична проникність  $\text{SiO}_2 \varepsilon \approx 4$ ), матеріалами з меншим значенням  $\varepsilon$  (нанопористі оксиди, полімери та ін.).

**Оптоволокно.** При необхідності передавати великі обсяги інформації з високою продуктивністю на відстані, що перевищують кілька кілометрів (а найчастіше - і кілька десятків метрів) великі переваги має оптоволоконний зв'язок. Через набагато більшої несучої частоти (на 4...6 порядків вище, ніж заради зв'язку в СВЧ-діапазоні) пропускна здатність таких каналів на порядки величин більше, ніж у традиційних радіотехнічних. Існуючі технології дозволяють створювати світловолокна з дуже низькими коефіцієнтами загасання електромагнітних хвиль оптичного діапазону. Це дає можливість передавати сигнал без проміжного посилення на відстані до 50...80 км і розміщувати безліч інформаційних каналів в одному волокні (на

різних несучих частотах). Для передачі сигналу на великі відстані через кожні кілька десятків кілометрів встановлюють проміжні підсилювачі (фотоприймач - електронний підсилювач - лазер або квантовий оптичний підсилювач). Так, в трансатлантичному кабелі необхідно мати близько ста таких пунктів «підживлення» сигналу на кожному волокні.

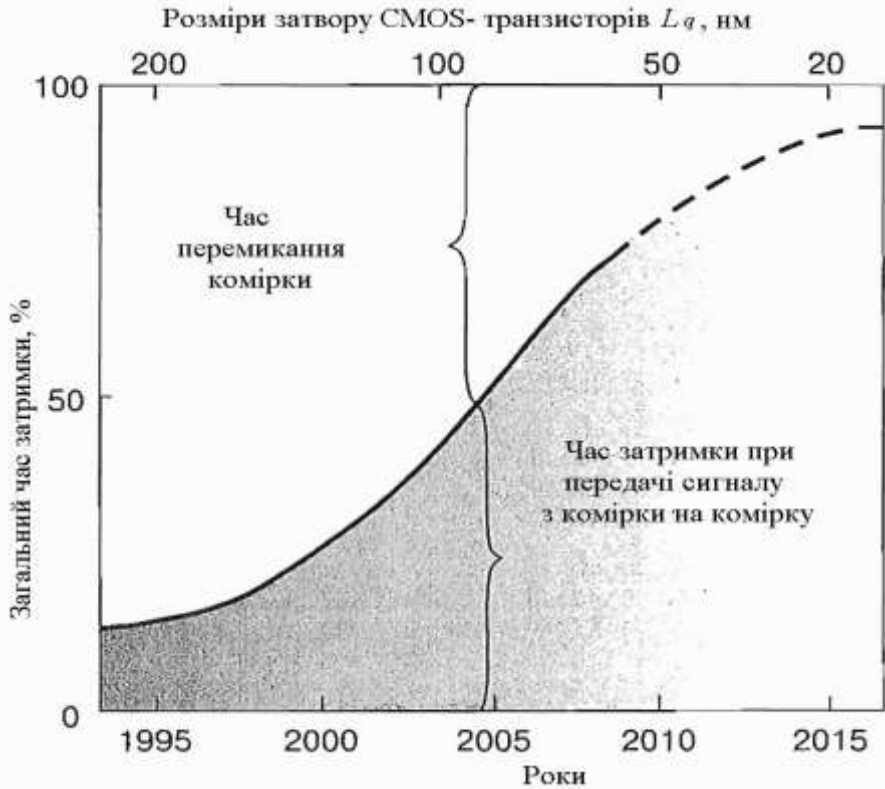


Рисунок 4.14 – Схематичне зображення співвідношення між двома джерелами затримок, які обмежують швидкодію великих інтегральних схем по мірі зменшення розмірів транзисторів (екстраполяція дійсної тенденції в рамках традиційної планарної технології)

Найбільш підходящим і найбільш широко застосовуваним матеріалом для світловолокна в даний час є надчистий кварц (оксид кремнію). Звичайний діаметр нитки - 125 мкм. Її серцевина (діаметром близько 10 мкм) легована діоксидом германію для створення

радіального градієнта коефіцієнта заломлення і утримання променя поблизу центру волокна. Найменше загасання (втрати інформації) таке волокно має в ближньому інфрачервоному діапазоні (при довжині хвилі  $\lambda = 1,3 \dots 1,6$  мкм).

Типова швидкість передачі даних по одному каналу становить близько 20 Гб / с, а з урахуванням розміщення в одному волокні кількох десятків таких каналів, які працюють на різних частотах, – близько 1Тб/с на одне волокно. Для орієнтиру вкажемо, що в 30 томах Великої радянської енциклопедії міститься всього кілька десятків гігабайт інформації, яка може бути передана по такому волокну менш ніж за 0,1с, а в кабелі може перебувати до декількох сотень окремих світловолокон. Переваги оптоволоконного зв'язку добре видно у порівнянні її основних характеристик з традиційними каналами зв'язку (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Основні характеристики ліній зв'язку

| Характеристика                                      | Засіб зв'язку       |                     |                                               |
|-----------------------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------------------|
|                                                     | Вита телефонна пара | Коаксиальний кабель | Оптоволокну                                   |
| Основний матеріал                                   | Мідь                | Мідь/полімер        | Кварц                                         |
| Діаметр, мм                                         | 2                   | 10                  | 0,2                                           |
| Затухання, дБ/км                                    | 20                  | 20                  | 0,2                                           |
| Смуга пропускових частот (швидкість передачі даних) | 6 МГц               | 500 МГц             | ~ 10 ТГц на один канал ~1 ТГц на одне волокно |
| Дистанція між проміжними посилювачами, км           | 1... 2              | 1... 2              | 50                                            |

Іншим важливим матеріалом оптоелектроніки є високопрозорий фєроелектричний кристал ніобата літію ( $\text{LiNbO}_3$ ). Коефіцієнт заломлення в ньому може бути змінений додатком електричного поля. Це дає можливість модулювати і перемикає оптичний сигнал за допомогою прикладання електричної напруги. Ще одна цінна властивість ніобата літію - п'єзоактивність, завдяки якій в ньому можна генерувати акустичні хвилі, що діють на що проходить світло як дифракційна решітка. Такий набір властивостей дозволяє створювати ціле сімейство опто-акусто-електронних приладів і

компонентів.

Великими перевагами оптоволоконного зв'язку є відсутність випромінювання в зовнішнє середовище, що робить її більш безпечною і захищеною від несанкціонованого доступу, а також можливість економії дорогих кольорових металів.

Невід'ємні компоненти оптоволоконного зв'язку - лазери, що формують оптичні сигнали, і фотоприймачі, що перетворюють їх в електричні. В якості активних середовищ для генерування і посилення оптичних сигналів зазвичай використовують напівпровідникові гетероструктури на базі арсеніду галію (GaAs) та інших його з'єднань, що включають третій елемент (наприклад, алюміній). Функцію фотодатчиків несуть напівпровідникові фотодіоди, при цьому необхідно забезпечити їх високу чутливість в робочій смузі частот і достатню швидкодію.

Для перемикачів і перемаршрутизації (передачі сигналу з одного волокна на інше) використовують мікроелектромеханічні системи (МЕМС), які будуть описані в наступному розділі.

**Мікрохвильовий зв'язок.** Альтернативою провідному і оптоволоконному зв'язку, яка потребує матеріальний канал для передачі інформації, є бездротовий зв'язок за допомогою радіохвиль гігагерцевого (СВЧ) діапазону. Весь стільниковий зв'язок і значна частка поширення телевізійного сигналу, навігаційні, пошукові та рятувальні роботи здійснюються зараз через радіоканали і супутники зв'язку, що знаходяться на геостаціонарних орбітах.

Для створення СВЧ-техніки, зокрема, резонаторів, необхідні матеріали зі специфічними характеристиками: провідники з низьким поверхневим опором (внаслідок скін-ефекту струм гігагерцевої частоти в металі тече в мікрометровому приповерхневому шарі; так, в міді товщина скін-шару при частоті  $\nu = 10$  ГГц дорівнює 0,66 мкм) і діелектрики з великим значенням  $\epsilon$  і малим затуханням (високою добротністю). Доброю заміною металів можуть стати високотемпературні надпровідники, еквівалентний поверхневий опір яких при  $\nu = 10$  ГГц в умовах надпровідності приблизно на 2 порядки нижче, ніж у міді.

Монокристалічні високочисті діелектрики характеризуються дуже низькими втратами. Так, сапфір в області температур 50...300 К має тангенс діелектричних втрат (відношення енергії, що розсіюється до накопиченої)  $10^{-8} \dots 10^{-5}$  при  $\nu = 10$  ГГц. Однак у нього не дуже

висока діелектрична проникність( $\epsilon \approx 10$ ). Більш привабливі матеріали, у яких величина  $\epsilon$  становить від декількох десятків до декількох сотень, поки не можуть бути отримані настільки ж чистими хімічно і досконалими в мікроструктурному ставленні. Внаслідок цього загасання в них значно вище. Завдання фізиків і матеріалознавців полягає в створенні теорії розсіювання електромагнітної енергії різними структурними дефектами і розробці способів вирощування більш досконалих монокристалів.

#### 4.2.4. Системи довготривалої пам'яті

Цільовою функцією пристроїв довготривалої пам'яті є накопичення і збереження інформації протягом тривалого терміну (роки) без оновлення та енергоспоживання. Історія таких коштів нараховує тисячоліття і включає винахід шумерами писемності на глиняних табличках, книгодрукованого верстату, фотографії, фонографа, грамплатівок, магнітофона, магнітних і оптичних дисків і багато чого іншого.

Фізичні принципи сучасних засобів енергонезалежного зберігання інформації також різноманітні. Їх можна звести до шести основних груп (табл. 4.4). З точки зору можливості запису і перезапису користувачем всі системи зберігання інформації можна розбити на три класи:

- носії, що формуються виробником: книги, грамплатівки, неперезаписувані компакт-диски;
- пристрої і середовища з можливістю одноразового запису користувачем: фотоплівка, перфокарти, компакт-диски;
- пристрої і середовища, що допускають багаторазові запис і перезапис: магнітофонна стрічка, дискети, жорсткий магнітний диск, перезаписувані (RW) компакт-диски.

Спочатку використовувалися переважно одномірні схеми енергонезалежного зберігання інформації та доступу до неї (перфострічка, магнітна стрічка). Однак всі сучасні засоби мають більш швидкий двовимірний доступ. У них носій виконаний у формі диска, а записуюча або зчитуюча голівка може швидко переміщуватися уздовж його радіуса. Така схема значно скорочує час

доступу до необхідного фрагменту запису (до одиниць мілісекунд проти багатьох секунд в одновимірних системах). Голографічний принцип запису, який передбачає тривимірну форму зберігання інформації, поки не набув широкого практичного застосування.

Таблиця 4.4 – Принципи та пристрої енергонезалежного збереження інформації

| Фізичний принцип дії | Приклади засобів накопичення та зберігання інформації                                                                                                         |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Механічний           | Грамплатівки, перфокарти та перфострічки<br>Нановідбитки на підложці                                                                                          |
| Магнітний            | Магнітна стрічка, магнітофон, дискети<br>Жорсткі магнітні диски                                                                                               |
| Оптичний             | Фотографія, голографічний запис, магніто-оптичні компакт-диски, компакт-диски з носіями на фазових перетвореннях твердого тіла (аморфний / кристалічний стан) |
| Електричний          | Сплавлення током провідних доріжок<br>Захват носіїв глибокими ловушками в забороненій зоні<br>Пристрої з фероелектричним носієм                               |
| Молекулярний         | Змінена зарядового стану, структури або конформації молекули*                                                                                                 |
| Спіновий             | Змінення спінового стану об'єкта (спінтроніка)                                                                                                                |

\* Знаходяться на стадії розробки

Багатовимірні схеми запису і доступу до інформації обумовлюють необхідність комбінувати електричні, магнітні, оптичні компоненти у відповідних пристроях з прецизійними механічними приводами і актуаторами. Досить сказати, що відстань між окремими елементами запису (бітами) в CD-диску становить близько 0,8 мкм, а в DVD-диску – 0,4 мкм. При цьому диски діаметром 120 мм мають ємність пам'яті 650 Мб і 4,7 Гб відповідно. Немає ніяких сумнівів, що і в найближчому майбутньому щільність запису буде наростати (рис. 4.15), розміри, займані одним бітом на носії будуть зменшуватися, а вимоги до точності позиціонування окремих компонентів системи збільшуватися.

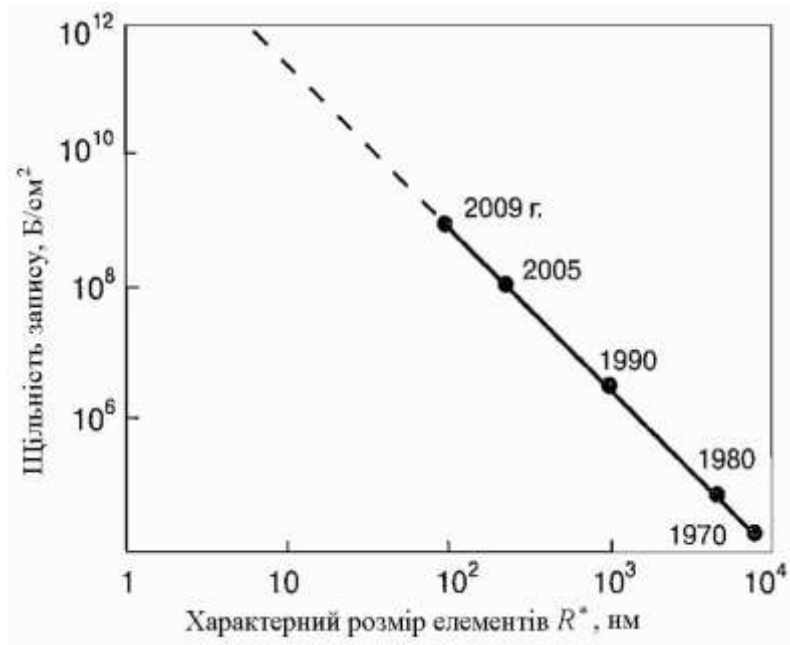


Рисунок 4.15 – Динаміка зміни параметрів засобів запису та енергонезалежного зберігання інформації

Серед багатьох важливих аспектів і проблем подальшого підвищення щільності запису зупинимося тільки на ключових матеріалах-носіях і процесах, що відбуваються в них під час запису (перезапису) інформації. Як видно з табл. 5.4, з позицій еволюційної парадигми вдосконалення систем накопичення і зберігання інформації найбільший інтерес представляють магнітні, оптичні, механічні та структурно-фазові характеристики середовищ, які використовуються для запису.

**Магнітні засоби зберігання.** Їх конструктивною основою служить тонка шайба зі сплаву алюмінію і магнію, покрита для надання твердості і гладкості 10-мікрометрового шаром скла або аморфного фосфіду нікелю (рис. 4.16). На нього напилюють шар хрому товщиною 20 нм, який служить підкладкою для власне магнітного носія. Зазвичай ним є шар магнітотвердого сплаву кобальту, платини і хрому, легovanого бором, товщиною 20 нм. Для надання необхідних трибологічних властивостей (зниження сил тертя

і зносу) зовнішньої поверхні диска і захисту магнітного шару від механічних пошкоджень, поверх останнього напилюють алмазоподібний вуглецевий шар (10 нм), а потім мастильний ( $\sim 1$  нм).

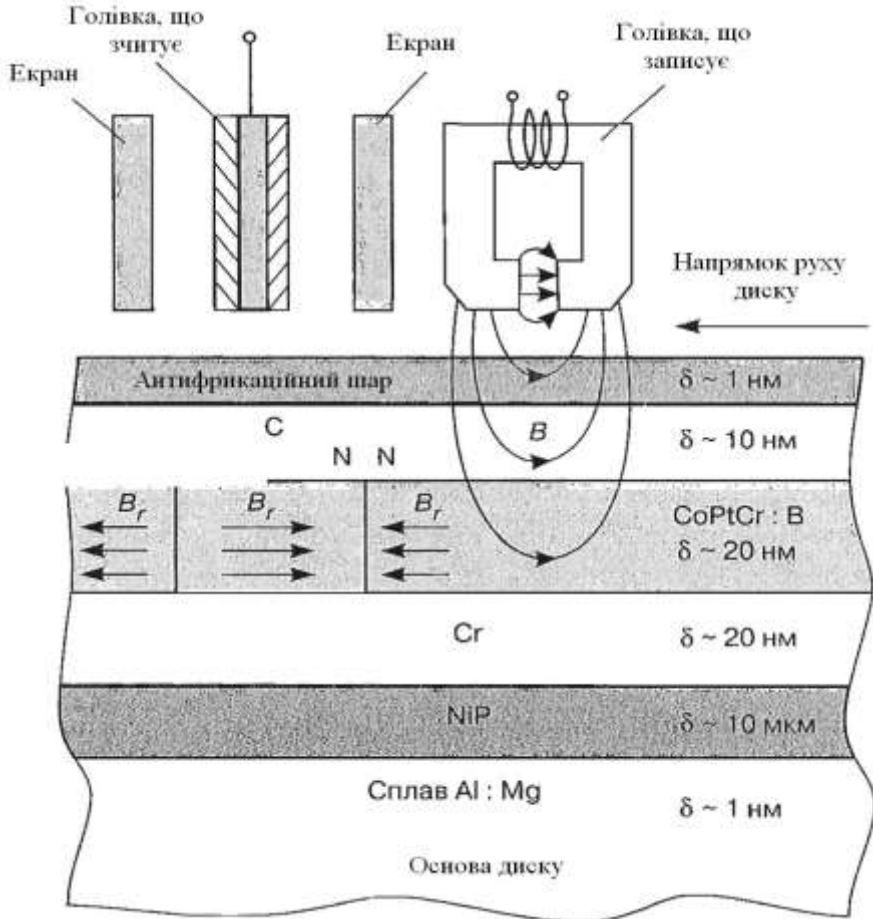


Рисунок 4.16 – Поперечний переріз жорсткого магнітного диска з індукційною магнітною голівкою, що записує та зчитує на ефекті гігантського магнетоопіру ( $B$  – магнітне поле; масштаби та пропорції не видержані)

З простої теорії випливає, що дозвіл зростає зі зменшенням зазору між голівкою і магнітним шаром і падінням товщини останнього. У сучасних системах на жорстких магнітних дисках

обидва ці розміри наближаються до 10 нм.

Зменшення поперечних розмірів біта в міру ущільнення запису не може відбуватися нескінченно, тому що це призводить до різкого погіршення ставлення сигнал / шум. Шумовий компонент обумовлений в основному зеренною структурою магнітного шару. Чим дрібніше зерно, тим нижче шум. Тому прагнуть виростити пористу структуру, представлену стовбчатими нанокристалами. У сучасних жорстких дисках на площі одного намагніченого біта вміщується кілька сот зерен розміром близько 10 нм. Іншими словами, внесок одного зерна в загальну намагніченість області, займаної бітом, вимірюється частками відсотка. Однак підтримувати це співвідношення в міру зменшення розмірів біта можна лише до певних меж, оскільки стійкість намагніченості до термічних флуктуацій падає зі зменшенням розмірів зерна. При деякому критичному значенні останнього (залежить від температури  $T$ ) феромагнітні властивості зникають і матеріал стає парамагнітним (ефект розмірного суперпарамагнетизму). Для  $T = 300$  К цей критичний розмір становить кілька нанометрів. При досягнутих до цього часу діаметрів поперечного перерізу зерна  $\sim 10$  нм і  $T = 300$  К час життя намагніченого стану оцінюється величиною близько 10 років. Таким чином, в рамках існуючої концепції межа мініатюризації запису на магнітному диску практично вже досягнута.

Подолати цей бар'єр можна в штучному магнітному середовищі, в якому окремі зерна розміром в декілька десятків нанометрів будуть розділені немагнітною речовиною. Зменшення розмірів біта зажадає дуже впорядкованого розташування магнітних областей в немагнітній матриці. Їх можна створювати методами нанолітографії або контрольованої самозбірки. Вже є експериментально здійснені демонстрації ефективності такого підходу.

**Магнітооптичні системи.** Принцип дії заснований на магнітооптичному ефекті Керра, що полягає в зміні площини поляризації плоскополяризованого світла при взаємодії з намагніченою поверхнею. (Плоскополяризоване світло - електромагнітні хвилі, у яких площині коливань векторів магнітної індукції і напруженості електричного поля, що зберігають певну орієнтацію в просторі). Середовищем, що несе інформацію, є шар напиленого феромагнетика, що складається з заліза, кобальту і тербію товщиною близько 25 нм (рис. 4.17). Оскільки він дуже чутливий до

вологи, його з двох сторін захищають шарами нітриду кремнію. Під нижнім з них містять відбиваючий шар алюмінію з тим, щоб світло двічі пройшло через плівку феромагнетика. Сигнал з фотодатчика з'являється завдяки тому, що до опорного пучку, відгалуженому оптичним розщиплювачем світлового потоку, додається відбитий промінь зі змінною площиною поляризації. Вихідний сигнал через контролер управляє рухомою оптичною системою (для оптимізації взаємодії світлового потоку з носієм).

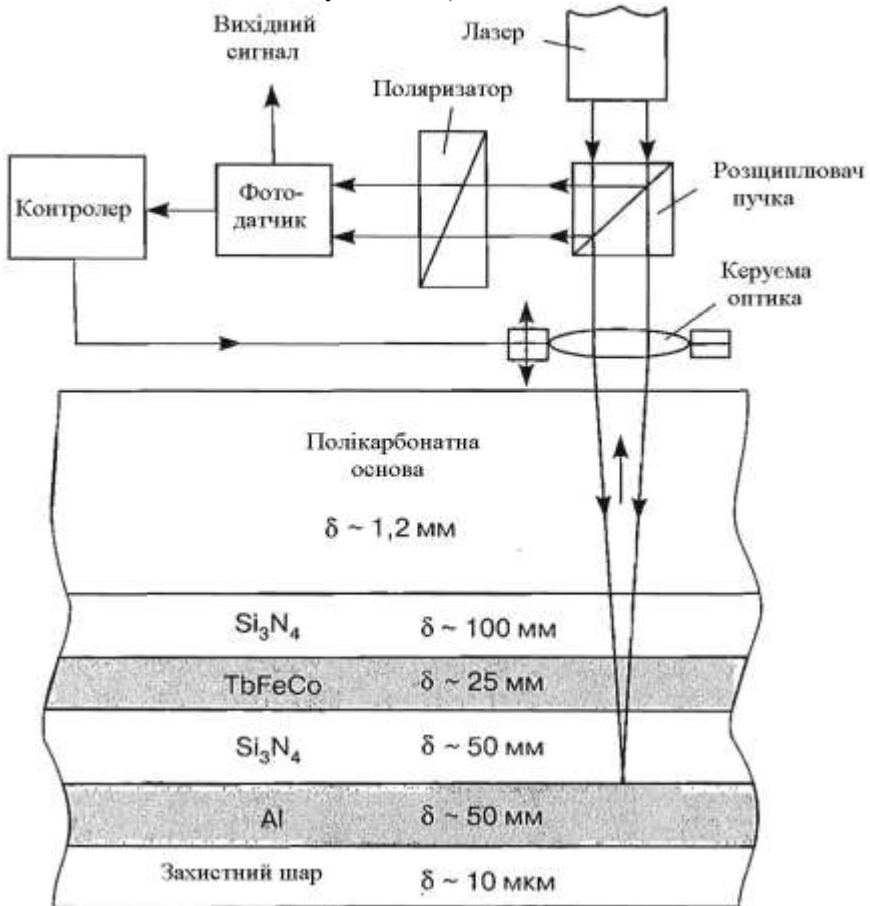


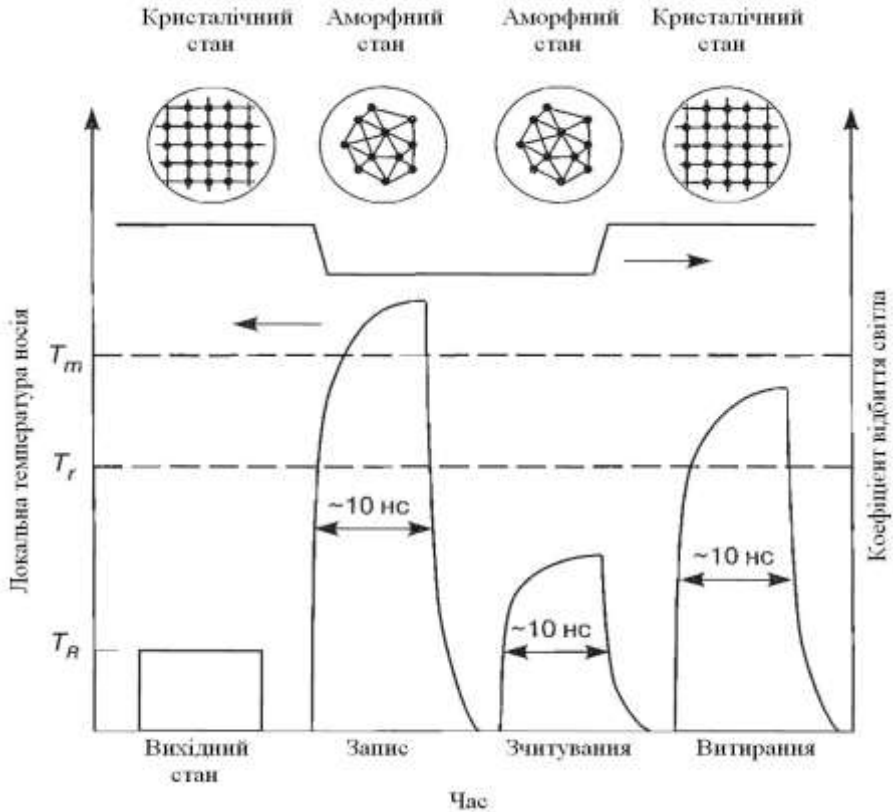
Рисунок 4.17 – Поперечний переріз магнітооптичного диска та лазерна система зчитування інформації (масштаби та пропорції не видержані)

Розігрів деякої області плівки сфокусованим лазерним пучком і накладення зовнішнього магнітного поля дозволяє створити намагнічену область і «вморозити» біт інформації в носій. Зрозуміло, вимоги до матеріалу носія тут набагато вищі і різноманітніші, ніж при простому намагнічуванні записуючою магнітною головкою. Вони можуть забезпечуватися частковою заміною тербію іншими рідкоземельними елементами (гадолінієм, діспрозієм і ін.), а залізо - іншими перехідними металами (кобальтом або нікелем).

