

Яблонь Л.С., Бойчук В.М.

# Фізичні основи нанотехнологій

## Курс лекцій



2015

*Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (протокол №8 від 4 червня 2015 р.)*

**Рецензенти:** д. ф.-м. н., проф. Будзуляк І.М,  
д. ф.-м. н., проф. Коцюбинський В.О.

**Яблонь Л.С., Бойчук В.М.** Фізичні основи нанотехнологій. Курс лекцій. – Івано-Франківськ, 2015. – 103 с.

У пропонованому посібнику зібрано лекції із спецкурсу «Фізичні основи нанотехнологій» для студентів фізико-технічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

## Лекція 1

# ПОНЯТТЯ ПРО НАНОТЕХНОЛОГІЇ

### План

- 1.1. Історія розвитку
- 1.2. Загальна характеристика нанотехнологій та наноматеріалів
- 1.3. Природні нанооб'єкти і наноефекти.
- 1.4. Види штучних наноструктур
- 1.5. Особливі властивості наноматеріалів
- 1.6. Наукове розгалуження НТ
- 1.7. Области застосування нанотехнологій

### 1.1. Історія розвитку

Розвиток нанотехнологій починається із 1931 року, коли німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний мікроскоп, який уперше дозволив досліджувати нанооб'єкти. Пізніше в 1959 році Американський фізик Річард Фейнман нобелівський лауреат уперше опублікував роботу, в якій оцінювалися перспективи мініатюризації під назвою «Там внизу - море місця». Він заявив: «Доки ми вимушені користуватися атомарними структурами, які пропонує нам природа... Але в принципі фізик міг би синтезувати будь-яку речовину по заданій хімічній формулі». Тоді його слова здавалися фантастикою оскільки не існувало технологій, що дозволили б оперувати окремими атомами на атомарному ж рівні (мається на увазі можливість пізнати окремий атом, узяти його і поставити на інше місце). Фейнман призначив нагороду в \$1000, тому, хто вперше зможе помістити текст сторінки з книги на шпильковій голівці, з метою стимулювання інтересу до цієї області ( дана подія сталася в 1964 році).

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

Німецькими фізиками Гердом Біннігом і Генріхом Ро-рером, був створений скануючий тунельний мікроскоп (СТМ), що дозволив маніпулювати речовиною на атомарному рівні (1981 р., пізніше отримали Нобелівську премію). Скануючий атомно-силовий (АСМ) мікроскоп розширив типи досліджуваних матеріалів (1986 р.).

В 1985 році Роберт Керл, Харольд Крото, Річард Смоллі відкрили новий клас з'єднань – фулерени (Нобелівська премія 1996 рік).

1988 рік незалежно один від одного французький та німецький вчені Альберт Ферт і Петер Грюнберг відкрили ефект гігантського магнітоопору (ГМО) (у 2007 р. присуджено Нобелівську премію з фізики). Магнітні наноплівки і нанодропи завдяки цьому ефекту перспективно стали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. Відкриття ГМО послужило основою для розвитку спінтроники. З 1997 року компанія ІВМ в промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади - голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО, розмірами 10-100 нм.

1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Іджимою.

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

## **1.2. Загальна характеристика нанотехнологій та наноматеріалів**

Нанотехнології (НТ) (грецьке слово «nanos» означає «карлик») - це сукупність методів маніпулювання речовиною на атомному або молекулярному рівні з метою отримання наперед заданих властивостей. 1 нанометр (нм) – це дуже мала величина і становить  $10^{-9}$  метра.

До нанотехнологій відносяться технології, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу. Нанотехнології включають в себе: атомне з'єднання молекул, локальну стимуляцію хімічних реакцій на молекулярному рівні та ін. Процеси нанотехнології підкоряються законам квантової механіки.

На сьогодні основними галузями нанотехнологій є: наноматеріали, наноінструменти, наноелектроніка, мікроелектромеханічні системи і нанобіотехнології.

#### **Завдання нанотехнологій:**

- отримання наноматеріалів із заданою структурою і властивостями;
- застосування наноматеріалів по певному призначенню із урахуванням їх структури і властивостей;
- контроль (дослідження) структури і властивостей наноматеріалів як в ході їх отримання, так і в ході їх застосування.

Існує два основних підходи до нановиробництва, або **згори вниз** або **знизу вгору**. Технологія згори вниз полягає у подрібненні матеріалу, що має великі розміри (масивний матеріал), до нанорозмірних частинок. При підході знизу вгору продукти нановиробництва створюються шляхом вирощування (створення) їх з атомного і молекулярного масштабу.

Виробництво на нанорівні відомо як нановиробництво – передбачає масштабних заходів, надійного та економічно ефективного виробництва нанорозмірних матеріалів, конструкцій, пристроїв і систем. Воно включає в себе дослідження, розробку та інтеграцію технологій згори вниз і більш складну - знизу вгору або процеси самоорганізації.

**Наноматеріали (НМ)** – це дисперсні і масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоч би в

одно-му вимірі не перевищують 100 нм, і що мають якісно нові властивості, функціональні і експлуатаційні характеристики. Об'єкти із розмірами в межах 1-100 нм, прийнято вважати **нанооб'єктами**, але такі обмеження є досить умовними. При цьому, дані розміри можуть стосуватися як всього зразка (нанооб'єктом виступає увесь зразок), так і його структурних елементів (нанооб'єктом виступає його структура).

Основні переваги нанооб'єктів та НМ полягають у тому, що через малі розміри в них проявляються нові особливі властивості, які не характерні цим речовинам у масивному стані.

Властивості наноматеріалів визначаються їх структурою, для якої характерна велика кількість меж поділу (межі зерен і потрійних стиків - лінії зустрічі трьох зерен). Вивчення структури є одним з найважливіших завдань наноструктурного матеріалознавства. Основний елемент структури – зерно або кристаліт.

**Класифікація за розміром.** За розмірною ознакою нанооб'єкти поділяють на три типи квазі-нульмірні (0D), квазіодномірні (1D), двовимірні (2D).

**Нанооб'єкти квазі-нульмірні (0D)** – це наночастинки (кластери, колоїди, нанокристали і фулерени) що містять від декількох десятків до декількох тисяч атомів, згрупованих в зв'язки або ансамблі у формі клітини. В цьому випадку частинка має нанометрові розміри в усіх трьох напрямках.

**Наночастинка** – це квазі-нульмірний нанооб'єкт, у якого усі характерні лінійні розміри мають один порядок величини. Як правило, наночастинки мають сферичну форму і, якщо вони мають яскраво виражене упорядковане розташування атомів (чи іонів), то їх називають нанокристалітами. Наночастинки з вираженою дискретністю енергетичних рівнів часто називають «квантовими точками» або «штучними атомами», найчастіше вони мають склад типових напівпровідникових матеріалів.

**Нанооб'єкти квазі-одномірні (1D)** – вуглецеві нанотрубки і нановолокна, наностержні, нанодроти, тобто циліндричні об'єкти з одним виміром в декілька мікрон і двома нанометровими. В даному випадку один характерний розмір об'єкту, принаймні, на порядок перевищує два інші.

**Нанооб'єкти двовимірні (2D)** – покриття або плівки товщиною в декілька нанометрів на поверхні масивного матеріалу (підкладці). В цьому випадку тільки один вимір – товщина має нанометрові розміри, два інших є макроскопічними.

### **1.3. Природні нанооб'єкти і наноефекти**

Світ, що оточує нас наповнений різноманітними біологічними нанооб'єктами та наноефектами. Наприклад, якщо розміри бактерій обчислюються мікрометрами, то більшість вірусів мають розміри від 10 до 200 нм. **Віруси** - це унікальний природний витвір нанобіотехнологій. Цікавим є той факт, що дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) має структуру подвійної упакованої наноспіралі, які закручені одна навколо іншої з періодом 3,4 нм і діаметром 2 нм. Важливим досягненням в області еволюційних нанотехнологій є роботи вчених з університету Брауна та Бостонського коледжу з молекулами ДНК, які зуміли використати можливості кодування інформації, якими володіє молекула ДНК, для виробництва провідних мікрОВОЛОКОН з окису цинку. На думку доктора Адама Лазарека з університету Брауна, використання молекул ДНК для створення наноматеріалів – перший крок у застосуванні біологічних об'єктів як засобів виробництва, тобто для створення надмініатюрних приладів і матеріалів.