**Системи зі зміною фазового стану носія.** Цей підхід полягає в локальній зміні фазового стану носія сфокусованим лазерним пучком, збереженні отриманої фази як завгодно довго, виявленні і зчитуванні записаного біта необмежену кількість разів без руйнування інформації і при необхідності стирання її, тобто повернення матеріалу в початковий фазовий стан.

Найбільш зручний і освоєний до теперішнього часу фазовий перехід «кристалічний стан - аморфний стан» вже використовується в найдосконаліших на сьогоднішній день перезаписуваних ( $R/W$ ) компакт-дисках формату DVD. Суть їх дії полягає в наступному. Спочатку носій (зазвичай багатокомпонентний сплав з температурою плавлення близько  $500^{\circ}\text{C}$ ) знаходиться в кристалічному стані. З метою запису біта інформації сфокусований лазерний пучок коротким імпульсом швидко нагріває невелику ділянку носія до температури вище точки плавлення  $T_m$  (рис. 4.18). Після вимикання світла починається інтенсивний тепловідвід в навколишні холодні шари матеріалу і температура розігрітої ділянки починає падати з високою швидкістю (більше  $10^9 \text{ K/s}$  в реальних умовах). Висока швидкість охолодження обумовлена малими розмірами перегрітої області ( $R^* \sim 100 \text{ нм}$ ), що відповідно до співвідношення  $\tau \approx (R^*)^2 / \chi$  дає час охолодження  $\tau \sim 10 \text{ нс}$  ( $\chi$ -коефіцієнт температуропровідності матеріалу матриці). Це призводить до фіксації атомної структури рідини і затвердіння розплаву в аморфному стані. Такий стан має відмінні від кристалічного оптичні, електричні та інші характеристики. Фактично відбувається і запам'ятовування біта інформації, що не вимагає в подальшому витрат енергії для свого збереження. Зчитування відбувається за допомогою лазерного пучка меншої інтенсивності, яка не руйнує аморфного стану. Для стирання цього біта необхідно знову розігріти відповідну ділянку, але тепер до температури рекристалізації (істотно меншою, ніж температура плавлення) і дочекатися повного

переходу аморфної фази в кристалічну.

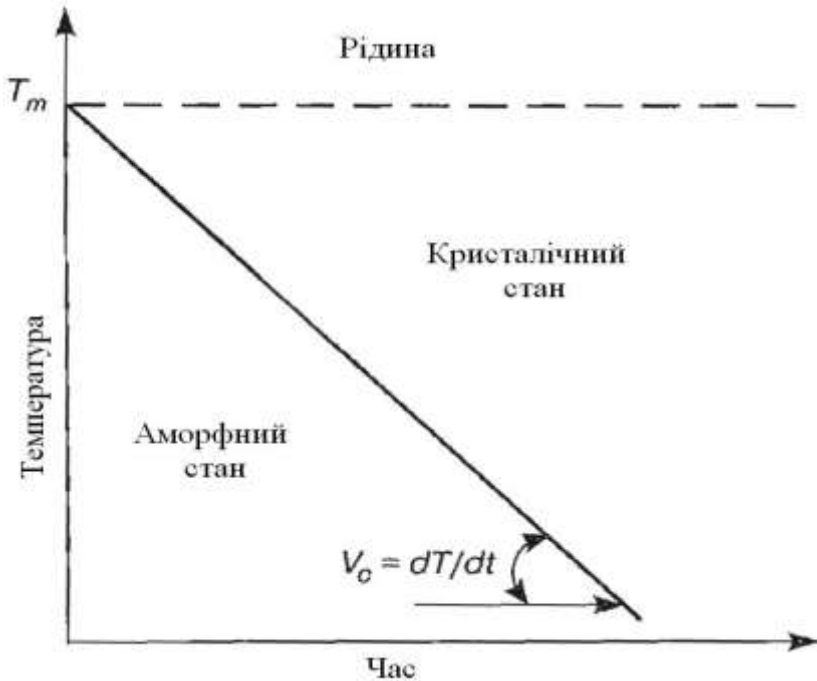


$T_m > T_r$  і  $T_R$  – температура плавлення, рекристалізації та навколишнього середовища відповідно

Рисунок 4.18 – Принципова схема запису, зчитування та витирання інформації в середовищі, яке іспитує фазовий перехід:

Перехід в аморфний стан з розплаву при швидкому охолодженні відбувається у великому числі багатокомпонентних сплавів при досягненні критичної швидкості охолодження  $v_c$  (рис. 4.19). Однак далеко не всі сплави мають яскраво виражену різницю в оптичних властивостях в кристалічному і аморфному стані, не створюють великих залишкових напружень в матриці, рекристалізуються з високою швидкістю при підвищеній температурі і зберігають аморфний стан при кімнатній температурі весь час. Такий набір властивостей, зокрема, має потрібний сплав германію, сурьми і

телуру. І гартування з розплаву, і рекристалізація аморфізованої ділянки в процесі стирання біта займає в ньому близько 10 нс до досягнутої щільності запису  $\sim 1$  б/мкм<sup>2</sup> (що відповідає  $\sim 100$  Мб/см<sup>2</sup>).



$T_m$  – температура плавлення;  $V_c$  – критична швидкість охолодження, яка забезпечує повну амортизацію

Рисунок 4.19 – Схема закалювання з метою отримання аморфного стану

Подальше збільшення щільності запису (аж до  $10^6$  б/см<sup>2</sup>) може бути досягнуто за допомогою технології, яка використовується в скануючих зондових мікроскопах, які працюють з ближнім полем оптичного випромінювача.

Існують також розробки, засновані на застосуванні фазового переходу «кристалічний стан - аморфний стан» в осередках пам'яті прямого доступу (DRAM). У них використовується різниця в провідності речовини, що знаходиться в різних станах. Дослідні зразки витримали більше  $10^{12}$  циклів «запис-стирання» при швидкості оперування 100 МГц і робочій напрузі  $\sim 1$  В.

**Флеш-картка.** Одним з видів незалежної пам'яті являють флеш-модулі. Принцип їх дії заснований на використанні двозатвірних польових транзисторів, один з затворів з яких називається «плаваючим». Підзатвірний діелектрик в них має тришарову структуру. Два зовнішніх шари - це, як правило, традиційний в кремнієвій технології оксид кремнію, внутрішній - з іншого діелектрика (наприклад, нітрид кремнію) з глибокими пастками носіїв.

Подача напруги на один з затворів призводить до заповнення цих пасток носіями і зміни порога відкриття каналу «витік-стік» по іншому затвору. Це і сприймається електронікою як запам'ятовується біт інформації. При відключенні харчування основний стан осередку зберігається, тобто така пам'ять є енергонезалежною. Її перевагою є відносна простота, висока швидкість обігу, а недоліком (в порівнянні з пам'яттю на жорстких дисках) - вельми обмежене число циклів «запис-перезапис» (максимум  $\sim 10^6$ ). В даний час сегмент флеш-модулів - один з найбільш швидко зростаючих на світовому ринку мікроелектроніки (рис. 4.20).

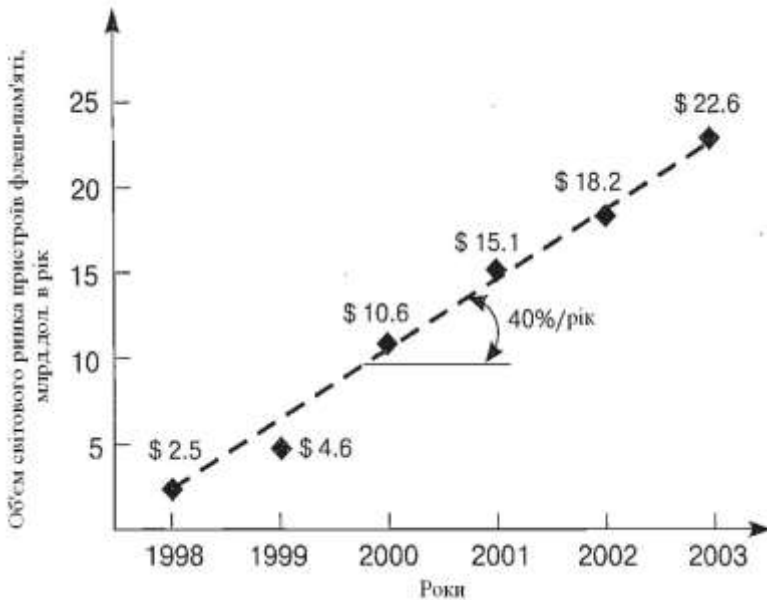


Рисунок 4.20 – Динаміка розвитку одного з самих швидко ростучіх сегментів ринку комп'ютерної техніки – пристроїв флеш-пам'яті

#### 4.2.5. Мікроелектроніка «поруч з кремнієм»

Частково технології близькі до «кремнієвих» вже були описані в попередньому розділі, присвяченому системам довготривалого зберігання даних. Інша потужна і перспективна галузь цього напрямку пов'язана з використанням бінарних напівпровідникових сполук, таких як силіцид германію, карбід кремнію, антимонід індію (з'єднання сурми і індію), арсенід галію, фосфід індію, нітрид галію, і інших, більш складних по складу. До них приєднуються з'єднання елементів II і VI груп Періодичної таблиці Менделєєва - сульфід, селенід або оксид цинку, а також пористий і механічно напружений кремній.

Що стосується напівпровідників із з'єднань елементів III і V груп ( $A^{III}B^V$  - з'єднань), то вони привертають увагу в першу чергу тим, що характеризуються високою рухливістю носіїв (табл. 4.5). Це автоматично збільшує швидкодію створених на їх базі приладів.

Таблиця 4.5 – Електронні характеристики деяких напівпровідників

| Характеристика                                                              | Матеріал |      |                                          |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------|------|------------------------------------------|-------|-------|
|                                                                             | Si       | GaAs | In <sub>0,53</sub> Ca <sub>0,47</sub> As | InAs  | InSb  |
| Рухомість електронів, $\text{cm}^2 \cdot \text{B}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ | 600      | 4600 | 7800                                     | 20000 | 30000 |
| Електронна швидкість насичення, $10^7 \text{ cm/c}$                         | 1,0      | 1,2  | 0,8                                      | 3,5   | 5,0   |
| Середній балістичний вільний пробіг, нм                                     | 28       | 80   | 106                                      | 194   | 226   |
| Ширина забороненої зони, eV                                                 | 1,12     | 1,42 | 0,72                                     | 0,36  | 0,18  |

На відміну від монокристалічного кремнію, на цих з'єднаннях легко побудувати високоефективні лазери і фотоприймачі. Причому великий вибір базових сполук і можливість ускладнювати їх склад шляхом заміщення частини атомів іншими (але з тієї ж групи) дозволяє глибоко варіювати ширину забороненої зони і спектральні характеристики приладів. Нарешті, їх можна вирощувати добре освоєними в «кремнієвій» технології методами у вигляді монокристалів, тонких плівок, епітаксійних гетероструктур, а також створювати інтегральні мікросхеми. Все це разом узятє і стимулює

увагу фахівців до «замінників» кремнію.

Інший важливий напрям використання альтернативних напівпровідників - створення оптоелектронних приладів, в першу чергу лазерів, світлодіодів, фотоприймачів і т. п.

Перші твердотільні лазери на основі арсеніду галію і фосфіду індію з'явилися близько 40 років тому. Велику роль в їх розвитку і просуванні на ринок зіграли піонерські роботи академіка Ж.І. Алфьорова зі співробітниками, що розділив в 2000р. Нобелівську премію з Г. Кремером. За цей час змінилося кілька поколінь напівпровідникових лазерів - від найпростіших на *p-n*- переходах і подвійних гетероструктурах до приладів на квантових колодязях і квантових точках. Вони знайшли широке поширення в телекомунікації (оптоелектронні канали зв'язку), системах запису і зберігання даних, пристроях побутової та промислової електроніки. Зазвичай вони працюють в ближньому інфрачервоному діапазоні ( $\lambda = 1,3 \dots 1,5 \mu\text{м}$ ), відрізняються високим ККД перетворення електричної енергії в світлову, як правило, досить надійні і мають термін служби  $10^4 \dots 10^5$  годин безперервної роботи. На протязі останніх 10 років ринок їх збуту ріс зі швидкістю близько 50% на рік. В останні роки інтенсивно зростає виробництво «блакитних» лазерів і ультрафіолетових сенсорів на основі нітриду галію.

Перспективним завданням є і створення інтенсивних джерел світла на основі  $A^{III}B^V$ -з'єднання. В даний час до 20% електроенергії, що виробляється витрачається на освітлення, яке здійснюється малоефективними лампами розжарювання і люмінесцентними світильниками. Заміна їх в побуті, на виробництві, автотранспорті напівпровідниковими світлодіодами з високим ККД і більшим терміном служби дозволить заощадити велику кількість енергії і палива.

Цікава і зворотна задача - вироблення електроенергії з міцних напівпровідникових сонячних батарей. Для того, щоб така енергетика стала конкурентоспроможною в порівнянні з традиційною, необхідно досягти ККД перетворення сонячного світла на рівні 20% або вище, тобто мати питому потужність  $\sim 150 \text{ Вт/м}^2$  при вартості батарей не більше 30 доларів за  $1 \text{ м}^2$ . Тоді собівартість виробленої енергії опуститься до 3...4 центів за кВт год, і не дивлячись на непрогнозовані денні варіації вироблення і добові пульсації потужності, які необхідно згладжувати акумулюючими пристроями,

сонячна енергія стане привабливою для великої енергетики. Однак сонячних батарей з такими характеристиками поки не створено. Тому існуючі геліостанції не вносять значимого внеску в енергетичний баланс великих територій, хоча давно і успішно використовуються для живлення автономних споживачів на Землі і в космосі.

Інший шлях вдосконалення мікроелектроніки можливий на базі різних модифікацій карбіду кремнію, з'єднань кремнію і германію і напруженого кремнію. Перші володіють високою термічною стійкістю, а решта – підвищеним швидкодійним і зниженим споживанням енергії. Однак вони не дають таких яскравих переваг, як з'єднання типу  $A^{III}B^V$ , хоча, з іншого боку, вимагають набагато менших інвестицій і зусиль для освоєння. Прихильники цього напрямку вважають, що вдосконалення «кремнієвих» технологій дозволить отримувати необхідні нанoeлектронні структури з кроком 25...30 нм на базі з'єднань  $A^{III}B^V$  вже в найближчі кілька років.

**Пористий кремній.** Кремній в різних модифікаціях дозволяє перетворювати світлову енергію в електричну, що давно використовується в сонячних батареях і фотоприймачах. Але зворотний процес - перетворення електричної енергії в оптичне випромінювання - в ньому вкрай неефективний внаслідок деяких особливостей його зонної структури. Однак в 1990р. Л. Кенхем з Великобританії виявив, що в іншій модифікації - високопористого кремнію спостерігається фотолюмінісценція з квантовим виходом до 10% (квантовий вихід – це відношення числа випущених часток до числа падаючих на речовину). Незабаром було повідомлено і про ефективну електролюмінесценцію з пористого кремнію. Цей матеріал отримують електрохімічним травленням поверхні монокристалічного кремнію в плавиковій кислоті. Залежно від режимів травлення можна отримувати різні структури пористості: систему каналів або стовпчиків діаметром від одиниць до тисяч нанометрів і глибиною від одиниць до сотень мікрометрів (рис. 4.21). Величину пористості при цьому можна варіювати від 5 до 95%.

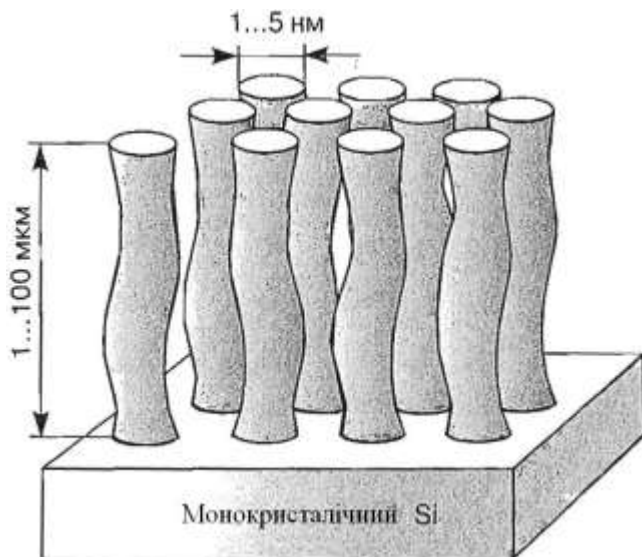


Рисунок 4.21 – Високопористий кремній у вигляді «щітки» з квантових ниток, добутих електрохімічним травленням поверхні монокристалічного кремнію

У структурах з високою пористістю і нанорозмірними порами або волокнами питома поверхня може досягати сотень квадратних метрів на грам. По суті, утворюється система паралельних квазіоднорічних квантових ниток, в результаті чого енергетичний спектр поверхневого шару істотно змінюється (внаслідок квантового розмірного ефекту). Тривалість обробки впливає на характер одержуваної приповерхневої структури і, як наслідок, на спектр люмінесценції. Його максимум може лежати як у видимій, так і в ближній інфрачервоній області (рис. 4.22). Таким чином, стає можливою генерація випромінювання червоного, зеленого і синього кольорів, що ідеально підходить для створення кольорових дисплеїв, в яких можна використовувати всього лише один матеріал і одну технологію.

Маючи такий матеріал можна створювати на поверхні підкладки лазерні випромінювачі, фотоприймачі і електронні компоненти, тобто гібридні оптоелектронні прилади, не виходячи за рамки «кремнієвої» матеріальної основи і технології. Крім цього, пористий кремній може використовуватися в оптичних інтерференційних фільтрах,

теплозахисних плівок, як буферний шар для металізації, в сенсорах та інших виробках опто- та мікроелектроніки.

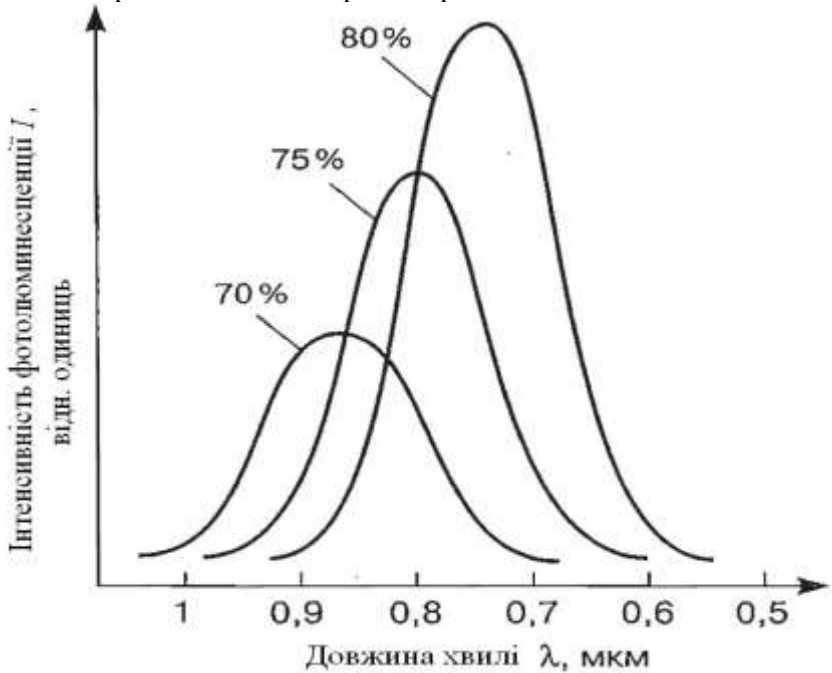


Рисунок 4.22 – Спектри фотолюмінесценції пористого кремнію при пористості, указаній на кривих

**Напружений кремній.** Розробки приладів з використанням напруженого (тобто пружно деформованого) кремнію почалися лише кілька років тому, але компанія «Intel» вже застосовує його в своїх серійних чіпах для збільшення швидкості перемикання осередків. Деталі технології не розкриваються, проте ясно, що розтягнення кристалічної решітки під дією спеціально наведених внутрішніх напружень деформує електронні орбіталі ковалентних зв'язків між атомами і робить рухливість електронів у зоні провідності вищою в напрямку розтягування. Стиснення решітки, в свою чергу, збільшує рухливість дірок. Додатково наносяться при підвищених температурах шари, які мають відмінні від кремнію коефіцієнти термічного розширення, при охолодженні до кімнатної температури створюють деформації необхідного знака. Деформація решітки кремнію всього на 1% дає збільшення швидкості перемикання в польовому транзисторі

до 20%. При цьому собівартість транзистора збільшується всього на 2%. Це яскравий приклад того, як механічні фактори можуть сильно вплинути на електронні характеристики напівпровідника і приладу на його основі.

#### 4.2.6. Електроніка «без кремнію»

У цьому розділі будуть розглянуті деякі перспективні напрямки розвитку «некремнієвої» електроніки, які поки знаходяться в стадії фундаментальних розробок, зорієнтованих на розвиток наноелектроніки наступного покоління. Ця найбільш радикальна стратегія розвитку електроніки відмовляється від використання кремнію в якості основи інтегральних схем і передбачає розробку нових революційних нанотехнологій. Залежно від хіральності одностінних трубок, структури і дефектності багатостінних вони можуть мати самі різні транспортні властивості. Так, електропровідність, що має квазіодномірний характер, визначається електронною зонною структурою, розсіюванням носіїв заряду на домішках і коливаннях атомів у вузлах кристалічної решітки. У фізиці твердого тіла теплові коливання атомів прийнято описувати мовою квазічастинок - фононів. Це дозволяє уніфікувати підходи до взаємодії електронів (і інших частинок) з іншими частинками і квазічастинками в твердому тілі.

У бездефектних одностінних трубках з металевим типом провідності при низьких температурах можливий балістичний режим переносу заряду, при якому величина провідності  $G$  визначається співвідношенням Ландау:  $G = 4e^2/\hbar$ , де  $e$  - заряд електрона, а  $\hbar$  - постійна Планка. Опір такого провідника не залежить від його довжини і становить десятки кілоом (в залежності від числа квантових станів для носіїв). Такий режим реалізується в разі, коли відстань між контактами менше довжини вільного пробігу носіїв, що цілком реалістично для умов застосування нанотрубок в якості сполучних провідників субмікронних розмірів. Це дуже зручно для виконання внутрічіпових з'єднань. Вуглецеві нанотрубки були неодноразово випробувані експериментально в цій якості і показали прекрасні результати. Так, в одній з недавніх робіт багатостінна нанотрубка

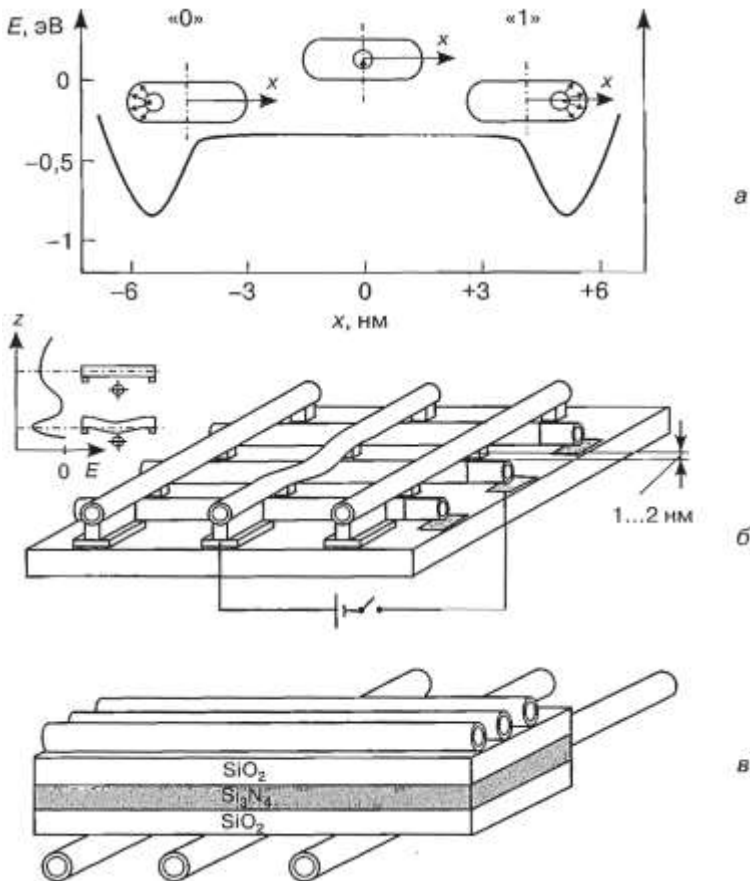
демонструвала стійкість протягом більш ніж 300 годин безперервної роботи при щільності струму  $j$ , яка рівна  $2 \times 10^{10}$  А/см<sup>2</sup> (!). Мідний провідник такого перетину в цих же температурних умовах руйнується вже при  $j \approx 10^7$  А/см<sup>2</sup>. Для порівняння зазначимо, що плавкі мідні запобіжники міліметрового розтину руйнуються при  $j \approx 10^4$  А/см<sup>2</sup>. Така різниця зумовлена поліпшенням умов теплообміну в міру зменшення поперечного перерізу провідника (при фіксованій довжині провідника і інших рівних умовах величина площі поверхні теплообміну зменшується пропорційно величині характерного поперечного розміру  $R^*$  (наприклад, радіуса), а потужність Джоулевого тепловиділення - як  $(R^*)^2$ ).

З'єднання двох одностінних нанотрубок з різною величиною або типом провідності в одну нанопроволоку утворює діод нанометрових розмірів. Найпростіше реалізувати цю ситуацію, з'єднавши трубки з різною хіральністю. Дві схрещені нанотрубки, що наводяться в дотик (наприклад, механічним або електричним полем) також утворюють діод, поєднаний з перемикачем.

Нанотрубки з властивостями напівпровідників можуть використовуватися в польових транзисторах подібно кремнію. Роль регульованого провідного каналу грає нанотрубка, а роль ізольованого затвора - кремнієва підкладка з тонкою плівкою оксиду на поверхні. Виміри напруги на затворі від +6 до -2 В змінює величину провідності каналу майже в  $10^5$  раз. За кілька років розвитку (вперше можливість створення транзистора на нанотрубці була продемонстрована в 1998 р.) вдалося значно поліпшити характеристики нанотрубчатих польових транзисторів і наблизити їх до таких у кращих «кремнієвих» при значно менших розмірах. На цих же принципах вдалося побудувати експериментальні логічні пристрої і елементи пам'яті.

Число ідей і практичних варіантів використання нанотрубок в наноелектроніці множитьсся з кожним роком. Крім традиційних підходів застосування нанотрубок в електроніці дає і унікальні можливості, які відсутні у кремнієвої бази. Так, групою С. Іджими – відкривача нанотрубок - як осередку пам'яті було запропоновано використовувати коротку, закриту з двох сторін трубку з розміщеною в ній молекулою фулерену  $C_{60}$  (рис. 4.23, а). Ван-дер-Ваальсові сили між ними нарастають поблизу кінців нанотрубки, що призводить до виникнення двоямного потенціалу. Одному крайньому положенню молекули  $C_{60}$  можна приписати логічний «0», а іншому - логічний «1».

Перемикання між цими станами можна забезпечити, помістивши атом металу в порожнину молекули фулерену. Метал іонізується, і в результаті такий комплекс, званий ендоедральним, набуває заряд або дипольний момент. Додаток електричного поля уздовж осі трубки призводить до переміщення цього «човника» з одного крайнього положення в інше, що і забезпечує управління осередком. Відключення поля не призводить до зміни досягнутого стану, оскільки човник перебуває в одній з двох потенційних ям, тобто реалізується довгострокова пам'ять без енергоспоживання.



*a* – з молекулою фулерену у внутрішній порожнині; *б* – з локально деформуємими трубками; *в* – з ізолюючим шаром, який має глибокі ловушки електронів

Рисунок 4.23 – Пристрої на НТ, які запам'ятовують

Вчені з Гарвардського університету запропонували конструкцію пам'ятної матриці, в якій два ряди нанотрубок розміщені під кутом  $90^\circ$  в паралельних площинах, розділених проміжком  $1 \dots 2$  нм (рис. 4.23, б). Така система також характеризується двоємним енергетичним профілем, створюваним силами пружності в самих трубках і ван-дер-ваальсовими силами тяжіння між ними. При різниці потенціалів до будь-якої пари трубок, що належать різним шарам, тобто до вибраного вузла матриці, викликає вигин верхньої трубки і її тяжіння до нижньої. При достатньому напруженні (порядку одиниць вольт) відбувається дотик трубок, і опір між ними падає на кілька порядків величини, що легко реєструється обслуговуючою електронікою. В правильно розрахованій конструкції сили Ван-дер-Ваальса продовжують утримувати трубки в контакті і після зняття напруги, тобто теж реалізується осередок незалежної пам'яті. Стирання запам'ятованого біта інформації можна забезпечити додатком напруги до трубок даного вузла в однаковій полярності. Однойменні заряди відштовхуються, що призводить до розчіплювання трубок в вузлі і поверненню осередку пам'яті в початковий стан. Оцінки, зроблені авторами на основі аналізу сил і результатів експериментів, що враховують модулі пружності, необхідні зазори і прогини «нанострун», показують, що можливе створення матриць динамічної пам'яті з розмірами вічок  $5 \times 5$  нм, щільністю запису  $\sim 10^{12}$  біт/см<sup>2</sup> і швидкодією  $\sim 100$  ГГц.

Ще один приклад побудови запам'ятовуючої матриці на нанотрубках показаний на рисунок 4.23, в. Верхній шар трубок з металевою провідністю відділений від нижнього, напівпровідникового тришаровим діелектриком з оксиду і нітриду кремнію ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ ). Таким чином, в кожній точці перетину трубок утворюється індивідуальний польовий транзистор. Внутрішній шар з нітриду кремнію здатний захопити інжектвані носії (електрони, «вприснуті» з нанотрубок), що зрушує величину критичної напруги відкриття транзистора. Це і покладено в основу принципу дії такої пам'яті, вельми схожою з освоєним в технології флеш-карток.

Незважаючи на те, що електроніка на нанотрубках має цілком прийнятні електричні характеристики і може мати щільність упаковки елементів, недосягну в кремнієвій технології, для реальної конкуренції з останньою необхідний перехід від лабораторних зразків до масової технології. Окремі успіхи в цьому напрямку вже досягнуті:

існує безліч способів вирощування і управління ростом нанотрубок, їх сортування і вистроювання в задані конфігурації, підведення контактів і т.п. Однак все це вимагає ще пов'язання і об'єднання в єдиний технологічний процес з економічними характеристиками, які, як мінімум, не поступаються кремнієвій планарній технології. Для масового використання цих напрацювань необхідно навчитися вирощувати трубки із заданими властивостями в великих кількостях і простими способами з'єднувати їх в необхідні електричні схеми. Цього можна добитися різними методами, наприклад, формуючи їх в намічених місцях на підкладці, пришиваючи до них функціональні групи і створення умови для самоорганізації і збірки. Більшість описаних в публікаціях пристроїв на нанотрубках поки створені в одиничних екземплярах в лабораторних умовах ціною великих витрат часу і праці. Їх характеристики не відрізняються хорошою відтвореністю і надійністю. Так що на шляху до масових технологій необхідно ще подолати чимало перешкод технічного характеру.

Ще більш революційною виглядає перспектива переходу електроніки з кремнієвої основи на вуглецеву, побудовану на базі графену - двовимірного плоского шару моноатомної товщини. Він має низку абсолютно незвичайних властивостей, що дозволяє сподіватися на створення унікальних елементів електроніки, побудованих на нових принципах. Це і одноелектронні транзистори, і сенсори з екстремальною чутливістю, і спінтронні пристрої, і багато іншого. Однак наука про графені робить тільки перші свої кроки, і дуже важко передбачити всі можливі наслідки її розвитку.

#### **4.2.7. Квантові пристрої і молекулярна електроніка**

Серед альтернативних підходів наноелектроніки найбільш революційними є ті, які наближають нас до квантових меж, покладених самою Природою - це один електрон, один спин, квант магнітного потоку або енергії і т. д. Швидкодія при цьому буде вимірюватися в терагерцах ( $\sim 10^{12}$  операцій в секунду), щільність запису інформації досягати  $\sim 10^3$  ТБ/см<sup>2</sup> (що на багато порядків вище, ніж сьогодні), а енергоспоживання відразу ж знизиться на кілька порядків. При такій щільності запису в вінчестері розміром з

наручний годинник можна було б розмістити фотографії, відбитки пальців, медичні карти і біографії всіх, без винятку жителів Землі або велику університетську бібліотеку.

Для оперування в двійковій системі числення необхідні елементи, які можуть перебувати в двох стійких (стабільних в часі і не руйнівних тепловими флуктуаціями) станах, відповідних логічним «0» і «1», і між якими може реалізовуватися швидке перемикавання. Такі функції цілком може виконувати електрон в дворівневій системі (наприклад, в двоатомній молекулі), переходячи з одного атома на інший. З створення такого «одноелектронного» пристрою – заповітної мрії інженерів – почалося б освоєння світу «одноелектроніки». Для порівняння згадаємо, що сучасні електронні засоби неекономно «витрачають» сотні-тисячі електронів на одну операцію.

Інша можливість полягає в переорієнтації спіна електрона, у якого може бути тільки два стійких стани в просторі. Такі перемикавання не вимагають переміщення електронів з місця на місце, як в традиційній електроніці, і тому можуть відбуватися за дуже малі часи ( $\sim 10^{-15}$  с) і з мінімальними витратами енергії. На цьому принципі ґрунтується зовсім новий напрямок в науці і нанотехнології – спінтроніка.

Велику перспективу застосування в наноелектроніці, наносенсорній техніці та інших областях мають низькорозмірні квантові структури, які інтенсивно вивчаються фізикою в останні кілька десятиліть. Зазвичай це напівпровідникові або надпровідні об'єкти, що мають атомарний масштаб в одному, двох або всіх трьох вимірах. Їх властивості можуть різко відрізнятися від об'ємних структур для того ж матеріалу внаслідок яскравого прояву квантових закономірностей поведінки.

Різні варіанти основних технологій отримання низькорозмірних структур - молекулярно-променевої епітаксії (нарощування одного кристалічного матеріалу на інший в умовах вакууму) та хімічного осадження - дають можливість отримання двовимірних (тонкі плівки), одновимірних (квантові дроти) або нульвимірних (квантові точки) утворень. Ці структури вже використовуються і будуть застосовуватися ще ширше в електронних і фотонних приладах. Велику роль в отриманні таких об'єктів відіграють також процеси самоорганізації, в яких необхідна структура створюється з менш впорядкованим шляхом самозбірки.

В якості найбільш відомого застосування низькорозмірних систем можна привести використання квантових точок для створення лазерів, побудованих на гетероструктурах. Квантові точки мають перспективи широкого застосування і в детекторах інфрачервоного випромінювання (зокрема, в області довжин хвиль 8...14мкм, яка відповідає максимуму теплового випромінювання людського тіла), для створення суперщільної пам'яті з осередками, в які захоплюється один або кілька електронів та ін.

Одним із шляхів радикального оновлення принципів схемотехніки в електроніці є використання надпровідних елементів, заснованих на ефекті Джозефсона - протіканні надпровідного струму через тонкий шар діелектрика, що розділяє два надпровідника (якщо обидва метали переходять в надпровідний стан, опір контакту між ними зникає). Елемент Джозефсона є дві надпровідні плівки, розділені тонким шаром ( $\sim 1$  нм) діелектрика. Такі надпровідники називаються слабкоз'язані, а саму надпровідність в даній системі позначають як «слабку». Принцип дії цих елементів оснований на квантових закономірностях поведінки одного або деяких джозефсоновських контактів, включених в звичайний електричний ланцюг. Струм і створений ним магнітний потік в ланцюгах при цьому квантуються, подібно до того, як квантуються електронні орбіталі і рівні енергії в окремому атомі. Через це в кільці, що складається з двох джозефсоновських контактів, включених паралельно, може укладатися тільки ціле число довжин електронних хвиль, а всередині кільця може існувати не будь-який магнітний потік, а тільки кратний цілому числу квантів магнітного потоку  $\Phi_0 = \hbar 2e \approx 2 \cdot 10^{-15}$  Вб (де  $e$  - заряд електрона, а  $\hbar$  – постійна Планка). Це забезпечує автоматичний перехід від аналогового способу подання інформації до дискретного. Використання слабкоз'язаних надпровідних структур дозволяє досягти в пристроях квантового кодування і передачі даних гранично низьких рівнів шуму і енергоспоживання при робочих частотах близько  $10^{12}$  Гц.

У фізичних лабораторіях до теперішнього часу розроблено безліч джозефсоновських елементів і пристроїв, що мають обширні перспективи застосування в якості генераторів і приймачів міліметрових і субміліметрових випромінювань, логічних елементів і осередків пам'яті, пристроїв квантового кодування і передачі даних, високочутливих датчиків магнітного поля, електричного заряду,

напруги, струму, теплового потоку і т. д.

Елементи так званої швидкої одноквантової логіки, в яких одиницею інформації є квант магнітного потоку, дозволяє обробляти сигнали з частотами, що перевищують 100 ГГц, при вкрай низьких втратах енергії. Особливо приємно те, що така структура є одночасно і логічним елементом, і коміркою пам'яті. Оскільки обсяг переданих в мережі Інтернет даних подвоюється кожні 100...120 днів, в найближчій перспективі навіть найбільш передові напівпровідникові прилади не зможуть пропускати такі великі потоки. Тривимірні надпровідні структури, що складаються з складених в стопу джозефсоновських електронних схем, бачаться як практично єдина реальна альтернатива планарним напівпровідниковим мікросхемам, які зараз використовуються для обробки великих обсягів інформації.

Освоєння нових фізичних принципів дозволяє створювати принципово нові класи обчислювальних систем на основі квантових низькорозмірних структур – квантові комп'ютери. Вже розроблені квантові алгоритми обчислень, що дозволяють вирішувати завдання, які свідомо нерозв'язні з використанням традиційних комп'ютерів, заснованих на детерміністичній бінарній логіці (управління станом класичних осередків, що оперують логічними «0» і «1»). Квантовий біт (або кубіт - найменший елемент для зберігання інформації в квантовому комп'ютері) повинен являти собою квантову когерентну дворівневу систему, наприклад, об'єкт, що має електронний спин  $+1/2$  або  $-1/2$ . У такій гіпотетичній (поки) обчислювальній машині інформація зберігається, обробляється і передається по квантово-механічним законам у вигляді хвильової функції системи, що складається з більшого числа кубітів. Колосальне збільшення обсягу і швидкості оперування інформацією в цьому пристрої буде зумовлено не просто зменшенням часу однієї операції, а максимально можливим в природі розпаралелюванням обчислювань, лімітуються тільки квантовою межею. Одночасно зможуть бути вирішені на новому рівні питання кодування і криптографії. В даний час йдуть пошуки підходящої для реалізації кубіта наноструктури і розвивається кілька підходів до рішення цієї проблеми. Звісно ж, що наноструктурована джозефсоновська електроніка якнайкраще підходить в якості фізичного середовища для конструювання квантових комірів.

На основі двовимірних сіток джозефсоновських контактів може бути також створений новий тип комп'ютерної пам'яті, що будується

не так на базі традиційної логіки, а використовує асоціативну, розподілену по всій структурі пам'ять, подібно нейронним мережам живих організмів. Така система буде здатна розпізнавати образи, розуміти оперативні рішення в реальному часі в багатофакторних ситуаціях (наприклад, в економіці, оборонних завданнях, космічних дослідженнях і т. д.) без механічного перебору всіх можливих варіантів. Слід зазначити, що поряд з гарячими прихильниками описаного вище підходу, у квантових обчислень і комп'ютерів є і строгі опоненти, які вважають цю задачу в принципі нездійсненною.

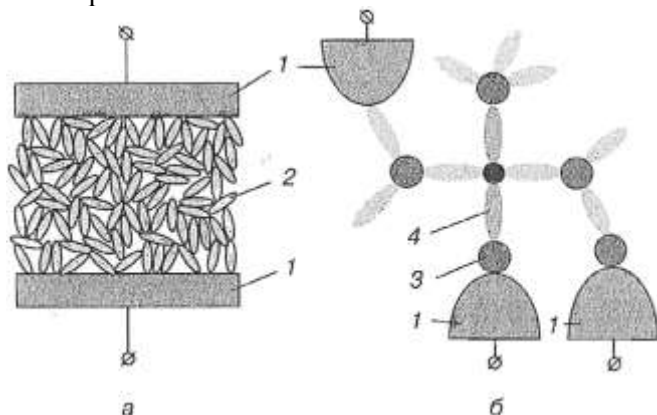
Для реалізації більшості описаних вище підходів (які використовують надпровідність і інші квантові дефекти) необхідне глибоке охолодження системи, щоб пригнітити теплові флуктуації, здатні зруйнувати необхідну впорядкованість в системі (хоча до графену це не стосується - квантові ефекти в них спостерігаються і при кімнатній температурі). Створення надпровідності, навіть високотемпературної, вимагає охолодження системи до температури рідкого азоту (нижче 100 K), а надпровідності в металах - до температури рідкого гелію (4,16 K). Це обумовлює додаткові витрати коштів і енергії. Тому кріогенна електроніка мабуть, не конкуруватиме з традиційною напівпровідниковою в існуючих вже зараз областях застосування. Її завдання - забезпечити основу для нових поколінь суперкомп'ютерів і високопродуктивних опорних телекомунікаційних систем, створення яких було б комерційно виправдано, незважаючи на витрати, зумовлені необхідністю глибокого охолодження.

В даний час одним з найбільш просунутих напрямків застосування надпровідності структур з джозефсоновськими переходами є конструювання датчиків - реєстраторів малих сигналів з чутливістю поблизу фундаментальної квантової границі. Завдяки такій високій чутливості, яка в тисячі і десятки тисяч разів перевищує характеристику традиційних напівпровідникових пристроїв, можна вимірювати заряди в тисячні частки електронні (якби вони існували в природі) і магнітні поля, які в мільйони разів менше магнітного поля Землі. Поряд з рекордною чутливістю, датчики на основі надпровідникових квантових інтерферометрів (комбінації контактів Джозефсона), названих СКВІДами, мають виключно низькі шуми. Це дозволяє використовувати їх в безконтактній медичній діагностиці (магнітокардіографи, магнітоенцефалографи для реєстрації діяльності

серця і мозку відповідно). На порядку денному - створення високорозв'язувальної магнітно-резонансної томографії, яка дозволяє спостерігати функціонування органів, внутрішньоутробний розвиток плода і т. п. в реальному масштабі часу.

Ще один альтернативний напрям розвитку електроніки, який дозволяє реалізувати багато її функцій і одночасно радикально зменшити розміри окремих елементів - використання макромолекул і їх фрагментів в електричних ланцюгах. Багатьма спеціалістами молекулярна електроніка розглядається як реальний конкурент «кремнієвої» електроніки в недалекому майбутньому. Існує два підходи до конструювання подібних пристроїв. У першому - між електродами знаходиться велика кількість молекул, які утворюють аморфну або полікристалічну структуру.

Електричний контакт з електродами і між окремими молекулами здійснюється в випадкових точках (рис. 4.24, *а*). Такі прилади можна назвати об'ємними багатомолекулярними системами. Вони вже широко використовуються при створенні рідкокристалічних дисплеїв, світлодіодних випромінювачів і матриць на органічних молекулах. Ведуться розробки логічних компонентів електроніки на базі полімерних плівок замість кремнію. Це дозволить створювати м'які, гнучкі чіпи, які можна буде легко вбудовувати в папір, тканини, пакувальні матеріали.



*а* – об'ємних, з хаотичним роз положенням великого числа молекул;  
*б* – одномолекулярних з підключенням електродів до певних атомів і зв'язкам у молекулі; 1 – електрод; 2 – молекула; 3 – атом; 4 – міжатомний зв'язок

Рисунок 4.24 – Два підходи до моделювання молекулярних пристроїв

У другому, більш радикальному підході пропонується використовувати поодинокі органічні молекули (рис. 4.24, б) для створення осередків пам'яті, логічних ключів, випромінювачів і приймачів світла, з'єднувальних провідників і інших елементів наноелектроніки майбутніх поколінь. Залежно від природи задіяних підвідних електродів виділяють два підкласи приладів: чисто молекулярні (з молекулярними провідниками) і гібридні (з металевими або напівпровідниковими провідними містками). Ряд молекул, здатних самоорганізовуватися і утворювати впорядковані двовимірні і тривимірні структури, представляє особливий інтерес для наноелектроніки. Такими об'єктами зараз інтенсивно займається супрамолекулярна хімія.

Вперше пропозиції використовувати органічні молекули в якості елементів електроніки прозвучали в середині 70-х рр. минулого століття. Однак труднощі маніпулювання окремими молекулами і підключення електродів в певних її місцях змусили обмежитися лише теоретичним аналізом проблеми і комп'ютерним моделюванням конкретних ситуацій. Але розвиток зондових методів дослідження і маніпуляції окремими атомами і молекулами дозволило в кінці минулого століття приступити до експериментальних робіт.

У макромолекул є одна безперечна перевага перед малоатомними неорганічними кластерами (металевими, напівпровідниковими): сталість складу і властивостей (для молекул даної речовини). Як уже згадувалося, характеристики кластерів з властивостями квантових точок, дрітків, ям і подібних нанооб'єктів дуже залежать від числа атомів в них, яке при створенні важко контролювати з точністю до одиниці. Сталість же складу молекул передбачає повну ідентичність і відсутність розкиду параметрів молекулярних елементів електроніки на відміну від побудованих на неорганічних малоатомних кластерах. Нижче будуть розглянуті принципи і декілька конкретних реалізацій мономолекулярних електронних компонентів.

Перша проблема, яка повинна бути вирішена в молекулярній електроніці, пов'язана зі створенням контакту підвідних провідників з молекулою в заданому місці. В принципі, для цього підходять як довалентні, так і ван-дер-ваальсові зв'язки. Перші дають дуже міцне з'єднання, але ускладнюють можливість самоорганізації структури, що складається з декількох молекул. Другі допускають самоорганізацію,

але не забезпечують надійного з'єднання в умовах кімнатної температури. В якості електродів зручно використовувати золото завдяки його високій стійкості до окислення. Найбільш досліджуваною групою, котра утворює ковалентний зв'язок з золотим електроном, є сульфогрупа ( $-SH$ , наприклад, в тіолах). Це одна з дуже рідкісних кінцевих груп в органічних молекулах, здатними утворювати ковалентний зв'язок з благородними металами, зокрема, з золотом. Можливо також застосування пар селен-золото, сірка-срібло та ін.

Потенційно органічні молекули здатні виконувати практично всі функції, які зараз забезпечуються твердотільною напівпровідниковою електронікою (табл. 4.6). Теоретично проаналізовано безліч молекулярних конфігурацій, а для деяких аналогів типових «кремнієвих» пристроїв отримано експериментальне підтвердження їх працездатності.