## Природні наноб'єкти



вірус гепатиту А



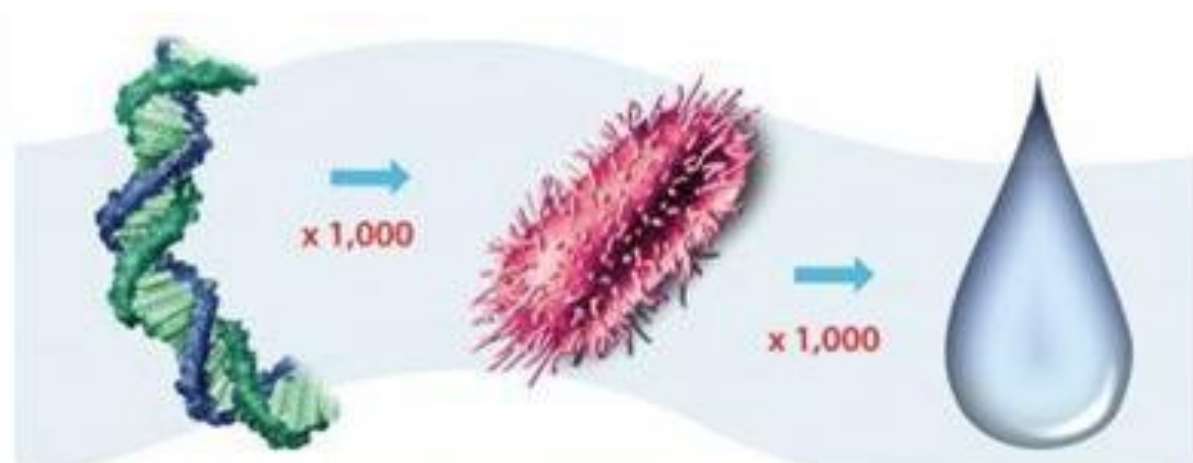
молекули ДНК

Завдання сучасної науки – побачити, правильно оцінити і успішно застосувати на практиці унікальні явища природи, що ґрунтуються на нанотехнологіях, які природа змогла створити за мільярди років еволюції.

### 1.4. Види штучних наноструктур

Найпростішими наноматеріалами можуть служити фрагменти речовини, подрібнені до нанорозмірного стану або отримані якимось іншим фізичним чи хімічним способом. Хоча б в одному вимірі вони повинні мати протяжність не більше 100 нм і проявляти якісно нові властивості (фізико-хімічні, функціональні, експлуатаційні та ін.).





ДНК  
діаметр 2,5 нм

Бактерія  
довжина 2,5 мкм

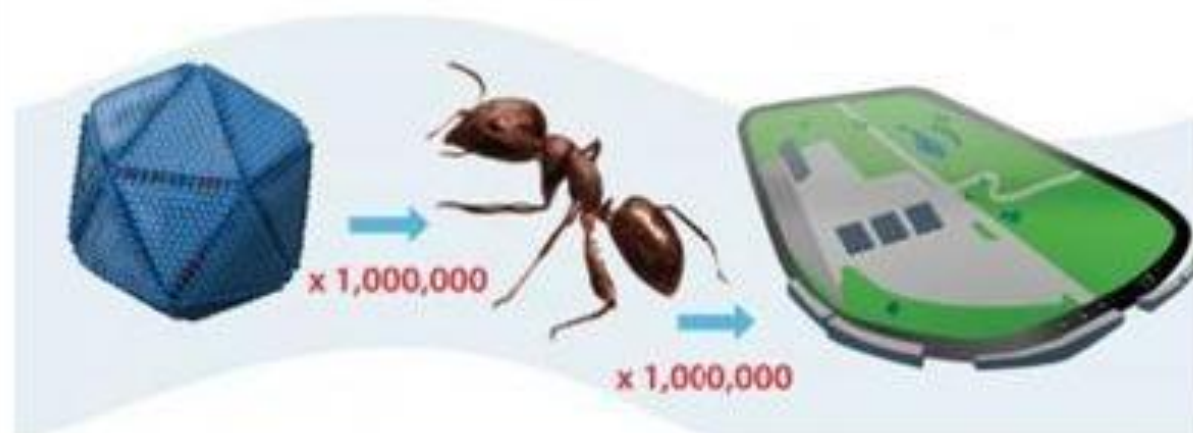
Крапля дощу  
діаметр 2,5 мм



Нанотрубка (ОВН)  
діаметр 1 нм

Волосина  
діаметр 100 мкм

Будинок  
ширина 10 м



Наночастинка  
діаметр 4 нм

Мурашка  
довжина 4 мм

Автодром  
діаметр 4 км

Реально діапазон аналізованих об'єктів набагато ширший – від окремих атомів (розміром менше 0,1 нм) до їх конгломератів і органічних молекул, що містять понад  $10^9$  атомів і мають розміри навіть більше 1 мкм в одному або двох вимірах. Принципово важливо, що вони складаються з невеликого числа атомів, і, отже, в них вже значною мірою проявляється дискретна атомно-молекулярна структура речовини, квантові ефекти та енергетика розвинутої поверхні наноструктур.

Наноструктури володіють поєднанням ряду параметрів і фізичних явищ, невластивих традиційним моно-і полікристалічним станам матеріалів. Зменшення розміру кристалів (в першу чергу – в металах і сплавах) може приводити до істотної зміни властивостей матеріалів. Встановлено, що ці зміни проявляються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, а найбільш ефективні при розмірі зерен менше 10 нм. При цьому частинки можуть мати сферичну форму, бути витягнутими у вигляді нанодроту, нановолокна чи пластинки. Головне, щоб один з вимірів (діаметр кульок або товщина пластинок) не перевищувала 100 нм.