Таблиця 4.6 – Фундаментальні властивості органічних молекул і їх можливі додатки в електроніці

| Властивості                    | Можливі додатки                                                                                  |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Електрична провідність         | Нанопроволоки, контакти, з'єднання, сенсори, діоди, перемикачі, транзистори, інтегровані прилади |
| Оптоелектронні прояви          | Сенсори, випромінювачі, дисплеї, фотоелектронні перемикачі, оптична пам'ять і логіка, процесори  |
| Молекулярний магнетизм         | Магнітна пам'ять; процесори, з'єднані з пам'яттю                                                 |
| Структурна та електронна зміна | Сенсори, посувачі, актуатори, сканери, пам'ять                                                   |
| Конформаційна лабільність      | Сенсори, перемикачі, пам'ять                                                                     |

Розглянемо ряд характерних прикладів.

В якості провідників перспективні молекули, які мають стріжнеобразну форму (подібне обговорювалося вище нанотрубок). Зазвичай це полімери з регулярною структурою. Добрими кандидатами на роль нанопроволок є, наприклад, ланцюги, що чергуються одинарними і подвійними зв'язками. Великий інтерес в цьому плані становлять також ароматичні сполуки і полімери на їх

основі (політіофен, поліпірол і ін.), оскільки  $\pi$ -електрони в бензолному кільці делокалізовані і добре з'єднуються в провідні ланцюжки подвійними або потрійними зв'язками (поліфеніленвінілен, поліфеніленетінілен і ін.)

Полімерні молекули (алкани і ін.) і матеріали на їх основі традиційно використовуються в якості діелектриків. Однак для будівлі нанометрових ізоляційних прошарків їм не вистачає жаростійкості. Тому на роль молекулярних ізоляторів проглядаються більш жорсткі тіофенілзаміщені бензени, металоорганічні комплекси та інші сполуки.

Об'єднання ланок за допомогою донорно-акцепторних зв'язків через зв'язуючу групу створює молекулу з вентильними характеристиками, подібними  $p$ - $n$ -переходу в напівпровідниках. Через труднощі підключення електродів до певних місць відповідних молекул спочатку діодний ефект досліджували на квазідвовимірних плівках Ленгмюра-Блоджетт мономолекулярної товщини. Однак з появою зондових мікроскопів і маніпуляторів вдалося через сульфогрупи приєднуватися за допомогою позолочених електродів нанометрового масштабу і до окремих поліароматичних молекул. Це дало можливість створити молекулярні діоди з цілком прийнятними характеристиками.

Наступне за складністю завдання – конструювання молекулярних перемикачів і елементів пам'яті. Їх фізичною основою можуть бути різні бістабільні системи, побудовані на базі органічних молекул. До теперішнього часу вже опубліковано кілька великих оглядів і книг по молекулярним перемикачам. Класифікацію цих пристроїв можна представити у вигляді двовимірної сітки, по горизонталі на якій відкладені перемикаючі фактори (нагрівання, освітлення, електрична напруга, магнітне поле і т. д.), а по вертикалі – перемикаюча властивість (провідність, намагніченість, поляризація і т. п.). У вузлах цієї сітки знаходяться молекулярні перемикачі різних типів, реалізовані на відомих або сконструйованих спеціально молекулярних системах. В якості прикладу одного з них на рисунку 4.25 показана схема тригера з двома стійкими положеннями, виконана на катенановій молекулі (катенани - хімічні сполуки, циклічні фрагменти яких пов'язані подібно ланкам ланцюга, без участі хімічних зв'язків).

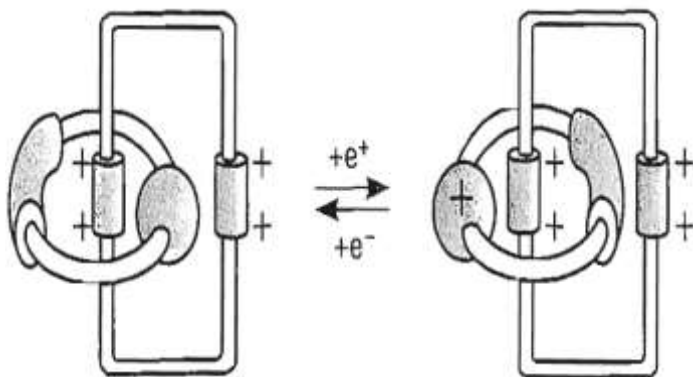


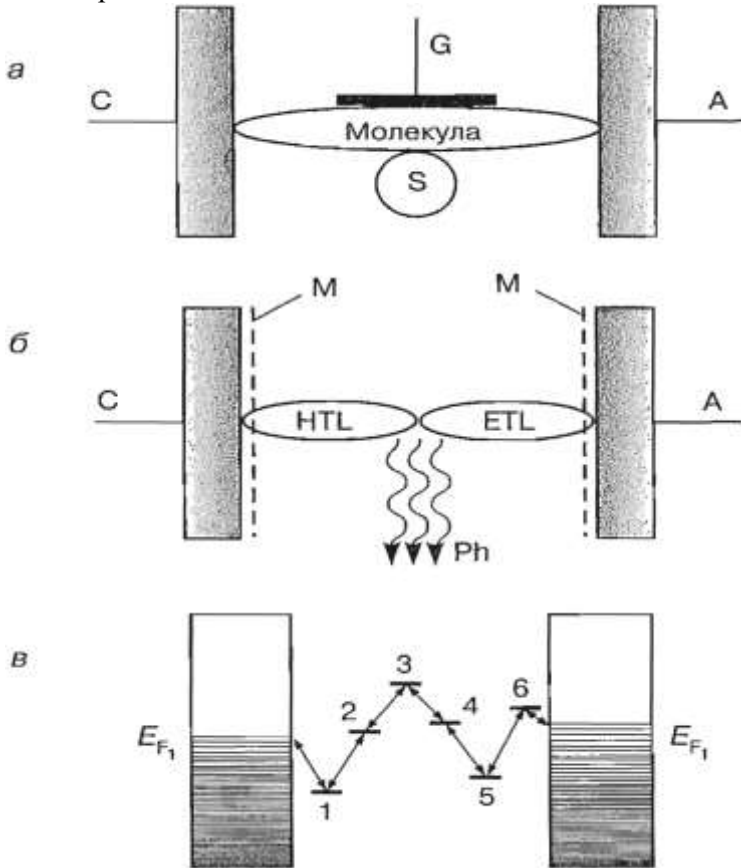
Рисунок 4.25 – Схема перемикача (комірки пам'яті) на катенановій молекулі, яка змінює конформацію внаслідок приєднання або утрати електрона (окисно-відновлюваної реакції). Внаслідок ліва кільцеподібна частина молекули повертається відносно замкнутої правої частини на  $180^\circ$

Вона являє собою два кільця, зчеплених між собою і здатних змінювати положення відносно один одного. Підключення електричної напруги тієї або іншої полярності і величини (в межах від 1,5В до +2В) призводить до повороту одного з кілець на  $180^\circ$ , а потім на  $360^\circ$ . Причому молекула бістабільності (стійка в обох положеннях під час відсутності прикладеної напруги) і може розглядатися і як перемикач, і як осередок пам'яті. До теперішнього часу знайдено кілька десятків органічних молекул, здатних змінювати геометричну форму під дією світла або в результаті зміни зарядового стану (процесів окиснення-відновлення). Зазвичай це ароматичні з'єднання з декількома бензольними кільцями, катенани, ротаксани і ін.

Є повідомлення і про реалізації трьохелектродних молекулярних приладів - аналогів напівпровідникових транзисторів, і оптоелектронних пристроїв. Дуже схематично поодинокі осередки таких пристроїв показані на рисунку 4.26.

Вони складаються з двох основних електродів (анод *A* і катод *C*) і молекули (або її фрагмента), вміщеній між ними. Управління осередками може здійснюватися кількома способами. Для чисто електронних приладів це може бути третій електрод (*G*) або інша молекула субстрату (*S*), яка зв'язується з основною. Така структура принципово схожа з відомими напівпровідниковими пристроями

(діодом, ключем, транзистором і т. д.), але має нанометрові розміри у всіх вимірах. У зв'язку з цим електрони всередині неї можуть мати лише дискретні рівні, по яким повинен транспортуватися носій, що переходить з рівня Фермі  $F_1$  одного електрода на рівень Фермі  $F_2$  іншого електрода.



C – катод; A – анод; G – електрод, який керує; S – молекула субстрату; M – електрод, який моделює; ETL та HTL – транспортний місток з електронними та дірковими носіями відповідно; Ph – фотони

Рисунок 4.26 – Схематичний устрій окремої комірки молекулярного електронного пристрою (а); оптоелектронного пристрою (б); схема дискретних енергетичних рівнів для носія (1...6), який переміщає між електродами з рівнями Фермі  $E_{F1}$  і  $E_{F2}$  (в)

Аналогічно може бути влаштований і оптоелектронний елемент (рис. 4.26, б). У загальному випадку він може містити два молекулярних фрагменти з електронною та дірковою провідністю, що з легкістю дозволяє створити світлодіод в місці їх з'єднання. Управління може здійснюватися допоміжними модулюючими електродами, розташованими під катодом і анодом. На роль молекулярних містків претендує безліч добре вивчених молекул - нанотрубки, полімери, ДНК, РНК і інші органічні молекули. Незважаючи на велику кількість принципових питань і проблем, які ще чекають свого рішення, вже створені високощільні матриці, що містять до декількох тисяч окремих осередків, які виконують запрограмовані функції. Так, розроблена експериментальна матриця, яка використовує тригерний ефект в катеновому (рис. 4.26, в). Спочатку за допомогою поверхнево-активної речовини (ПАР) створюють моношар молекул катенана, а потім поміщають його між двома шарами електродів. Нижні електроди виконані з полікристалічного кремнію і розташовані на діелектричній підкладці, верхні – з напилень плівки титану або алюмінію. Електроди утворюють матрицю з взаємно-перпендикулярних провідників, що забезпечують довільне підключення різниці потенціалів до будь-якого вузла, що важливо для створення чипів швидкодіючої оперативної пам'яті. Експерименти показали: при зміні полярності напруги спостерігається виразний гістерезис на вольтамперній характеристиці осередку, що трактується як результат повороту молекулярних кілець в катенані і може використовуватися для запам'ятовування біта інформації.

Отже, твердотільна електроніка, ініціювавши процес мініатюризації техніки близько півстоліття тому, продовжує залишатися одним з лідерів нанотехнологічної гонки. Вона невтомно генерує нові ідеї і демонструє безпрецедентні темпи мініатюризації вже майже півстоліття. У найближчі роки продовжитися здійснення «кремнієвих» технологій. Разом з тим виробляються принципово нові підходи до подальшого зменшення розмірів елементів і поліпшення параметрів мікроелектроніки, особливо в областях нанотрубчастої електроніки, одноелектроніки, спітроніки, молекулярної наноелектроніки, розробках квантових обчислювальних пристроїв, надпровідних пристроїв і ін. Ці підходи живлять завданнями та ідеями не тільки суміжні дисципліни (фізичне матеріалознавство,

інформаційні технології), але і вельми далекі (медицина, криміналістика, молекулярна біологія, оборонна і національна безпека, авіація та космонавтика). Вважається, що загальний соціально-економічний прогрес в найближчі десятиліття буде в значній мірі визначатися успіхами в нанoeлектроніці та інформаційних технологіях. В ще більшій мірі він буде залежати від темпів розвитку і інтеграції нано-, біо-, інформаційних та когнітивних наук в об'єднуюче їх наддисциплінарне вчення.

## РОЗДІЛ 5. НАНОМАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРИЛАДІВ, МАШИН І АПАРАТІВ

Вироби з розмірами від 1 до 100 нм хоча б в одному вимірі, цілком виконані методами нанотехнологій (наприклад, сенсори, прилади, мікро- і наномашини, наносистемні пристрої) – це так звана первинна нанопродукція. Друга група – нановміщуюча продукція – великі об'єкти енергетики, машинобудування, приладобудування, транспорту, в яких є окремі нанокомпоненти, вузли та пристрої, а також наноматеріали, що істотно поліпшують їх техніко-економічні характеристики або надають цим виробам нові, принципово важливі для них властивості.

Під наноприладами розуміють пристрої, що містять наномасштабні механічні, електронні, оптичні або магнітні компоненти і службові для:

- проведення вимірювань механічних, електричних, теплових та інших характеристик наноструктур;
- визначення складу і концентрації речовин в різних середовищах;
- діагностики і терапії в медицині і охороні здоров'я;
- боротьби з наркотрафіком і тероризмом;
- виконання спецоперацій в цілях національної безпеки.

Машина - це пристрій, що виконує механічні рухи для перетворення енергії, матеріалів або інформації.

Енергетичні машини призначені для перетворення різних видів енергії (в основному, теплової та електричної) в механічну (і набагато рідше - навпаки, наприклад, в електромашинних генераторах електроенергії). У такій якості вони називаються двигунами. У нанотехніці велике значення також мають актуатори - різновид двигунів, що виконують, як правило, короткочасні прецизійні переміщення або серію переміщень на великі відстані.

Робочі машини підрозділяються на технологічні, що перетворюють властивості і геометричні характеристики оброблюваного об'єкта, і транспортні, що змінюють тільки його положення в просторі. В НТ знаходять застосування, як ті, так і інші, причому останні часто називають маніпуляторами (особливо, якщо

вони мають захоплення і кілька ступенів свободи).

Механічні пристрої в сучасних інформаційних технологіях (ІТ) і техніці використовуються мало, за винятком допоміжних операцій в системах довготривалої пам'яті. До систем ми будемо відносити пристрої, що поєднують кілька фізичних принципів роботи і відповідні компоненти, наприклад, механіку і електроніку; механіку, гідравліку і хімічний аналіз; механіку, оптику і електроніку. В нанотехніці за ними закріпилися такі назви: мікро- або наноелектромеханічні системи, МЕМС або НЕМС (англ. MEMS / NEMS); мікрохімічна аналітична лабораторія на одному чіпі; універсальна аналітична лабораторія, оптико-електромеханічні системи. Мікроаналітичні лабораторії для рідких середовищ часто називають штучною мовою, а для газоподібних - штучним носом.

Далі ми коротко розглянемо принципові основи функціонування, конструювання та методів виготовлення виробів, що містять механізми і деталі субмікронних і нанометрових розмірів, а також поведінку конструкційних матеріалів в наномасштабі.

### 5.1. Наномеханіка

Доки яких же меж мініатюризації при обговоренні механічної поведінки нанооб'єктів можна доходити, щоб теорія класичної механіки і добре відпрацьовані методи інженерних розрахунків і конструювання були все ще корисні?

Відповідно до законів квантової механіки координати (траєкторія) вільної частинки і її швидкість можуть бути визначені з точністю, що обмежується принципом невизначеності Гейзенберга:  $\delta(mv_x) \delta x \geq \hbar / 2$ , де  $m$  – маса частинки,  $v_x$  – складова її швидкості уздовж координати  $x$ ,  $\hbar$  – постійна Планка. Фактично він стверджує, що не можна абсолютно точно визначити положення і швидкість будь-якого тіла одночасно. Чим точніше ми хочемо визначити його положення, тим менш точно знатимемо його швидкість і навпаки. Як видно з наведеного співвідношення, принцип невизначеності актуальний тільки для тіл маленької маси (близько атомної). Для об'єкта, що знаходиться в потенційній ямі (внаслідок взаємодії з іншими тілами), ступінь локалізованості може бути як завгодно великий за рахунок

зростання невизначеності в швидкості. Однак при тривалостях вимірювання, що перевищують періоди квантових осциляцій (для всіх мислимих механізмів ця умова буде свідомо виконуватися), така невизначеність не стоятиме на заваді в роботі механізму.

Набагато раніше квантових можуть виникнути обмеження, пов'язані з невід'ємними тепловими флуктуаціями. Прості оцінки показують, що, наприклад, для чутливих елементів атомно-силових мікроскопів, сенсорів і маніпуляторів на основі консольнозашемленої балки (кантілівера) амплітуда теплових коливань при кімнатній температурі може досягати одиниць нанометрів, а для особливо мініатюрних і володіючих малою жорсткістю - десятків нанометрів. Додатковими джерелами помилок є завжди реально існуючі обурення з боку навколишнього середовища: мікрівібрації, акустичні і конвективні перешкоди (в невакуумованих умовах), дрейфи, які обумовлені термічними дилатаціями і змінами структури і властивостей матеріалу (старінням).

Інша важлива особливість наномеханіки – зростання ролі поверхневих сил (по відношенню до об'ємних) у міру зменшення розмірів виробу. До перших відносяться сили адгезії різної природи, капілярні сили в присутності рідин, сили сухого і рідинного тертя, електростатичні сили, до других - сили ваги і інерції, електромагнітні сили. Зокрема, стосовно до двигунів і актуаторів це означає, що, починаючи з деяких характерних розмірів ( $\sim 0,1 \dots 1$  мм в різних конструкціях) електромагнітний принцип дії енергетичних машин (двигунів, актуаторів) стає неконкурентним порівняно з електростатичним.

При більш глибокому розгляді поверхневі сили повинні бути розкласифіковані більш ретельно.

*Електростатична взаємодія* крім макроскопічного електричного поля може бути обумовлена іонними або водневими зв'язками, процесами внутрішньомолекулярного переносу зарядів або його переносу між різними частинками і тілами і ін.

*Квантово-механічна взаємодія* може привести до утворення ковалентних (обмінних) і металевих зв'язків, стеричного і борновського відштовхування на малих відстанях. У газовому середовищі через фізичну і хімічну адсорбції на поверхні можуть утворитися плівки і капілярні містки між взаємодіючими тілами.

*Лапласівський натяг*  $\sigma_L$  може бути неабияким поблизу тіл

малих розмірів,  $\sigma_L \sim 1/R^*$ . В рідинному оточенні сили взаємодії двох твердих тіл або частинок сильно залежать від того, чи є їх поверхні гідрофільними або гідрофобними (тобто притягають або відбивають воду). До всіх цих сил в динаміці додаються гідродинамічні і в'язкопружні сили, що привносять часозалежні моменти в характеристики взаємодії. Найбільш дальнодіючими з перерахованих вище є кулонівські і ван-дер-ваальсові сили, дія яких може сягати на багато атомних відстаней.

## 5.2. Гідродинаміка нанорідин

Рух рідин (особливо містячих високомолекулярні сполуки) в нанорозмірних каналах, порах, мембранах, нанопористих середовищах сильно відрізняється від макроскопічного. Для стислості всю специфіку подібних ситуацій позначають терміном *нанорідини*.

Із загальних міркувань зрозуміло, що при зменшенні поперечних розмірів каналу до порівняних з розмірами рухомих по ньому молекул властивості рідини сильно зміняться в порівнянні з макроскопічними. Ці обставини необхідно враховувати в багатьох випадках, зокрема, при створенні мікроаналітичних систем, таких, як лабораторія на одному чіпі.

Більшість методів хімічного аналізу має справу з речовинами в рідкому стані (розчини, суспензії, емульсії), тому необхідно знати гідродинамічні властивості рідин, прокачуваних по вузьким каналам таких систем. Завдання секвенування ДНК (тобто визначення послідовності нуклеотидів в ній), сепарування білків та інших біомолекул, детектування і розпізнавання вірусів і одиничних молекул також потребують розуміння поведінки розчинів в подібних умовах.

В даний час методами нанотехнології можуть бути сформовані впорядковані структури з діаметром пір або каналів, узгодженим з розмірами багатьох біоструктур: мітохондрій (~500нм), вірусів (~50...100нм), рибосом (~30нм), білків (~5...20нм), вторинних структур ДНК – гістонів (~10нм), діаметром самих подвійних спіралей ДНК (~2нм). Це дозволяє конструювати різноманітні пристрої на основі нових принципів. Крім перерахованого, багато завдань змашування тіл, що труться, призводять до розгляду динаміки рідини в

нанометрових зазорах.

Головними особливостями руху рідин в наноканалах можна вважати наступні:

1. Як відомо, характер перебігу (ламінальний або турбулентний) визначається безрозмірним числом Рейнольдса  $Re = vdp/\eta$ , де  $v$  – швидкість течії,  $d$  – ефективний діаметр перетину каналу,  $\rho$  і  $\eta$  – щільність і динамічна в'язкість рідини відповідно.

При будь-яких розумних значеннях параметрів для перебігу мікро- або нанорідин ( $v \leq 1$  см/с,  $d \leq 10$  мкм,  $\rho \sim 1000$  кг/м<sup>3</sup>,  $\eta \sim 1...100$  мПа·с) величина  $Re \ll 1$ . В реальних пристроях з наноканалами число Рейнольдса зазвичай становить  $10^{-3} \dots 10^{-5}$ . Добре відомо, що при  $Re \leq 10^2$  встановлюється ламінальний режим дії. Так що протягом нанорідин в будь-яких аналітичних приладах свідомо буде ламинарним.

Бестурбулентний протяг зручний для вивчення і маніпулювання делікатними біологічними молекулами, наприклад, ДНК. Разом з тим слід враховувати, що при необхідності змішування двох і більше компонентів в строго ламинарному потоці можна розраховувати тільки на дифузний масоперенос. Але при малих  $d$  характерний час дифузії  $\tau \approx d^2/D$  буде теж невеликий (тут  $D$  – коефіцієнт дифузії).

2. В більшості випадків рух рідини (як правило, електроліту) по каналу призводить до появи електричних зарядів протилежного знака на його стінках і в прикордонному шарі рідини і утворення дебаєвського подвійного електричного шару. Товщина цього шару в рідині може становити десятки-сотні нанометрів і бути порівняною з радіусом мікроканалу. Ця обставина впливає і на властивості самого рідкого середовища, і на характеристики йогої руху.

3. Внаслідок наявності зарядів в рідині накладення зовнішнього електричного поля викликає електроосмос – її рух уздовж каналу. По суті, це єдиний зручний і широко використовуваний спосіб прокачування рідин через різні нано- та мікрогідрравлічні системи. Швидкість руху рідини, що забезпечується електроосмотичним насосом,  $v = \varepsilon \phi E / \eta$ , залежить від прикладеного поля  $E$ , діелектричної проникності рідини  $\varepsilon$  і її в'язкості  $\eta$ , поверхневого потенціалу  $\phi$  і не залежить від довжини і діаметру каналу.

Протяг рідин в наноканалах широко використовується в різних нанотехнологіях. Просочування розчинів біомолекул через гелі (випадково-пористі середовища) в умовах дії електричного поля (електрофорез) застосовують для адресної доставки лікарських

засобів, сепарації і розсіювання суміші різних білків по їх молекулярній масі, розпрямлення довгих молекул ДНК перед дослідженням і секвенуванням.

Гелі – це колоїдні матеріали, розмірами пор яких легко управляти в діапазоні від одиниць до сотень нанометрів. В останні роки розроблено ряд нанопористих структур на основі алюмосилікатів, нанотрубок, циклічних органічних сполук з впорядкованими, прямолінійними і практично монодисперсними (по діаметру) каналами. Вони володіють чудовими характеристиками для цілей фільтрації, сепарації, сортування та інших процедур з наночастинками і макромолекулами.

Перебіг рідини через нанополе може відбуватися зі швидкістю на 5 порядків більшою, ніж передбачає традиційна гідродинаміка. Відомо, що в наноканалах біологічних структур саме так і йде справа. Формально ситуація виглядає так, як ніби в одній і тій же рідині в'язкість при течії в наноканалах з органічних матеріалів на порядки величини менше, ніж в макроканалах, тобто має місце сильний розмірний ефект. Одне із завдань НТ складається в створенні таких наногідралічних систем. Вуглецеві нанотрубки з легко регульованим діаметром внутрішньої порожнини – зручний об'єкт для розробки на їх основі нанокапілярних середовищ. Нещодавно були створені мембрани, що містять  $\sim 10^{10}$  багатостінних вуглецевих нанотрубок, які пронизують полістирольну плівку під прямим кутом. Вимірювання швидкості протікання води і органічних розчинів через ці наноструктури показало, що швидкість руху рідини в них наближається до такової для біологічних наноканалів. Вважають, що водневі зв'язки вибудовують молекули води в впорядкуванні ланцюжка, майже не взаємодіють зі стінками нанотрубок, що і забезпечує їх рух майже без тертя об стінки каналу. Такі мембрани можуть управлятися додаванням невеликої різниці потенціалів і знайдуть застосування в системах поділу рідин, сенсорній техніці, медицині (для дозованого введення ліків через шкіру) і ін.

Сучасні технологічні можливості дозволяють створювати в перегородці між двома судинами поодинокі глибокі канали з заданим перетином. Поперечні розміри каналу можна узгодити з розмірами і формою розчинених в судинах молекул. Між судинами прикладають невелику різницю потенціалів і вимірюють струм, який протікає. При попаданні молекули з розчину в канал (для цього в одному з сосудів

тиск встановлюють трохи вище, ніж в іншому) електричний опір в ланцюзі стрибкоподібно змінюється. Таким способом можна не тільки перераховувати молекули поштучно, а й розпізнавати їх, вимірювати довжину і ін. (маються результати, отримані на ДНК і інших макромолекулах).

### 5.3. Нанотрібологія

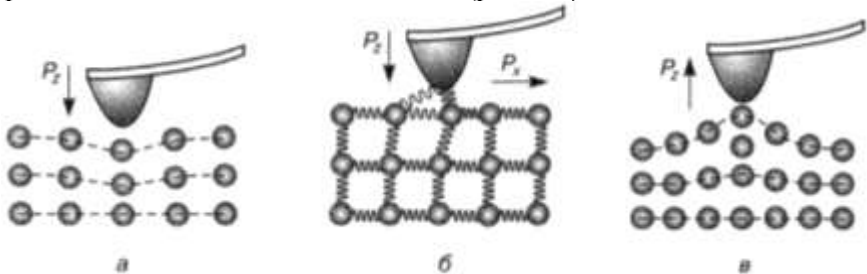
Беручи до уваги високу роль поверхневих сил і приповерхневих явищ у функціонуванні нанотехніки, обговоримо особливості тертя, змащення і зносу, вивченням яких на рівні наномасштаба займається нанотрібологія.

Будь-які тверді тіла при їх зіткненні один з одним, навіть якщо вони здаються дуже гладкими, взаємодіють не по всій поверхні прилягання, а тільки в місцях безпосереднього контакту - в вершинах мікро- та нанонерівностей (площа реального контакту може в десятки-сотні разів бути менше уявної поверхні прилягання). У процесі ковзання одного мікрошероховатого тіла по іншому між мікро- і нановиступами короточасно здійснюються (створюються і тут же розриваються) динамічні наноконтакти, в яких відбуваються складні фізико-хімічні явища. Таким чином зовнішнє тертя макроскопічних тіл розглядають як складний комплексний процес взаємодії великого числа мікро- і нанонерівностей на поверхнях контактуючих тіл за участю міжмолекулярних сил, адгезії, мікронанодеформації і руйнування матеріалу, протікання специфічних механохімічних реакцій і електрофізичних явищ, що закінчуються структурною та хімічною модифікацією приповерхневих шарів і емісією електронів, фотонів, іонів і нейтральних частинок. Аналогічні ситуації виникають і в великому числі інших процесів, що починаються з наноконтактної взаємодії: атомно-силової мікроскопії, шліфовці, абразивному зносі, тонкому помелі в кульових і струменевих млинах, в ковзних електричних контактах та ін. Рідина (наприклад, мастильна або охолоджуюча), будучи затиснутою в тонких зазорах між контактуючими тілами (особливо в зазорах, які можна порівняти з розмірами молекул), також веде себе зовсім не так, як в об'ємі. Розділ науки, що займається вивченням поведінки рідин, що містять

наночастинки або протікають в дуже вузьких каналах, отримав назву *нанофлюїдіка*. Цілком природньо при цьому бажання зрозуміти природу динамічних наноконтактних процесів, адгезії, мастила, тертя і зносу на фундаментальному рівні.

Перший крок в цьому напрямку – експериментальне вивчення ситуації в окремих короткочасно існуючих мікро- і наноконтактах. Потім шляхом інтегрування (або усереднення) по поверхні можна здійснити перехід до макророзмірів. Так як даний підхід вимагає нанометрового дозволу в експерименті, він став доступний лише в останні роки в результаті розвитку техніки наноіндентування і контактної атомно-силової мікроскопії.

Наступний крок на шляху створення фізичної теорії тертя і зносу – перехід до досліджень в атомарному масштабі. Вони також стали можливими в результаті вдосконалення скануючих зондових мікроскопів, зокрема, атомно-силових, що працюють в режимі латеральної моди, за допомогою яких можна змодельовати різні процеси в динамічних наноконтактах (рис. 5.1).



*a* – локальне деформування нормальною силою; *б* – тертя і знос при ковзанні;  
*в* – утворення і розрив «мостиків» при адгезійному залипанні і розриві локального контакту

Рисунок 5.1 – Фізичне моделювання елементарних процесів при терті і зносі за допомогою атомно-силового мікроскопа

Після цього дослідження тертя і зносу перейшли на якісно новий рівень і знову виникла серія питань: як взаємопов'язані характеристики макроскопічного, наноскопічного і атомарного тертя? Як пояснити і спрогнозувати параметри макротертя, виходячи з фундаментальних знань властивостей взаємодіючих атомів і мікротопології поверхні? Нарешті, як управляти зовнішнім тертям на основі цих знань? Тобто створювати пари з великим тертям і дисипацією енергії (наприклад, для гальмуючих вузлів, фрикціонів,

мюфт зчеплення і т.д.) або, навпаки, – з малим (для підшипників ковзання, направляючих і т. д.). Причому в останньому випадку бажано знайти умови, в яких тертя впало б до нуля і реалізувалося «надковзання», аналогічне надпровідності або надплинності. Принципових перешкод для цього не існує, і в деякому сенсі такі режими вже знайдені і випробувані. Коротко опишемо останні результати, більш детально висвітлені в роботах.

На ряді матеріалів (чисті монокристалічні метали, іонні кристали, піролітичний графіт, дисульфід молібдену і ін.) досягнуто атомне розрізнення в реєстрації сил тертя при русі голки атомно-силового мікроскопа вздовж поверхні. Для деяких умов сканування можна добитися повної зворотності руху і рівності нулю середньої величини латеральної сили, тобто здійснити переміщення одного тіла по поверхні іншого без тертя. Кілька років тому такий режим вдалося реалізувати в спеціально сконструйованому атомно-силовому мікроскопі. Шляхом повороту лусочки графіту, захоплену зондом, можна підібрати певні її розорієнтації по відношенню до поверхні графітового зразка, при яких дисипації енергії при ковзанні не відбувається. Така взаємодія і режим ковзання називають структурним мастилом або надсмазкою (по аналогії з надпровідністю або надтекучістю).

Спробуємо узгодити ці результати з закономірностями тертя в макромасштабі. Нагадаємо, що з часів Леонардо да Вінчі вважається, що в першому наближенні сила тертя не залежить від площі контакту і зростає пропорційно силі нормального тиску (закон Амонтона-Кулона). Причини незалежності сили тертя від площі макроконтракту припустили Боуден і Тейбор: реальна (фізична) площа контакту набагато менше уявної, оскільки взаємодіють лише виступи і нерівності на обох поверхнях, і так як у міру зростання нормальної сили ця реальна площа контакту наростає (хоча і нелінійно в загальному випадку), в результаті збільшується і сила тертя. У будь-якому випадку, з огляду на дії розмірних ефектів різної природи абсолютні значення латеральної сили при атомарному терті залишаються значно нижчими, ніж при макроскопічному терті.

Таким чином, можна констатувати, що вивчення тертя на рівні атомарного масштабу може підвести фундаментальну основу під один з найстаріших розділів механіки - науку про сили зовнішнього тертя. Крім того, можна сподіватися на успішну реалізацію таких умов, в

яких сили тертя між нанооб'єктами зникнуть або, принаймні, стануть значно менше, ніж в макроскопії.

Ковзання абсолютно сухих твердих тіл – швидше виняток, ніж правило. В атмосферних умовах на спеціально не оброблених поверхнях завжди присутні забруднення, адсорбовані з навколишнього середовища молекули і волога, у багатьох випадках для зниження тертя і зносу змащувальні рідини вводяться спеціально. Розуміння на молекулярному рівні природи і особливостей тертя і зносу тут ускладнене зважанням на велику кількість чинників: навантаження, швидкості ковзання, в'язкості рідини, температури і ін.

У загальному випадку тертя в тонких плівках можна представити у вигляді кривої Штрибек (рис. 5.2). З неї ясно видно, як радикально можуть змінюватися властивості плівки в залежності від її товщини і, як наслідок, сили тертя при переході від граничного режиму ковзання до об'ємного. Реальні залежності, як правило, складніші цієї схеми і вимагають експериментального вивчення для кожної комбінації «тверде тіло – рідина – тверде тіло».

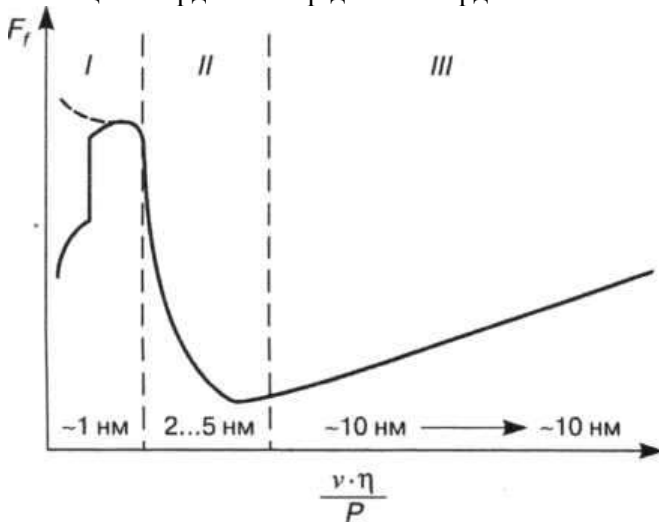


Рисунок 5.2 – Емпірична крива Штрибека, яка описує спільний характер залежності сили жидкісного тертя  $F_f$  від швидкості ковзання  $v$ , в'язкості жидкості  $\eta$  і нормальної сили  $P$ . Виділені три основних режима ковзання прикордонний (I), об'ємний (III) і проміжний (змішаний, II)

Як уже згадувалося, при товщині плівки в кілька молекулярних шарів властивості рідини сильно відрізняються від об'ємних. В каналах з неорганічних матеріалів цьому відповідає граничний режим ковзання з високою ефективною в'язкістю і аномально великою силою тертя. На відміну від об'ємного ньютонівського тертя, особливості ковзання в цьому режимі в набагато більш сильному ступеню залежать від типу і молекулярної структури рідини (вода, поверхнево-активна речовина, масло, полімерні середовища і д.).

Атомно-силова мікроскопія, особливо в латеральних модах, надає великі можливості для вивчення процесів мастила і реологічної поведінки рідин в нанощарх. Сучасний стан зондової мікроскопії такий, що ці дослідження можна проводити на рівні одиничних молекул або моношарів, розташованих між зондом і підкладкою. Тертя на рівні наномасштабу, зокрема, в тонких шарах рідини, тільки починає вивчатися на сучасному фізичному рівні і таїть в собі безліч нерозкритих можливостей, тому немає сумнівів, що на цьому шляху будуть знайдені нові рішення однієї з найстаріших технічних проблем - управління рідинним тертям на основі фундаментальних принципів і підходів.

Атомно-силові мікроскопи і скретч-тестери (від англ. Scratch – дряпати) на базі сучасних наноіндентометрів дозволяють проводити дослідження характеру ушкоджень, що накопичуються в приповерхневих шарах, в нанометровій шкалі, а в ряді випадків - і в атомарному масштабі. При латеральному переміщенні зонда, притиснутого відомою нормальною силою до випробуваної поверхні, виявляється залежність коефіцієнта тертя і глибини пошкодженого шару від величини тиску. Варіювання швидкості латерального переміщення зонда дає можливість більш повного дослідження трибологічних характеристик та механізмів пошкодження приповерхневих шарів. Все це разом узятє дозволяє розробляти моделі зносу і деградації поверхонь, що труться, на атомарному рівні і порівнювати їх з діючими мікро- і макромоделями, розвиваючи і надаючи останнім велику фундаментальність і обґрунтованість.

## 5.4. Виробництво мікро- і нанопріборів

На початковому етапі розробки та промислового виробництва мікро- і наноприладів, машин і систем застосовували добре освоєні в мікроелектроніці технології: літографія, осадження плівок, сухе і мокре травлення. В останні роки до них додалося з'єднання добре очищених плоских поверхонь (substrat binding) кремнієвих, кремній-германієвих, скляних і інших пластин в біморфну або багатошарову конструкцію шляхом використання ван-дер-ваальсових сил і дифузійного зварювання при підвищених температурах.

Однак у міру висування все нових і нових вимог до складу продуктів, їх функціональності і ступеня інтегрованості в додаток до традиційних були створені і стали розвиватися спеціальні технології. Зокрема, в середині 1990-х років були запропоновані об'ємні технології, що використовують комбіноване ізотропне/анізотропне сухе травлення і металізацію.

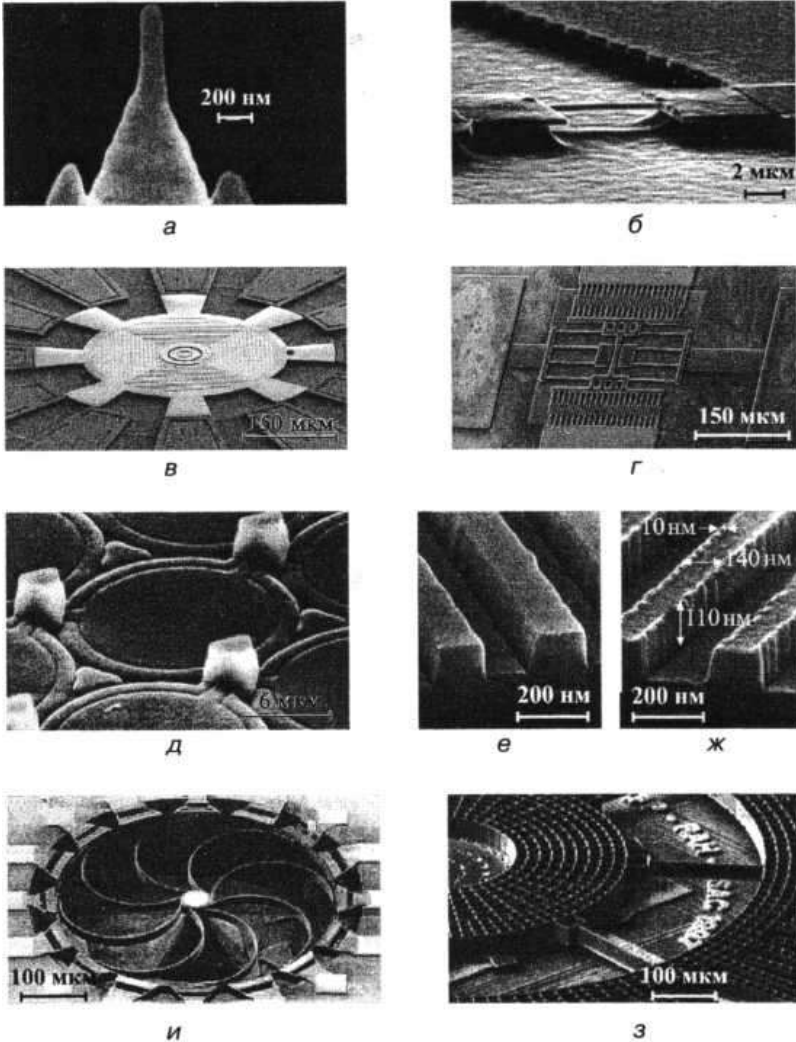
Сухе травлення, як правило, засноване на взаємодії плазми інертного газу з оброблюваною поверхнею. Воно дозволяє прорізати більш анізотропні і глибокі пази (з відношенням глибини до ширини до 30), ніж мокре травлення. Запропоновано і опробовано сухе селективне хімічне травлення і в паровій фазі реагентів-травителів. Ці технології дозволяють витравляти пази складної конфігурації в підкладці не тільки при розкритих вікнах (як в планарній технології великих інтегральних схем), а й виконувати підтрави, канали, порожнини під уже сформованими елементами, частково або повністю звільняючи їх від підкладки і роблячи рухливими. Таким чином, виготовляють гребінчасті електростатичні актуатори, ємнісні датчики, двигуни, дзеркала, клапани, кантілевери, струни і т. п.

Правильно вибираючи селективні травлювачі, можна не тільки ізотропно витравляти матеріал, що підлягає видаленню, а й використовувати анізотропію властивостей цього матеріалу (якщо вона існує). Спеціально підібрані травлювачі можуть забезпечувати високу відношення швидкостей травлення в різних кристалографічних напрямках, що буває дуже корисно в ряді ситуацій (наприклад, при видаленні матеріалу з-під сформованих на підкладці елементів). Так, відношення швидкості травлення монокристалічного кремнію у водному розчині КОН для площин (100) та (111) відрізняється

приблизно в 400 разів.

Прийомами, дуже схожими з застосовуваними в планарних напівпровідникових технологіях, можна сформувати на поверхні кремнієвої або іншій підкладці і закриті порожнини і сполучені один з одним і з навколишнім середовищем мікроємкості. Потім вони можуть використовуватися як елементи сенсорів і актуаторів. Оскільки ці технології дуже близькі і оперують одними і тими ж матеріалами (моно- і полікристалічний кремній, оксид кремнію, нітрид і карбід кремнію, метали, полімери тощо), мікро- або наномеханічний пристрій і обслуговуючу його електроніку дуже легко виготовити в рамках одного технологічного процесу на одному чіпі. Це і є магістральний шлях створення інтегрованих мікро- і наноелектромеханічних систем, які швидко завойовують зараз різні ринки.

Розроблено і освоєно кілька різновидів «мікромашин» обробки, що дозволяє отримувати вироби і елементи з латеральними розмірами 200 нм і менше при високому аспектному відношенні (100 і більше). Вони засновані на методах рентгенівської літографії, наноімпринтингу, глибокого іонного травлення та ін. Приклади виробів, отриманих цими методами, показані на рисунку 5.3.



*а* – зонд атомно-силового мікроскопа; *б* – струний наносенсор; *в* – електростатичний мікродвигун; *г* – електростатичний актуатор; *д* – матриця мембранних мікродатчиків тиску; *е* – кварцевий штамп для створення відбитків методом наноімпринтингу; *ж* – відбиток на кремнієвій підложці, здобутий за допомогою штампа, зображеного на попередній електронній мікрофотографії; *з* і *и* – ротори обертально-коливальних мікрогіроскопів

Рисунок 5.3 – Приклади компонентів мікросистемної техніки (MEMS/HEMS) [5.1]

## 5.5. Сенсори

Сучасна мікроелектроніка та персональні комп'ютери змінили інформаційну та виробничу сферу, а потім, в значній мірі, і побут людини. Але вони оперують електричними величинами в цифровій формі, а в навколишньому світі панують неелектричні сигнали і фактори в аналоговій формі (температура, тиск, вологість, освітленість, хімічні та бактеріологічні властивості продуктів харчування, води, повітря; електромагнітні та радіаційні поля, положення і швидкість об'єкта і т.п.). Для створення інтерфейсу – каналів і засобів взаємодії між навколишнім середовищем і електронною технікою – необхідний набір пристроїв, оснащених датчиками (сенсорами в більш загальному уявленні), які сприймають інформацію про стан всіх тіл і фізичних полів, істотних для вирішення поставлених завдань. І чим більш гнучкі і інтелектуальні виробничі, транспортні чи побутові системи ми намірені створювати, тим більше число параметрів і з великою швидкістю необхідно враховувати.

Сенсорами, в найширшому сенсі цього терміну, називають первинні перетворювачі сигналу (енергії) однієї фізичної природи в сигнал іншої природи. У цьому розділі ми обмежимося розглядом тільки електронних сенсорів, що перетворюють зовнішні впливи і стимули в електричний сигнал (рис. 5.4). Формально розіб'ємо їх відповідно за основною конструктивною ознакою на деформуємі і недеформуємі мембранні, струнні та консольно-балкові. Деформуємі пристрої, як правило, можуть працювати і в зверненому режимі, тобто перетворювати електричний сигнал в механічний рух.

До сенсорів пред'являють різноманітні і часто взаємовиключні вимоги, тому задовільнити їх одночасно в одній конструкції неможливо. Як і в будь-якій інженерній діяльності, завдання може бути вирішене на основі компромісів. Нижче подано перелік зазвичай поставлених до цих перетворювачів вимог:

- висока чутливість;
- великий динамічний діапазон вхідної величини;
- простий вигляд функціональної залежності між вхідним сигналом і вихідним (бажано-лінійній);
- відсутність гістерезису (відмінностей у вихідному відгуку при

зростанні і падінні вхідного сигналу однієї і тієї ж величини);

- відсутність дрейфів і старіння;
- малі габарити і маса;
- висока швидкодія;
- висока надійність і великий термін служби;
- легкість виготовлення;
- низька вартість.

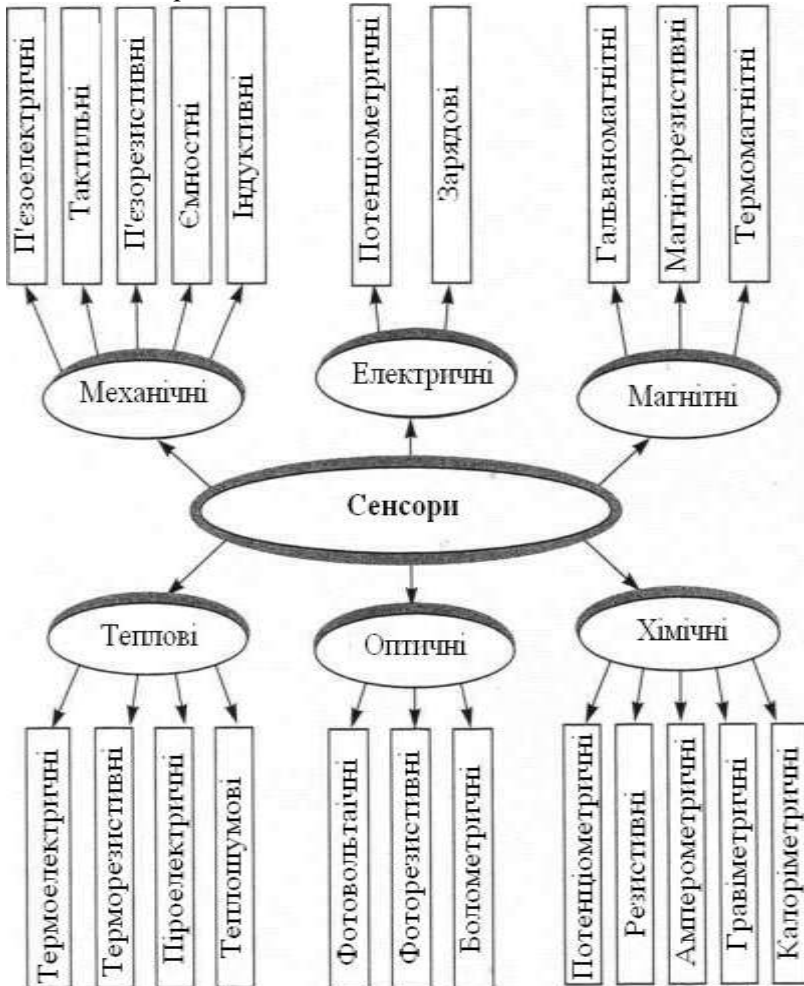


Рисунок 5.4 – Основні типи електронних сенсорів

Всі сенсори, показані на рисунку 5.5, виконані за однією технологією, що включає хімічне травлення, окислення поверхні, напilenня металевих контактів і дифузійне з'єднання частин в одне ціле.

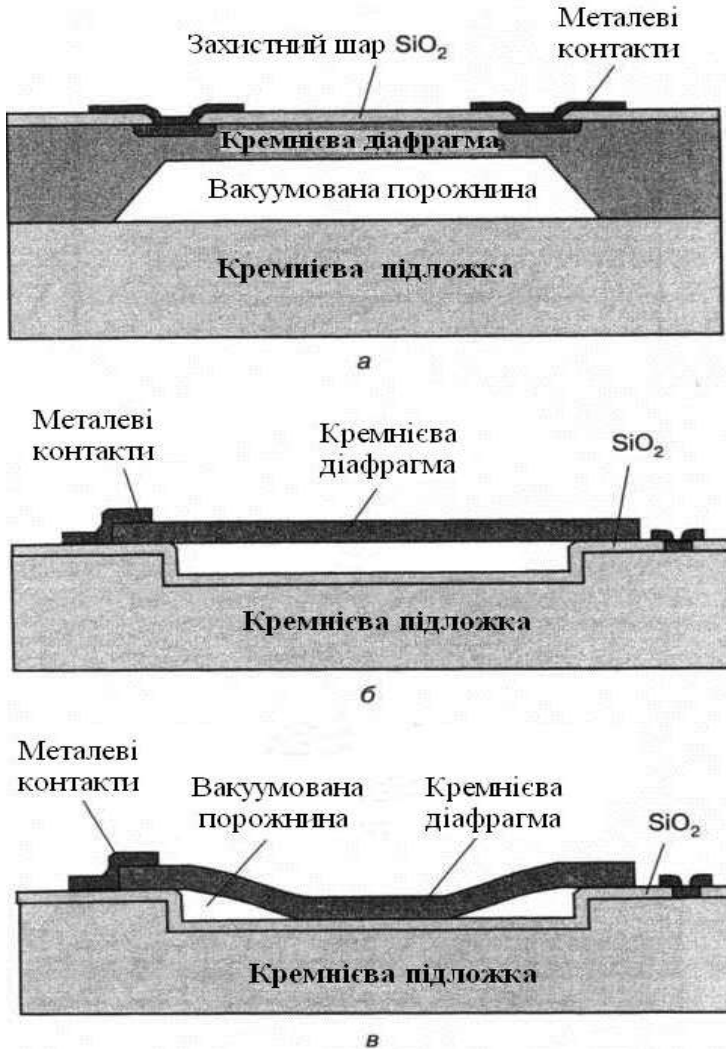


Рисунок 5.5 – Три типи діафрагменних сенсорів: п'єзорезистивний (а) і ємностний (б) для виміру тиску; ємностний для реєстрації дотику (в)

Верхній з них (рис. 5.5, *а*) є п'єзореzystивним датчиком тиску. Його принцип дії заснований на зміні опору кремнієвої діафрагми в результаті деформації. Для збільшення провідності і п'єзореzystивного ефекту використовують легований кремній. Датчики такого типу можуть мати розміри в кілька десятків мікрометрів і вимірювати тиск в діапазоні від 0,1 до  $10^8$  Па. Їх слабкі місця - чутливість до температури і безперервне споживання енергії.

В значній мірі цих недоліків позбавлений ємнісний датчик тиску, схематично зображений на рисунку 5.5, *б*. У ньому замість опору діафрагми вимірюють ємність між нею і підкладкою, яка залежить від прогину пружного елемента. Деяка модифікація цієї конструкції – приведення в зіткнення центру діафрагми з підкладкою (рис. 5.5, *в*) – перетворює її в сенсор, що реєструє дотик зі зміною тієї ж ємності. Більш жорстка конструкція робить його більш стійким до механічних пошкоджень. Зовнішній вигляд датчика тиску наведено вище, на рисунку 5.3, *д*, де в якості прикладу показаний фрагмент матриці з ємнісних сенсорів, який служить для визначення миттєвого локального значення тиску в потоці рідини або газу з просторовим дозволом 20 мкм.

Варто зазначити, що всілякі сенсори тиску утворюють найбільший сегмент ринку мікромеханічних приладів.

Серед мембранних сенсорів в особливу групу можна виділити тактильні, тобто які відчують дотик до своєї поверхні. Їх можна розділити на два класи: перші реагують на сам факт торкання і виробляють сигнал в двійковому коді «так-ні». Вони використовуються в різній клавіатурі, лічильниках об'єктів, системах управління технологічними процесами, побутовій техніці. Більш складні сенсори другого класу дозволяють отримати додаткову інформацію про зусилля, що діє на площадку, місці докладання цього зусилля в одно- або двовимірному просторі, геометричних і фізичних характеристиках об'єкта. Зусилля необхідно знати і враховувати в різних маніпуляторах, робототехніці для того, щоб забезпечити зворотній зв'язок між об'єктом маніпуляції і виконавчими пристроями, що забезпечує надійний, але не травмуючий захоплення. Можливість визначення координат плями торкання корисна при створенні тактильних екранів (від англ. Touchscreens). Вони більш зручні, ніж звичайні монітори для здійснення взаємодії людини з комп'ютером і не вимагають окремого виносного пристрою (мишки). Нарешті,

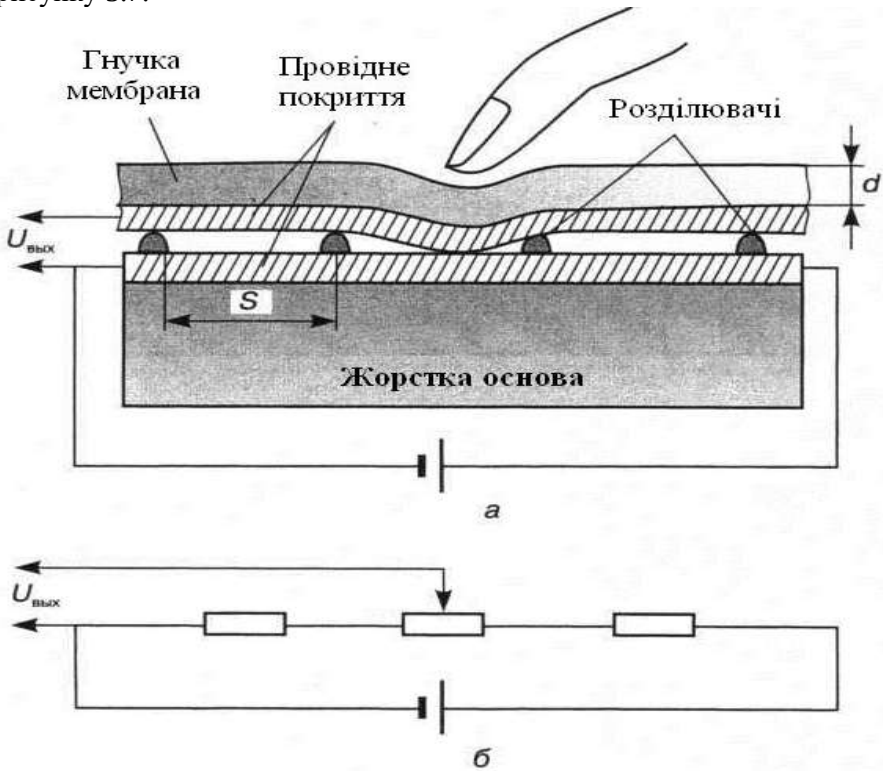
найскладніші сенсори при зіткненні з живими організмами дозволяють визначати ряд його характеристик. Зокрема, великого поширення набули пристрої для зчитування малюнка папілярних ліній і візерунків з подушечок пальців (в цілях ідентифікації особи в криміналістиці, як ключ або пароль для отримання доступу, для запобігання терактам і ін.).

Роль найпростішого сенсора може виконувати контактна площадка або електрод, покритий тонким шаром ізоляції, дотик до яких змінює опір витоку або електричну ємність ланцюга. Ненабагато складніше влаштовані сенсори, що спрацьовують в результаті замикання ланцюга між мембраною і підставкою при досягненні заданого зусилля і знімають потенціал з тієї чи іншої частини дільника напруги (рис. 5.6). В цих конструкціях можливе безперервне визначення провідності самої мембрани або електричної ємності при проміжних прогибах, що дозволяє вимірювати зусилля торкання. Різні методи НТ дозволяють виготовляти мембранні (в тому числі тактильні) сенсори мікронних і субмікронних розмірів.

Координати місця контакту визначають за допомогою двовимірних матричних датчиків, більшість з яких можна також віднести до мембранних за способом механічної активації. Існують також матриці, що використовують зміни в поширенні поверхневих ультразвукових хвиль і інфрачервоного випромінювання в приповерхневих шарах пристрою.

У техніці часто виникає необхідність визначення параметрів механічної динаміки об'єкта: переміщень, швидкостей, прискорень. З усього різномайття принципів і систем, які служать для цього, відберемо інерційні сенсори, масове виробництво яких нанотехнологія освоїла кілька років тому. Вони широко використовуються для приведення в дію подушок безпеки в автомобілях, в охоронних системах, гіроскопах і ін. Принцип їх дії полягає в підвішуванні тіла відомої маси на плоских пружинах і вимірюванні зазору між поверхнею цього тіла і обкладкою, які разом утворюють ємнісний датчик. Рух з прискоренням викликає деформацію пружини і зміну ємності, що реєструється відповідною електронною схемою. Знання прискорення дозволяє після однократного інтегрування отримати зміну швидкості об'єкта, а після ще одного інтегрування - і зміну його положення в просторі. Дві конструкції таких сенсорів для вимірювання різних компонентів прискорення показані на

рисунку 5.7.



$d$  – товщина мембрани,  $S$  – шаг

Рисунок 5.6 – Спрощена схема дії резистивного тактильного сенсора (а) і його еквівалентна електрична схема (б)

Всі компоненти цих сенсорів, в тому числі і електронні, можуть бути виконані методами НТ, що призводить до різкого зниження габаритів, маси і вартості пристрою. Такий підхід, наприклад, при конструюванні і масовому виробництві систем приведення в дію подушок безпеки для автомобілів (після досягнення критичної величини прискорення за допомогою одного з трьох напрямків), забезпечив зниження їх вартості на порядок, а маси і займаного обсягу - на три порядки величини (з декількох сотень  $\text{см}^3$  до декількох  $\text{мм}^3$ ).

Безліч завдань вимагає безконтактного визначення розмірів і форми тіла, відстані до нього, швидкості переміщення і т. п. Значна частина з них може бути вирішена методами *технічного зору*, які

використовують відповідну оптику, високорозрізнену світлочутливу матрицю і систему аналізу зображень, що включає комп'ютер і спеціалізовані пакети програм.

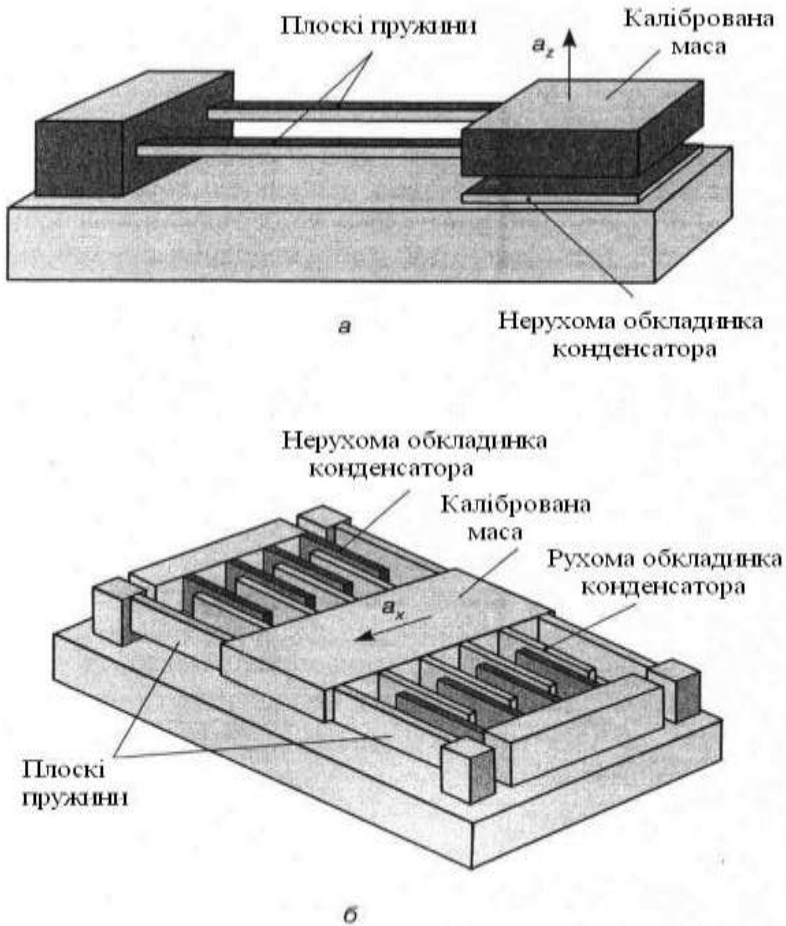


Рисунок 5.7 – Схеми інерційних сенсорів для виміру вертикальної (а) і горизонтальної (б) компоненти прискорення –  $\alpha_z$  і  $\alpha_x$  відповідно

Оптичні системи для тривимірного захоплення і аналізу зображення можна розділити на п'ять типів: триангуляційні; інтерферометричні (голографічні; визначаючі час затримки між спалахом освітлювача і приходом відбитого від об'єкта сигналу на сенсор; томографічні (об'ємні) і засновані на аналізі форми тіні від

об'єкта. Відповідно до цього розробляються і методи обробки і аналізу зображень, і програмне забезпечення. Інваріантним залишається центральний вузол всіх цих систем - світлочутлива матриця, пристрій якої і принципи дії коротко описані нижче.

Сучасні світлочутливі матриці містять кілька мільйонів пікселів, їх розміри (в площині зображення) вимірюються одиницями мікрометрів. Для обробки і посилення сигналу з кожного фотоприймача необхідна первинна електроніка, що складається не менше ніж з декількох десятків елементів. Висока перешкодозахищеність (відношення сигнал/шум) може бути досягнута тільки в тому випадку, якщо всі електронні компоненти розташовані прямо під світлочутливим елементом. Отже, окремі елементи електроніки повинні мати субмікронні розміри і можуть бути сформовані тільки методами сучасної планарної нанотехнології. Найбільш привабливими для використання в цих цілях є тонкоплівкові структури, що формуються тими ж методами, що і великі інтегральні схеми для мікропроцесорів і динамічної пам'яті в комп'ютерах. Фоточутливими елементами в них є *p-n*-фотодіоди з різною спектральною чутливістю. Вони отримані методами іонної імплантації на тому ж кремнієвому чіпі, що і обслуговуюча електронна схема.

Сучасні технічні засоби (фотокамера з 10...15-мегапіксельною матрицею і спеціалізоване програмне забезпечення) дають можливість організувати дистанційне вимірювання розмірів деталей з точністю до одиниць мікрометрів (а при використанні мікроскопа - і з набагато більш високою), бракувати за різними ознаками негідні, інспектувати правильність монтажу друкованих плат і упаковки виробів в тару. Інші програми дозволяють проводити металографічний аналіз шліфів, визначати фазовий склад, пористість, робити фрактографічний аналіз поверхні на зламах і ін.

Існують піроелектричні матриці, що працюють в інфрачервоному діапазоні випромінювання і здатні реєструвати власне теплове випромінювання об'єкта з дозволом  $\sim 0,1\text{K}$ . Камери з такими матрицями дозволяють виявляти витік тепла в будинках і спорудах, знаходити перегріті елементи в електронних приладах, діагностувати деякі хвороби людини, вони використовуються в приладах нічного бачення, прицілах і охоронних системах.

Балка, монокристалічний вус (віскер), нанодріт, нанотрубка і

подібні структури (рис. 5.3, б), що спираються по краях на дві опори, можуть скласти конструктивну основу для самих різних сенсорів. Принцип дії струнних (нанопроволочних) сенсорів може бути заснований на зміні власної частоти коливань, електропровідності і електричного потенціалу при взаємодії з тестованою субстанцією. Так, наприклад, створені сенсори на базі одностінних нановуглецевих трубок, чутливі до молекул діоксиду азоту та аміаку.

Будучи функціоналізованими біоактивними речовинами (наприклад, будь-яким ферментом), нанострунні сенсори стають високоселективними датчиками, що реагують тільки на одну з речовин, що знаходиться в навколишньому середовищі.

Створено струнні наносенсори, чутливі до зміни кислотності розчину в діапазоні значень рН від 2 до 9, які дозволяють конструювати мікроскопічні рН-метри. В рамках цієї технології можуть бути виконані ансамблі струн з різною резонансною частотою і по різному функціоналізованих. Вони дозволяють створювати мікроаналізатори, що розпізнають і визначають концентрацію кількох речовин паралельно.

Конструктивний елемент у вигляді консольно-затисненої балочки- кантілівера (типові розміри: довжина – кілька мікрометрів, ширина-сотні нанометрів, товщина – десятки нанометрів) широко використовується в атомно-силових мікроскопах для вимірювання малих сил. Досвід, накопичений при створенні і експлуатації зондових мікроскопів, дозволив розробити велику кількість сенсорів, що реагують на різні фізичні і хімічні обурення.

Один з перших газових сенсорів, створений в середині 90-х років минулого століття на основі кантілівера, був призначений для реєстрації парів ртуті. Покрита з одного боку золотом, кремнієва мікробалочка вигиналася і змінювала власну частоту в присутності парів ртуті (при вмісті ртуті в повітрі  $\sim 30 \text{ мкг/м}^3$ , тобто  $\sim 3 \cdot 10^{-8}$  по масі) внаслідок адсорбції атомів ртуті.

Незважаючи на високу хімічну інертність, золото, тим не менш, може вступати в активну взаємодію з деякими органічними молекулами, зокрема, з меркаптанами (тіолами). Вони містять одну або більше тіолових груп (-SH), які здатні утворювати з золотом міцні ковалентні зв'язки. Тому крім ртуті такі сенсори можуть детектувати наявність молекул тіоетанола, водню та інших речовин в газі.

Однак селективність, що забезпечується неорганічними

покриттями (крім золота використовують і інші метали), не дуже висока, а спектр речовин, які можуть виявляти такі сенсори, вузький. Тому частіше кантилевери функціоналізують органічними молекулами. Для визначення вологості повітря кантилевер покривають шаром желатину, добре адсорбуючого молекули води. Покриття поліметілметакрилатом (ПММА) забезпечує чутливість до спиртів. Наступний логічний крок в розвиток консольно-балкових сенсорів - створення збірних елементів, що складаються з набору кантилеверів з різними покриттями (крім ПММА, використовують полістирол, поліуретан, різні сополімери). Це дозволить проводити аналіз газових сумішей, визначати в них наявність летючих органічних компонентів, вологості та інших параметрів, що наближає до створення універсальних газових аналізаторів, які отримали в літературі назву штучний або електронний ніс.

Покриття кантилевера з двох сторін різними матеріалами забезпечує високу чутливість до зміни теплової енергії ( $10^{-12}$  Дж, а для температури  $\Delta T \sim 10^{-5}$  К). Спеціально підготовлені збірні елементи можуть виявляти іони тяжких металів в рідинах (наприклад, у питній воді, стічних водах і т.д.), починаючи з концентрацій  $10^{-11}$  (для ртуті), служить для визначення рН і ін.

Функціоналізація кантилевера біологічно активними молекулами перетворює його в високочутливий селективний сенсор, який може використовуватися в біомедичних дослідженнях, діагностиці, ДНК-аналізі. Так, створені покриття для диференціації ліпопротеїнів і їх окислених форм, імуноглобулінів, альбуміну та ін. Диференціальні методи реєстрації механічного відгуку (один кантилевер функціоналізований, а інший служить для компенсації температурних дрейфів, вібрацій і т. п.) дозволяють детектувати поодинокі помилки в парах основ ДНК. Інший метод розпізнавання біомолекул полягає в механічній спектроскопії поодиноких молекул, «пришиті» одним кінцем до підкладки і селективно захоплених кінчиком функціоналізованого зонда, шляхом застосування осцилюючого або монотонно зростаючого зусилля. Особливості механічної поведінки молекули дають можливість аналізу її складу і структури.

Умовно до сенсорів консольної конструкції можна віднести різні потенціометричні і амперометричні зонди, що занурюються в середу і реєструють виникаючі потенціали і струми. Як правило, їх також функціоналізують органічними речовинами і збирають в

мікроскладення, що складаються з декількох (до декількох десятків) окремих зондів. Голку скануючого тунельного мікроскопа можна також розглядати як консоль, кінчик якої зондує взаємодіючу з ним речовину. Для аналізу рідких і газоподібних середовищ скануючий пристрій може бути скасовано, оскільки аналізуючу субстанцію можна прокачувати повз нерухомий зонд. У процесі налагодження і юстування необхідно лише з високою точністю наблизити зонд до протилежного електрода. Для цього в сенсорній техніці зручно користуватися електростатичним приводом (див. нижче). Такий осередок може бути виконаний за допомогою технологій, що обговорювалися вище, і являти собою елемент багатофункціонального аналізатора.

### **5.6. Актуатори, маніпулятори, двигуни**

Як уже згадувалося на початку глави, під актуаторами і двигунами розуміють машини, службовці для перетворення в механічну роботу (переміщення) різних видів енергії. В принципі, їх можна створити з неорганічних матеріалів по «кремнієвим» нанотехнологій, застосовуваним у виробництві великих інтегральних схем. Альтернативний шлях - використання органічних молекул, що дозволяють сконструювати і привести в дію пристрої з мономолекулярними розмірами (одиниці нанометрів). Їм присвячені окремі розділи цієї глави.

Одним з найбільш відомих і поширених типів пристроїв, що служать для переміщення і позиціонування об'єктів з суб нанометровій точністю, є п'єзоактуатори. Вони широко застосовуються в конструкціях скануючих зондових мікроскопів, прецизійних столах-позиціонерах (наприклад, при установці масок/трафаретів над пластиною кремнію в процесі наноліграфічного перенесення зображення електричної схеми на поверхню резисту при виробництві великих інтегральних схем), в активних віброзахисних пристроях і т. п. Поряд з безумовними перевагами (механічна міцність і надійність, простота, легкість управління) вони володіють і великою кількістю недоліків. Без додаткових механізмів вони не можуть забезпечити великих переміщень, вони не цілком лінійні і нестабільні

в часі і т. д. Альтернативою або доповненням до них служать пристрої з електростатичним приводом.

На рисунку 5.8, *а* і *б* зображено дві схеми електростатичних актуаторів з одним поступальним ступенем свободи. Перша схема забезпечує високу лінійність при невеликих ходах, друга – навпаки, дає великі переміщення при невисокій лінійності.

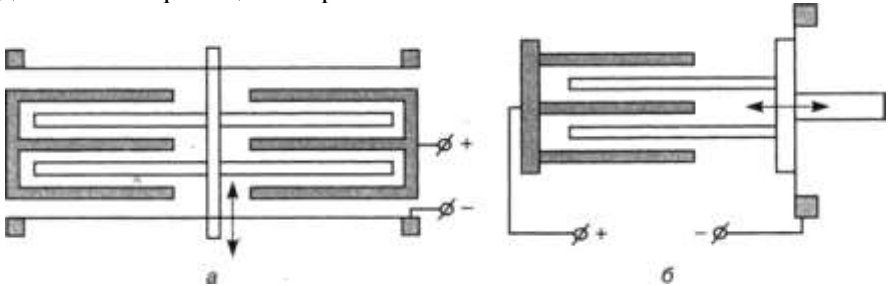
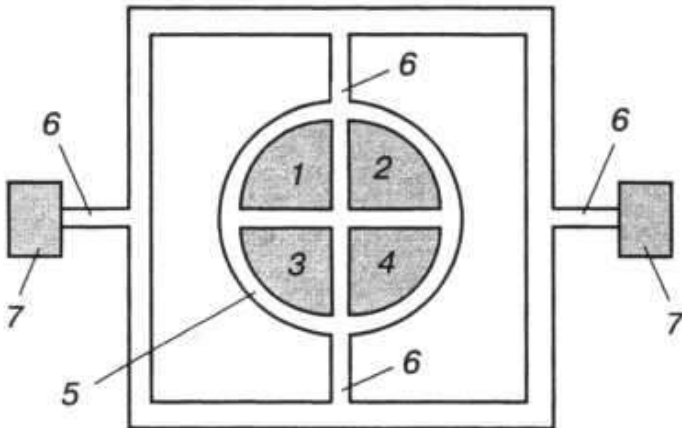


Рисунок 5.8 – Принципові схеми електростатичних актуаторів з однією поступовою ступінню свободи

Схема електростатичного актуатора з двома обертовими ступенями свободи зображена на рисунку 5.9.



1, 2, 3, 4 – управляючі електроди; 5 – рухомий диск; 6 – торсионні підвіси;  
7 – нерухомі кріплення

Рисунок 5.9 – Принципова схема електростатичного актуатора з двома обертовими ступенями свободи

Подача різниці потенціалів між електродами 1, 2, 3, 4 і рухомим диском 5 призводить до контрольованого повороту рухомої частини

на торсіонних підвісах 6 і зміни орієнтації площадки 5 в просторі. Актуатори, подібні схематично зображеною на рисунку 5.9, широко використовуються для управління мікродзеркалами, зондами, підстроєними ємностями, резонаторами і ін. Кілька прикладів реальних конструкцій актуаторов, електростатичних мікродвигунів, сенсорів наведені також на рисунку 5.3.

Для зручності розгляду молекулярні пристрої прийнято ділити на дві великі групи: електронні прилади, в яких головним пунктом інтересу є перенесення зарядів під дією різних факторів: освітлення, радіації, електричного поля, потоку тепла, хімічних реакцій і т. п., і машини, де кінцевою метою є механічний рух. Зрозуміло, будь-які зміни конфігурації і конформації молекул викликають відповідні зміни електронних станів (а найчастіше - і навпаки), а самі ці механічні переміщення можуть бути стимульовані різними фізичними впливами.

Механічний рух - один з найважливіших атрибутів життя, і тому Природа створила дуже досконалі пристрої для здійснення цієї функції. Спеціальні білки переносять генетичний матеріал всередині клітини, взаємодіють і адаптують її форму до навколишніх умов. Їх колективна поведінка призводить в рух бактерії і сперматозоїди, окремі органи і вельми складні організми в цілому.

Прагнення створювати нанорозмірні двигуни, механізми, машини посилило інтерес до біомашини і фізичним принципам їхньої роботи на молекулярному рівні. У ряді випадків альтернативою розробки та виготовлення наномашин методами нанотехнологій цілком може бути використання вже наявних в природі дуже ефективних молекулярних механізмів. Перенесення «винаходів» живої природи в світ техніки також може наштовхнути на нові ідеї і підказати шляхи цілеспрямованого конструювання і промислового виробництва досконалих пристроїв. Таку концепцію розвитку техніки називають біомиметика, тобто буквально - наслідування природі при створенні нової техніки. Відповідну гілку розвитку електроніки називають біонікою.

Основою функціонування будь-якої машини є вид використовуваної енергії, способи її перетворення в механічний рух і взаємодії з навколишнім середовищем, конструктивні особливості, методи управління. Розглянемо структуру та принципи дії деяких молекулярних машин.

Основним видом енергії, що приводить в дію молекулярні мотори, є хімічна. Зазвичай вона запасається в молекулах аденозинтрифосфату (АТФ) і вивільняється в результаті їх гідролізу з утворенням аденозиндифосфату (АДФ) і неорганічного фосфату ( $P_i$ ):  $АТФ \leftrightarrow АДФ + P_i + \delta W$ , де  $\delta W = 30$  кДж / моль. Приблизно така ж кількість енергії вивільняється і при відщепленні другого фосфату. Таким чином, найпоширенішим «паливом» біомолекулярних двигунів є АТФ, який витрачається в процесі вироблення механічної енергії, але може бути відновлений в інших реакціях. Незважаючи на гадану оборотність циклу, без видалення «відходів», безперервно утворюються в процесі роботи, двигун зупиниться навіть при наявності запасів АТФ.

Другим за важливістю джерелом енергії є сонячне світло, енергія якого в зелених рослинах забезпечує фотосинтез і частково накопичується в молекулах АТФ. Інша можливість - фотоіндукованої ізомеризації молекул, що містять подвійні зв'язки ( $-C=C-$  або  $-N=N-$ ), з низькоенергетичної транс- в високоенергетичну цис-форму. Такі конформаційні перетворення молекул можуть безпосередньо (без проміжного накопичення енергії в АТФ) використовуватися в молекулярних двигунах.

Пряме перетворення енергії світла в механічний рух в принципі може відбуватися без утворення будь-яких хімічних відходів, що вигідно відрізняє такі машини від працюючих на хімічній енергії АТФ. Фотохімічні реакції мають і інші переваги по відношенню до чисто хімічних:

- простота управління машиною, в силу того що світло може вмикатися і вимикатися легко і швидко;
- зручним джерелом енергії може бути лазер, світловий пучок якого легко концентрувати в малому просторі за короткий час;
- фотони можуть не тільки доставляти енергію для руху машини, а й розпізнавати її стан, що також корисно для управління.

Електричні (електрохімічні) методи приведення штучних біомашин в рух також мають право на життя, якщо вони здійснюються в рідкій фазі. Різниця електричних потенціалів, прикладена до осередку, в якій знаходиться розчин супрамолекулярних з'єднань, може викликати значні зміни в їх конфігурації за рахунок протікання окислювально-відновних електрохімічних реакцій. Якщо використовувати оборотні реакції

такого типу, то можна здійснювати перетворення електричної енергії в механічну без напруцювання відходів. Як і в фотохімічних реакціях, управління може здійснюватися легко і швидко, а електроди являють собою зручний інтерфейс для зв'язку з макросвітом.

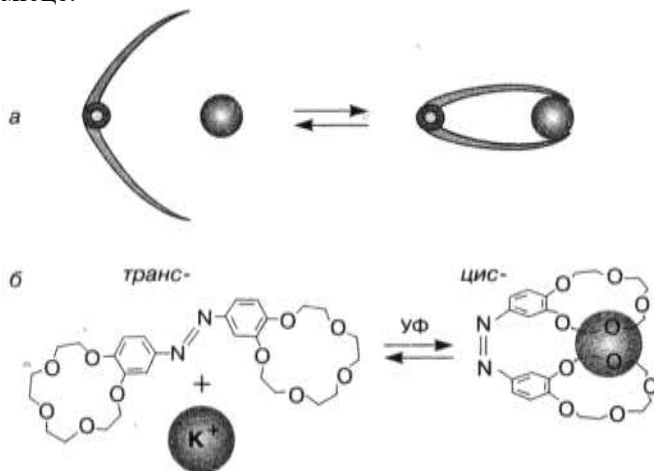
Подібно макромашінам молекулярні пристрої можуть здійснювати всі види рухів, необхідні для конструювання нанотехніки: здійснювати поступальний і обертальний рух, стискатися і подовжуватися (штучний мускул), захоплювати предмети і переміщати їх. Нижче будуть продемонстровані описані в літературі конкретні приклади структур і органічних молекул, придатних до реалізації цих функцій. Для простоти ілюстрацій відібрані лише нескладні синтетичні сполуки, хоча існує безліч результатів, отриманих і на природних біомолекул.

**Молекулярні пінцети.** Захоплення (особливо селективне) окремих атомів і молекул із суміші і перенесення їх в заданий місце – одна з найбільш затребуваних операцій в нанотехнології. Мабуть, молекулярні пінцети були першими зразками нанопрістроїв, що складаються з однієї молекули, публікації про які з'явилися ще на початку 1980-х років. Принцип їх дії полягає в зміні конформації органічної молекули під дією відповідного кванту світла (зазвичай в області ближнього ультрафіолету). На рисунку 5.10 показаний один з перших запропонованих молекулярних пінцетів на базі молекули азобензена. Порушення її світлом викликає транс-цис-ізомеризацію, тобто зміна кутів між хімічними зв'язками, що стрибком змінює геометрію молекули. У новому стані вона може захоплювати металеві іони своїми коронообразних кінцевими групами. Причому цей ефект селективний по відношенню до природи іона. Так, якщо для іонів  $K^+$  коефіцієнт екстракції з розчину в цис-формі в 42,5 рази вище, ніж в транс-формі, то для іонів  $Na^+$  він, навпаки, стає менше в 5,6 рази.

Селективність по відношенню до іонів від  $K^+$  до  $La^{3+}$  спостерігалася також при фотозбудженні бензопірену. Перехід транс-цис звернений і при відключенні світла молекула під дією теплових флуктуацій повертається у вихідний транс-стан. Пінцет розтискається і захоплений іон може бути звільнений. Згодом були знайдені сполуки, які залишаються в «замкнутому» стані і в темряві.

Біомолекули вельми делікатні і тендітні. Вони легко можуть бути пошкоджені при контактному механічному захопленні, тому краще оперувати ними за допомогою безконтактних засобів. Таким є

лазерний пінцет сфокусований в точку промінь лазера притягує молекули з розчину завдяки різниці діелектричних властивостей води і окремих молекулярних груп. В силу цього, керуючи пучком світла, можна захоплювати поодинокі макромолекули і переміщати їх в потрібне місце.



а – принцип дії; б – схема захвату іона калія при включенні УФ-світла

Рисунок 5.10 – Молекулярний пінцет на базі світлочутливої молекули азобензена

Ще один поширений метод - витягування довгих макромолекул в електричному полі. Один кінець молекули при цьому зазвичай закріплюють на підкладці або кульці субмікронних розмірів. В аналізі ДНК для її розгортання і витягування уздовж капіляра мікрокульки, на якому вона закріплена одним кінцем, захоплюють лазерним пінцетом і пропускають по капіляру потік рідини. Він і розпрямляє макромолекулу. Після цього її можна прицільно розрізати на необхідні фрагменти іншим лазером (зазвичай ультрафіолетовим) або голкою атомно-силового мікроскопа, функціоналізованих відповідним ензимом.

Інший принцип дії використаний в оптичних пінцетах – маніпуляторах, в яких світло викликає внутрішньомолекулярне перенесення заряду, в результаті чого один кінець молекули стає зарядженим протилежно іншому. Внаслідок дії кулонівських сил тяжіння ці кінці притягуються і можуть захоплювати різні частинки.

У ряді випадків фотоіндукованого захоплення іона, атома або

молекули здатний привести і до серйозних змін структури самого «пінцета», що також може знайти корисні застосування, зокрема, для функціоналізації маніпулятора. Молекулярні машини, подібні оптичним пінцетам, можна організувати і на молекулах ДНК, що було продемонстровано в ряді недавніх робіт.

В останні кілька років було знайдено або синтезовано багато з'єднань, придатних на роль атомних маніпуляторів, так що дослідники та інженери можуть вибрати оптимальне поєднання їх характеристик стосовно до поставленого завдання. Крім атомномолекулярних маніпуляцій і дизайну ці молекули можуть використовуватися в селективних сенсорах і іншій наномасштабній електроніці.

**Ротаксани і Катенани.** На базі цих двох типів супрамолекулярних структур можна побудувати складні молекулярні пристрої. Форма молекул ротаксанів нагадує гантель з кільцем, що охоплює її витончену частину (рис. 5.11, *а*). Завдяки наявності кінцевих потовщень структура не може легко дисоціювати на два компоненти, але кільцева частина може переміщатися на деяку відстань уздовж осі гантелі і повертатися навколо неї. Для фіксації кільцевої частини в певному положенні щодо центру гантелі в певних областях останньої поміщають більш активні групи.

Катенани – це супрамолекулярні структури, що складаються з двох або більше замкнутих кільцевих частин, зчеплених між собою подібно ланкам ланцюга (рис. 5.11, *б* і *в*). Як і в ротаксанах, ці ланки не пов'язані між собою ковалентно, а утримуються в з'єднанні лише механічно, що дає їм можливість повертатися і переміщатися одна відносно одної в різних площинах.

І ротаксани, і катенани відносяться до супрамолекулярних систем інтенсивно досліджуваних хіміками і фізиками в останні роки. У загальному випадку такі системи можна визначити які складаються з двох і більш стійких одиниць, енергія зв'язку яких менше будь-яких інших характерних енергій в кожній зі складових частин. Станом і геометрією як ротаксанів, так і катенанів, можна управляти хімічно (певними реагентами), електрохімічно (прикладаючи різницю потенціалів), фотохімічно (впливаючи світлом) і т. д.

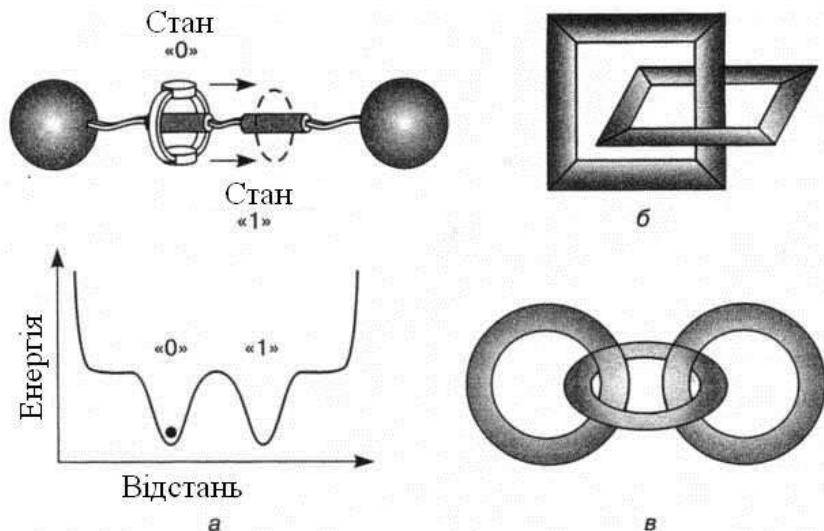


Рисунок 5.11 – Схема будови молекули ротаксана і її двухямний потенціальний профіль (а). Одному з стійких станів можна приписати смисл логічного «0», другому – логічний «1». Топологічна схема катенанів, які мають два (б) і три (в) кільця

**Обертальний рух.** Приклади такого руху на молекулярному рівні в природі – рух бічних груп в лінійних полімерах, окремих ланок органічних молекул, цілих молекул і їх ансамблів в рушійних джгутиків бактерій і ін. Джерелом енергії для цих рухів зазвичай є АТФ. Для технічних застосувань це не зовсім зручно, тому розглянемо інші можливості, що дозволяють легко управляти швидкістю обертання однієї частини комплексу щодо іншої.

На рисунку 5.12 зображений біпорфіріновий металокомплекс з двох квазіплоских листів, здатних обертатися щодо центральної осі симетрії. Його обертання може бути прискорене або сповільнене за допомогою окисно-відновного процесу в розчині нітрату антраценіда в діоксані. При 20°C діапазон регулювання кутової швидкості обертання одного листа щодо іншого становить 1: 300.

Більш зручним є фотохімічне і електрохімічне управління молекулярними двигунами. На рисунку 5.13 зображена структурна схема молекулярного двигуна з відмінними верхньою і нижньою частинами, які пов'язані одним подвійним зв'язком. фотоізомеризації

(перехід з цис- в трансформу) істотно змінює швидкість обертання. У ряді структур фотоізомеризації призводить до повної зупинки обертання і їх можна розглядати як молекулярне гальмо, яке служить для зупинки двигуна. Легко бачити, що додаток змінного електричного поля буде приводити до пульсацій або обертання однієї частини системи щодо іншої (при створенні відповідних умов). Такі супрамолекулярні структури, адаптовані до роботи в змінному полі, теж синтезовані і реалізують пряме перетворення електричного струму в обертальний рух.

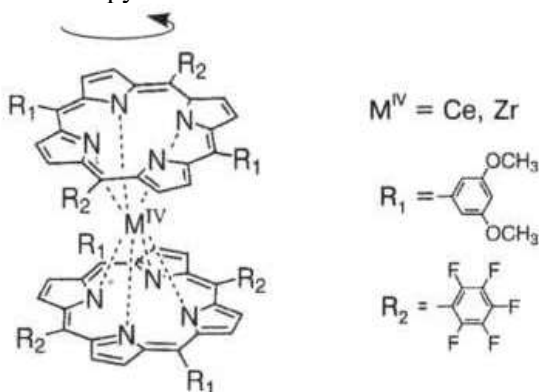


Рисунок 5.12 – Біпорфіриновий металокомплекс, який реалізує регулюючий оборотний рух однієї частини відносно другої

Описані вище молекулярні мотори можуть бути «пришиті» однією частиною до наночастинок, тобто бути статорм, в той час як інша, рухлива, буде виконувати роль ротора. Ці двигуни можуть управлятися складом навколишнього середовища, світлом, електричним полем.

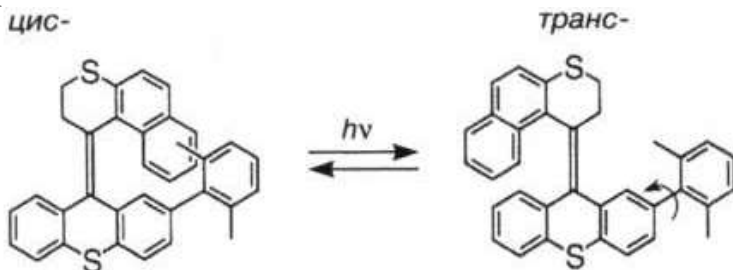
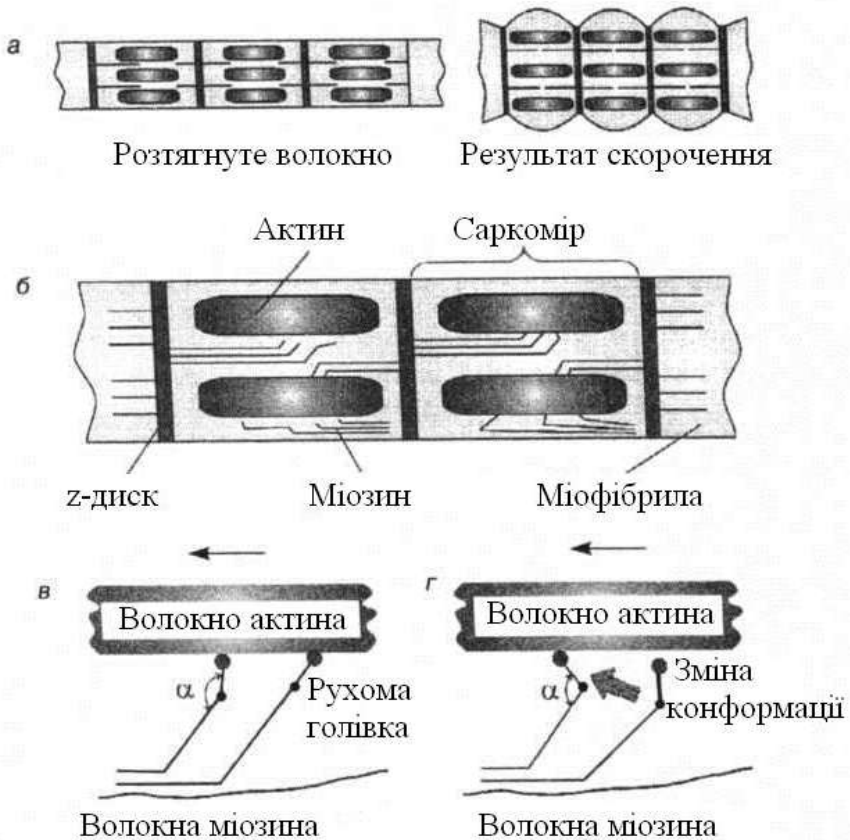


Рисунок 5.13 – Молекулярний двигун, швидкість обороту якого управляється світлом

**Зворотньо-поступальний рух.** Цей вид руху широко поширений як в біологічних об'єктах, так і в техніці. В живих організмах воно здійснюється за допомогою спеціальних білкових молекул. Зокрема, скорочення м'язів у вищих тварин відбувається в результаті покрової взаємодії кінцевих груп міозину з волокнами актину (рис. 5.14). Останні два малюнка пояснюють молекулярний механізм мишечного скорочення за рахунок перез'єднання головки міозина на активному волокні і послідовної зміни конформації макромолекул міозина.



$\alpha$  – кут між рухомою голівкою і віссю волокна міозина

Рисунок 5.14 – Схема роботи м'язу з наростаючим збільшенням від а і б до в і г

У нанотехніці для організації зворотно-поступального руху можуть бути використані ротаксанові та псевдоротаксанові структури, мова про які йшла вище. Наприклад, штучний мускул може бути сконструйований з декількох паралельно з'єднаних ланок, зображених на рисунку 5.15.

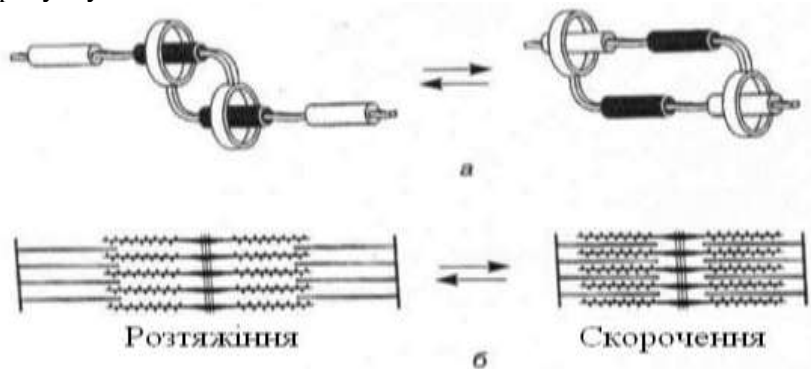


Рисунок 5.15 – Схема синтетичного аналога (а) реальної мишці (б) в розтягнутому і укороченому стані

Цікаві можливості надають ротаксани з трьома і більш проміжними «станціями» на лінійній молекулі і поліротаксани з декількома кільцевими молекулами. З їх допомогою можна забезпечити багатопозиційне дискретне переміщення з високою точністю (близько 0,1 нм), позиціонування інших молекул перед складанням, виконання логічних операцій і запам'ятовування інформації. Тобто вони можуть грати роль супорта в традиційному верстаті, транспортера, маніпулятора, що працюють з високою швидкістю і максимально можливої в природі точністю - субатомарною. Їх стан може управлятися хімічними, електричними або оптичними впливами. Синтезовано і випробувано значна кількість відповідних для цих цілей супрамолекулярних структур.

## 5.7. Інтегровані системи

Вся логіка розвитку мікроелектроніки і сенсорно-ефекторної техніки невблаганно закликала до об'єднання цих функціонально розрізнених пристроїв в одному блоці. Розвинені методи планарної та

інших видів нанотехнологій дозволяють в рамках одного виробництва, технологічної концепції та навіть набору відомих операцій створювати інтегровані на одному чіпі системи.

Велика частина з них являє собою мікроелектромеханічні системи (МЕМС), що мають в своєму складі рухомі механічні частини та електронні компоненти. Разом з електронікою, спрямованою в наномасштабну область, зменшуються і механічні складові, які теж набувають нанометрові розміри. Такі системи називають наноелектромеханічними (НЕМС). Виразною межею між МЕМС і НЕМС зараз не існує (як, втім, і між мікро- і наноелектронікою).

МЕМС почали розвиватися кілька десятиліть тому, але спочатку вони використовували переважно традиційні технології виготовлення механічних частин. В даний час їх виготовляють на одній скляній або кремнієвій підкладці заодно з електронікою за допомогою родинних мікротехнологій. МЕМС/ НЕМС починають поширюватися і грати ключову роль в системах телекомунікацій та інформаційних технологіях, в автоматизованому виробництві, в наземних і аерокосмічних транспортних засобах, в охороні здоров'я та моніторингу навколишнього середовища, оборонних і розвідувальних системах. Їх функціональність безупинно наростає, а розміри, маса і вартість – падають. Нижче розглянуті кілька прикладів конкретних розробок і комерціалізованих виробів, що містять інтегровані системи.

У масовій технології МЕМС освоєні два типу інерційних пристроїв – датчики прискорення і гіроскопи. Датчики прискорення широко застосовуються в системах безпеки сучасних автомобілів (для формування і видачі команди активаторам подушок безпеки при аварії), в системах управління активних віброзахисних підвісів, в біомедичних засобах моніторингу рухової активності людини, в ряді товарів масового попиту. Датчики прискорення інерційного типу легко виготовляються описаними вище методами мікротехнологій і інтегруються з електронікою. Їх розміри не перевищують декількох сотень мікрометрів в довжину і ширину і одиниць мікрометрів в товщину. Поряд зі зменшенням габаритів їх ціна падала, поки не зупинилася на позначці в кілька доларів за один прилад, змонтований в герметичному корпусі розмірами в дрібну горошину.

Мікрогіроскопи представляють собою більш складні пристрої, що служать для реєстрації поворотів об'єкта навколо однієї, двох або трьох просторових вісей. Вони широко застосовуються в авіації,

космонавтиці, кораблебудуванні, військовій ракетній техніці для визначення курсу, стабілізації, управління рухом, наведення на ціль і т. п. В гіроскопах з одним ступенем свободи зазвичай використовують електростатичні вібромеханічні актуатори, змушують коливатися рухливий елемент на резонансній частоті (рис. 5.16). Сенсори реагують на перекачку енергії між двома модами коливань під дією коріолісового прискорення, якщо об'єкт починає повертатися навколо вісі Z. Реальний сенсор гіроскопа займає площу  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  і має в товщину близько 2 мкм, а весь чип з обслуговуючою електронікою і гіроскопом має розмір  $4 \times 4 \text{ мм}$ .

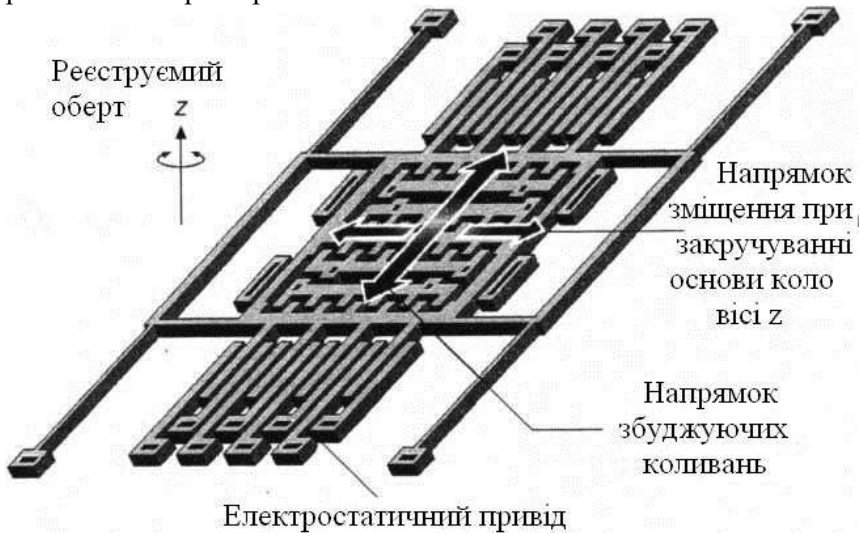


Рисунок 5.16 – Схема одновісного вібраційного гіроскопа

Мікрогіроскоп з двома ступенями свободи містить диск, який здійснює резонансні крутильні коливання навколо вісі Z (рис. 5.17). Оберт основи гіроскопа навколо осі X викликає обертання диска навколо вісі Y під дією сили Коріоліса, а оберт навколо вісі Y - обертання навколо вісі X. Сенсори вловлюють ці повороти і перетворюють в корисні сигнали. При необхідності на одному чіпі комбінують гіроскопи для реєстрації поворотів навколо всіх трьох вісей і три акселерометра і отримують прилад для реєстрації зміни положення об'єкта за всіма шістьма ступенями свободи (див. рис. 5.3, і).

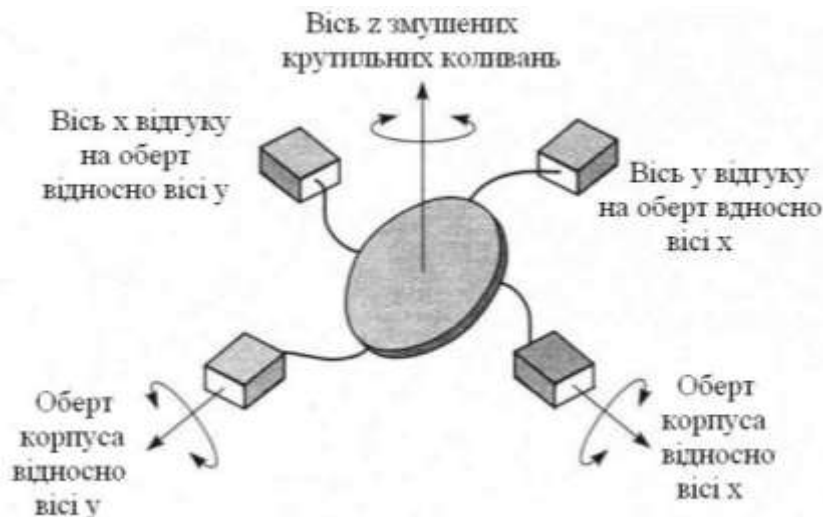
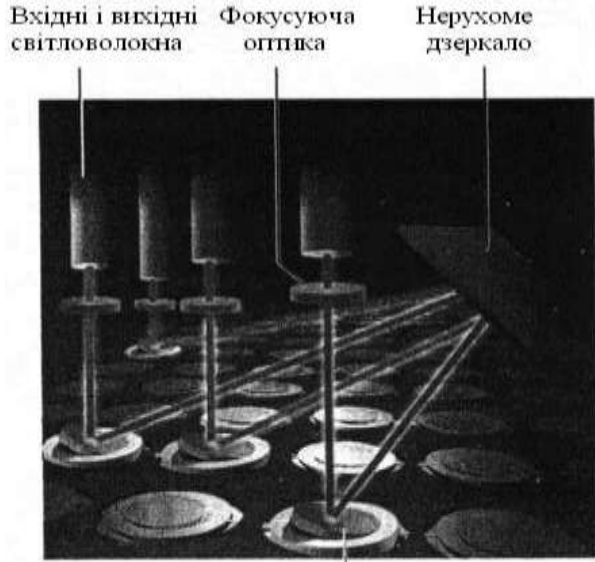


Рисунок 5.17 – Схема роботи двовісного гіроскопа

Традиційні оптико-механічні пристрої, що використовуються в телекомунікаційній техніці, великопанельних дисплеях і інших пристроях, відрізняються великими габаритами, високою вартістю, великим споживанням енергії і низькою надійністю. Практично всі ці недоліки можна усунути, замінивши їх на MEMS.

Все збільшуючися потоки інформації і необхідність передавати їх з високою швидкістю стимулювали розвиток оптоволоконної техніки. В оптоволоконних опорних мережах існує потреба різних перемикачів сигналів, аналогічно тому, як це відбувається в телевізійних приймачах, що використовують радіоканал передачі даних. Традиційно операції перемикачів в оптоелектроніці здійснювали шляхом перетворення оптичного сигналу в електричний, потім виробляли електричні перекомутації, знову перетворювали електричний сигнал в світловий і передавали далі. Таке рішення не відрізняється ні економічністю, ні зручністю. MEMS-технології пропонують більш прості пристрої маршрутизаторів, практично не споживають енергії в статичному режимі і не вносять затримок в канали зв'язку (рис. 5.18). Мікродзеркала таких перемикачів світла встановлені на торсіонних підвісах з однією або двома ступенями свободи (рис. 5.19), що дозволяє управляти ними з метою відключення або переадресування кожного каналу окремо.



Мікродзеркала з двома ступенями свободи

Рисунок 5.18 – Схема тривимірного маршрутизатора світлових потоків для оптоволоконних каналів зв'язку

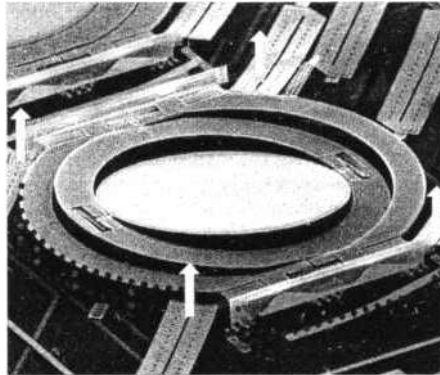


Рисунок 5.19 – Керуєме мікродзеркало з двома ступенями свободи – часть електро-оптико-механічної матриці для оптоволоконної техніки

Схожий принцип може бути використаний в матриці з мікродзеркал для проектування зображення на екран великого формату. Кожне дзеркальце обслуговує свій піксель на екрані дисплея. Зовнішній вигляд підвіски рухомих частин одного пікселя показаний на рисунок 5.20.

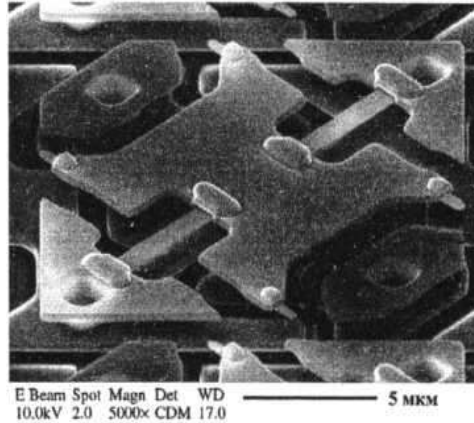


Рисунок 5.20 – Пристрій мікромеханічної підвіски мікродзеркала для матричного оптико-механічного дисплея фірми «Texas Instrument Inc.»

У традиційній радіотехніці високих і надвисоких частот (НВЧ), на яких зараз здійснюється мобільний зв'язок і передача телевізійного сигналу, а також працюють супутникові системи зв'язку і навігації, існує багато завдань, які потенційно з успіхом вирішуються за допомогою МЕМС/НЕМС. Зокрема, підстроювання генераторів, прийомних контурів зазвичай роблять за допомогою конденсаторів змінної ємності. У кремнієвій технології їх виконують у вигляді гребінок мікрометрових розмірів (рис. 5.21) і керують за допомогою аналогічних гребінчастих електростатичних актуаторів (рис. 5.22).

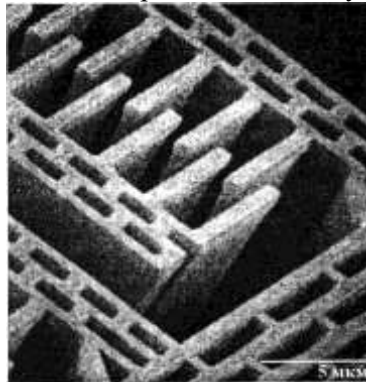


Рисунок 5.21 – Зовнішній вигляд підстроєного конденсатора для радіоелектроніки (знімок добутий за допомогою растрового електронного мікроскопа)

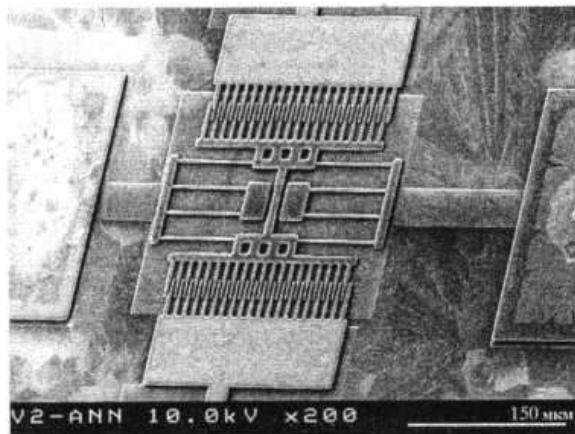


Рисунок 5.22 – Зображення підстроєчної структури радіотехнічного призначення, здійсненою методами сухого травлення з полікристалічного SiC, добуте за допомогою растрового електронного мікроскопа

СВЧ-резонатори теж потребують налаштування і підстроювання, які можуть здійснюватися рухливими елементами, виготовленими на одному чіпі з обслуговуючою електронікою. Для фільтрації сигналів запропоновані мікроелектромеханічні фільтри з високою добротністю, яка доходить до  $10^5$  в вакуумі. Один із прикладів фільтра з резонансною частотою 156 МГц представлений на рисунок 5.23. Найпростіші вимикачі і перемикачі з електромеханічним принципом дії знаходять застосування також в радіоланках.

Зменшення габаритів засобів хімічного і біохімічного аналізу до розмірів мобільного телефону дає ряд переваг перед стаціонарними лабораторіями, які займають цілі кімнати і поверхи в будівлі. По-перше, такі мікролабораторії набагато дешевше традиційних, вони можуть бути буквально принесені в руці до місця проведення аналізу. Останнє дуже важливо як у випадках рядового моніторингу навколишнього середовища, продуктів харчування, води, так і аналізів, викликаних можливим застосуванням хімічної і біохімічної зброї, для діагностики масових хвороб, виявлення наркотиків, оперативного управління технологічними процесами, ліквідації наслідків хімічних аварій і т. п. По-друге, багато реагентів і хімікатів занадто дорогі і випускаються в мікрокількостях, так що їх або неможливо, або просто безрозсудно аналізувати в великогабаритних

установках. По-третє, ряд аналізів, заснованих на реакціях, що протікають в макрооб'ємах протягом декількох діб, в мікроканалах можуть бути проведені за секунди.

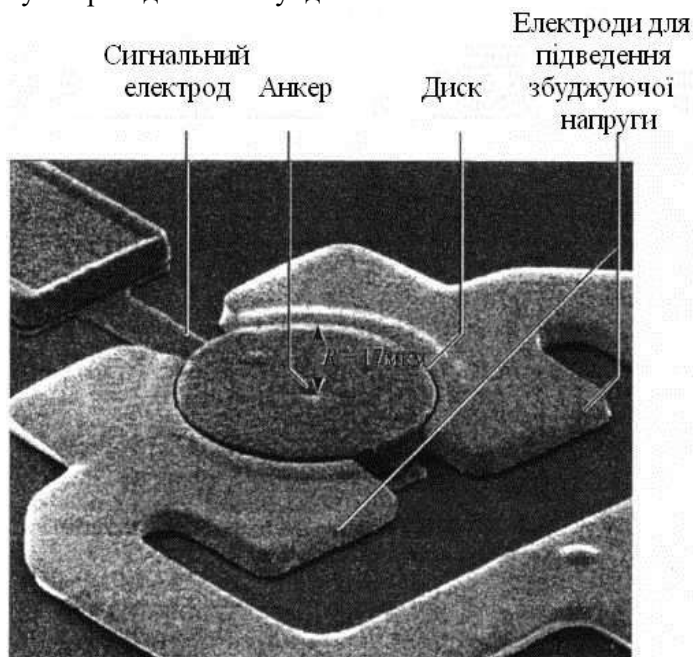


Рисунок 5.23 – Кремнієвий електромеханічний мікрорезонатор на частоту 156 МГц

Конструктивно такі мікролабораторії можуть бути виконані на одній кремнієвій або скляній підкладці (*μ-lab* або *lab-on-a-chip*) і повинні містити систему мікроканалів, насосів, сенсорів, яка обслуговує їх електроніку, процесорну частину, яка аналізує інформацію, і дисплей (або канал зв'язку для оперативної передачі отриманої інформації). Наприклад, компанія «Dynal Biotech Inc.» серійно випускає мікролабораторію на одному чіпі для проведення біохімічного та біомедичного аналізу стосовно імунотестуванню. Вона здатна виявити специфічний імунний відгук, який виникає у хребетних по відношенню до чужих білків, макромолекул, мікроорганізмів, що дозволить використовувати цю лабораторію для ранньої діагностики різних інфекційних захворювань, отруєнь.

Отже, нанотехнології впритул підійшли до завдань практичного

конструювання і створення приладів, машин, інтегрованих систем з субмікронними і нанометровими розмірами деталей, компонентів і вузлів. Для освоєння цього нового для інженерної практики поля діяльності потрібні більш фундаментальні підстави і підходи, ніж традиційно прийняті при проектуванні і виробництві макропродукції. Вони повинні ґрунтуватися на законах квантової механіки, молекулярної динаміки, біохімії, молекулярній біології. Поки зроблені тільки найперші кроки. Однак грандіозні перспективи стимулюють вчених і практиків до якнайшвидшого використання майже безмежного потенціалу, закладеного природою в наноструктури, для вирішення широкого спектра життєво важливих завдань.

### 5.8 Наноматеріали в аерокосмічній галузі

Експерти пророкують, що в найближчі 20 років світовий трафік авіапасажирських перевезень зростатиме зі швидкістю близько 5% в рік. Основні причини – глобалізація, зростання добробуту і народонаселення планети. У зв'язку з цим парк авіатехніки повинен буде збільшуватися, задовольняючи при цьому все більш жорстким вимогам щодо підвищення безпеки польотів, зниження шкідливих викидів і шуму, збільшення корисного навантаження повітряних суден, дальності і швидкості їхнього польоту, зменшення собівартості перевезень і наземного обслуговування літаків.

Ключова проблема при вирішенні перерахованих вище завдань – створення міцніших і разом з тим більш легких конструкційних матеріалів. За інших рівних умов вартість повітряного судна знижується на 700...800 доларів при зменшенні його маси на 1 кг (що на два порядки вище, ніж в автомобілебудуванні). Матеріали авіабудування повинні мати високі характеристики міцності, жорсткості, опірності крихкому руйнуванню, живучості в екстремальних умовах при низькій щільності. Дуже перспективними вважаються наноконпозиційні матеріали, армовані вуглецевими нанотрубками. Вони можуть бути приблизно в десятки разів міцніші за сталь при вшестеро меншій щільності. У концептуальних проектах літаків, виконаних з подібних матеріалів, маса конструкції повітряного судна зменшується в 2 рази в порівнянні з традиційними.

Додатковий резерв лежить в переході на нові принципи і матеріали контролюючих та керуючих пристроїв (авіоніки) і внутрішньої обробки літака.

Конструкція (або по іншому планер) цивільного повітряного судна виконується зараз переважно з алюмінієвих сплавів і тільки на 20% з полімерів, армованих високоміцними мікрОВОлокнами. У нових літаках Європейського концерну «Airbus S.A.S» A380 і A400M їх зміст буде збільшено до 25 і 30% відповідно, а в концептуальному проекті корпорації Boeing 787 Dreamliner -до 50% по масі і набагато більш 50% за обсягом. Зауважимо, що тут мова йде про застосування вже існуючих полімерних композиційних матеріалів з армуючими волокнами мікрОВОлокового діаметра. Їх заміна алюмінієвими сплавами, армованими вуглецевими нанотрубками дозволить знизити масу цих елементів конструкції ще на 60 ... 70%.

Будь-які полікристалічні метали можна зміцнити відповідно до правила Холла-Петча шляхом зменшення розмірів зерна і доведенням структури до нанокристалічного стану. Відомо, що зміцнені таким чином алюмінієві і титанові сплави набувають в 2...3 рази більшу живучість по відношенню до втомного руйнування.

Підвищену міцність і в'язкість руйнування для високотемпературних умов експлуатації демонструє нанофазна кераміка; вона може застосовуватися як термозахисне і корозійностійке покриття для армованих нанОВОлокнами або трубками нанокompозитних матеріалів.

Крім зниження маси літака використання наноматеріалів може забезпечити і підвищення комфорту, і безпеки для пасажирів. Так, у згадуваному вище Boeing 787 застосування більш міцних матеріалів в конструкції фюзеляжу дозволить зменшити розрідження повітря в пасажирському салоні приблизно на третину, що, як очікується, знизить стомлюваність пасажирів при тривалих перельотах.

Як впливає з статистики відмов і аварій з технічних причин, велика їх частина пов'язана з деструкцією поверхневих шарів матеріалу (в результаті корозії і втоми). Тому було б логічним у багатьох випадках просто захищати і зміцнювати лише поверхню деталей, а не робити її всю з високоміцного і дорогого матеріалу.

У перспективних проектах нових літаків планується використовувати такі види покриттів різного призначення:

- анодні для захисту від корозії легких магнієвих сплавів і

наноструктуровані бороксідні і кобальт-фосфідні для покриття інших матеріалів;

- захисні покриття, більш ефективно, ніж традиційні, протидіючі абразивному зносу (для пар, що труться, фюзеляжу і опірення, лобового скла і ілюмінаторів, крайок повітряних гвинтів); теплових і хімічних впливів;

- антибактеріальні покриття;

- антифрикційні зносостійкі покриття зі зниженим коефіцієнтом тертя, в тому числі наноструктуровані фарби (з нанографітом, «нанотефлоном» і ін.) Для зниження тертя планера о повітря і, отже, зниження витрати палива і збільшення швидкості судна;

- полімери і гуми, модифіковані вуглецевими нанотрубками, для «заліковування» дефектів і відновлення пошкоджених поверхонь;

- антиоблідненні покриття і технології, зокрема, з проходженням електричного струму по провідній поверхні (в даний час кожна процедура по усуненню нальоду з поверхні літака обходиться приблизно в 10000 євро);

- покриття з новими функціональними якостями (самовідтворюваними, що самоочищуються, з варіюємою прозорістю, обтічністю і ін.).

Двигун – серце будь-якого літака. Від його характеристик залежить швидкість, паливна економічність, безпека польоту. Застосування більш легких і міцних матеріалів з підвищеною термостійкістю дозволяє збільшувати ККД, питому потужність і інші показники ефективності роботи двигуна.

Уже тестуються деякі види нанофазної кераміки для термозахистних покриттів лопаток авіаційних турбін, які дозволяють збільшити потужність і ресурс двигуна.

У полікристалічних металевих матеріалах певний дизайн кордонів зерен дозволяє знизити швидкість повзучості і втомного руйнування.

Додавання наночастинок в авіаційне і ракетне паливо дозволяє підвищити ефективність його спалювання і досягати більш високої температури і швидкості горіння, що збільшує ступінь згоряння і потужність двигуна при одночасному зниженні витрат палива. У більш віддаленій перспективі проглядається використання екологічно чистого водневого палива, що зберігається в наноструктурованих середовищах з високим відношенням площі поверхні до маси.

Всілякі сенсори, датчики, гіроскопи, засоби автоматизації та комунікації, управління окремими вузлами і системами літака, офісне приладдя, пристрої зв'язку і розваги для пасажирів - теж велика арена для застосування НТ. У цих пристроях можуть використовуватися нанорозмірні зонди і компоненти, наноелектромеханічні прилади на одному чіпі, високоефективні світильники, індикатори, дисплеї, і всі вони вносять істотний внесок у вартість і масу літака, так що їх удосконалення засобами НТ може поліпшити ряд техніко-економічних характеристик судна.

Хоча космонавтика все більш комерціалізується і стає більш прагматичною (системи глобального позиціонування рухомих об'єктів і моніторингу Землі, зв'язку та телерадіомовлення, розвідки корисних копалин), в значній мірі вона продовжує залишатися символом спрямованості людини до піднесеного, романтичного уявлення про своє призначення. Тут ми залишаємо за дужками розвідувально-оборонні завдання, яким як і раніше відводиться особливе місце в використанні космосу. За допомогою реалізації амбітних програм (польоти на Місяць, на Марс і т. п.) держави прагнуть заявити про себе і продемонструвати таким чином успіхи в науково-технічному розвитку.

Перспективи використання наноструктурованих матеріалів пов'язані з їх корисними (найчастіше видатними) механічними, оптичними, тепловими, електронними та магнітними властивостями. Ведуться розробки, які в принциповому відношенні мало відрізняються від описаних в гл. 4 і попередньому розділі і націлених на застосування в авіабудуванні. Великі надії покладаються на армування вуглецевими нанотрубками полімерів і металевих матриць. Причому для космічних апаратів питання вартості самих нанотрубок (100...500 доларів за грам) не стоїть так гостро, як в літакобудуванні.

**Нанороботи.** Нанороботи - це пристрої, здатні до самостійного функціонування в складних умовах, збору даних, аналізу фізичних, хімічних і біологічних характеристик навколишнього середовища і збирання зразків. Крім того, вони повинні підтримувати зв'язок з кораблем-носієм або Землею для обміну інформацією та можливості управління їх роботою ззовні. Це найбільш складні системи, що містять найбільшу кількість взаємодіючих між собою підсистем. Вони повинні бути досить дешеві, щоб їх можна було посилати в великих кількостях на віддалені космічні тіла. Прикладом розробок таких

роботів може служити проект ANTS (Autonomous Nano Technology Swarm - автономний нанотехнологічний рій), здійснюваний NASA. Він передбачає створення 12 щільно упакованих тетраедрів (подібно тетраедричним паперовим пакетам з молоком, що було у використанні декілька років назад), кожен з яких може вести самостійні дослідження після посадки на Марс. У їх конструкції будуть широко використані вуглецеві нанотрубки.

Підводячи короткі підсумки обговорення перспектив використання НТ в космічних дослідженнях і технологіях, підкреслимо наступне.

Вже є лабораторні розробки пристроїв і систем, які можуть бути застосовані в ракетно-космічній техніці найближчого майбутнього. Це нанодисперсні добавки до ракетного палива, нанокмпозиційні функціональні і конструкційні матеріали, наносенсиори і наноелектроніка. Середньострокову перспективу мають біонаноелектроніка, квантові перетворювачі енергії (на квантових точках) і квантові інформаційні системи, «розумний» нанотекстіль, наносистеми життєзабезпечення пілотованих апаратів та автономні безпілотні інтелектуальні робототехнічні комплекси. У довгостроковій перспективі за допомогою НТ можуть бути здійснені і футурологічні проекти - космічний ліфт, колонізація найближчих небесних тіл, повністю автоматизоване обстеження всієї Сонячної системи.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Донцова Т. А., Літинська М. І., Феденко Ю. М. Нанохімія і наноматеріали: підручник для здобувачів ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 170 с.
2. Завражна О. М., Пасько О. О., Салтикова А. І. Основи нанотехнологій: навчально-методичний посібник для вчителів та студентів педагогічних університетів. Суми: Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016. 184 с.
3. Боровий М. О., Куницький Ю. А., Каленик О. О., Овсієнко І. В., Цареградська Т. Л. Наноматеріали, нанотехнології, нанопристрої. Київ: «Інтерсервіс», 2015. 350 с.
4. Куцова В. З., Котова Т. В. Вуглецеві наноматеріали: навч. посібник. Дніпро: НМетАУ, 2014. 61 с.
5. Хорошилова Т. І., Хромишев В. О., Рябов С. В., Хромишева О. О. Нанохімія: підручник для студентів хімічних факультетів педагогічних університетів. Мелітополь: Видавництво МДПУ ім. Б. Хмельницького, 2014. 206 с.
6. Ткач О. П. Наноматеріали і нанотехнології в приладобудуванні: навч. посібник. Суми: СумДУ, 2014. 127 с.
7. Наноматеріали і нанотехнології: навчальний посібник / Азаренков М. О. та ін. Харків: Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна, 2014. 323 с.
8. Проценко І. Ю., Шумакова Н. І. Наноматеріали і нанотехнології в електроніці: підручник. Суми: Сумський державний університет, 2017. 155 с.
9. Копитова К. А. Основи нанотехнологій: конспект лекцій з дисципліни для студентів напряму 6.050801 «Мікро- та наноелектроніка». Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2015. 65 с.
10. Большаков В.І., Куцова В.З., Котова Т.В. Наноматеріали і нанотехнології: монографія. Дніпро, 2016. 220 с.
11. Brrechignac C., Houdy P., Lahmani M. Nanomaterials and Nanochemistry. Springer Berlin Heidelberg New York, 2007. 748 p.