Одним з основних хімічних елементів, яким цікавляться вчені в галузі нанотехнологій, є **вуглець і його алотропні форми**.

Вуглець в Періодичній системі Д. І. Менделєєва розташований в IV-й групі, атомний номер – 6, атомна маса – 12.011. Ядро ізотопу вуглецю  $^{12}\text{C}$  складається з шести протонів і шести нейтронів. В 1961 р. Міжнародним союзом фундаментальної і прикладної хімії ізотоп  $^{12}\text{C}$  вибрано основною одиницею вимірювання атомної маси. Ізотоп  $^{14}\text{C}$  радіоактивний і має період напіврозпаду 5760 років, є також нуклеотид  $^{13}\text{C}$ .

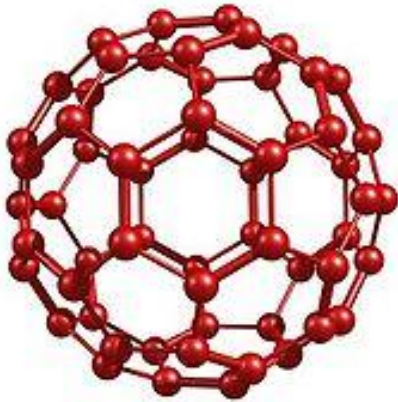
До недавнього часу було відомо, що вуглець утворює три алотропних форми – **алмаз**, що має сітчасту будову, **графіт** має шарувату структуру, **карбін**, що має лінійну будову (отриманий штучно). При цьому вже на етапі переходу вуглецю

від звичайного вугілля до графіту відзначаються значні зміни властивостей матеріалу.

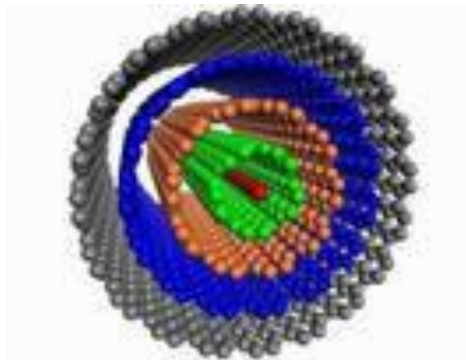
Ученим було відомо, що при високих температурах вуглець у газоподібному стані може утворювати кластери (сукупність двох або більше однорідних елементів (атомів або молекул), які можуть розглядатися як самостійні одиниці, що володіють специфічними властивостями). Вуглецеві кластери вперше були отримані в 1984 році, а молекула  $C_{60}$  була виявлена в 1985 році при дослідженні мас-спектрів парів графіту після лазерного опромінення твердого зразка. Так стала відома ще одна алотропна форма вуглецю, так званий «**фулерен**» (багатоатомна молекула вуглецю  $C_n$ ). По суті **фулерен** – нова форма вуглецю. Молекула  $C_{60}$  містить фрагменти з п'ятикратною симетрією, невластивою неорганічним сполукам у природі. Тому визнано, що молекула фулерену є органічною молекулою, а кристал, утворений такими молекулами (**фулерит**), – це молекулярний кристал, що є сполучною ланкою між органічною і неорганічною речовиною.

З правильних шестикутників легко викласти плоску поверхню, проте не можна сформувати замкнуту. Для цього необхідно розрізати частину шестикутних кілець і з розрізаних частин побудувати п'ятикутник. У фулерені плоска сітка шестикутників (графітова сітка) згорнута і зшита в замкнуту сферу. При цьому частина шестикутників трансформується в п'ятикутник. Молекули вищих фулеренів  $C_{70}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{164}$ ,  $C_{192}$ ,  $C_{216}$  також мають форму замкнutoї поверхні. Фулерени з  $n < 60$  виявилися нестійкими, хоча з чисто топологічних міркувань найменший з можливих фулеренів – правильний додекаедр  $C_{20}$ .

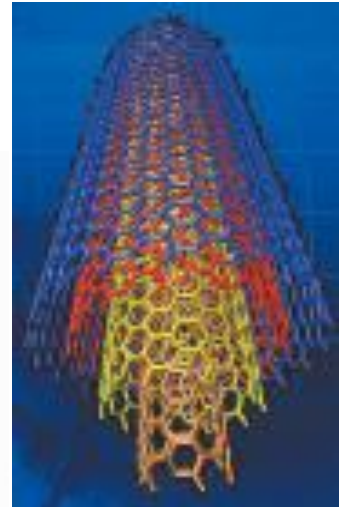
Поряд зі сферичними вуглецевими структурами можуть також утворюватися протяжні циліндричні структури, так звані **нанотрубки**, відкриті в якійсь мірі випадково в 1991 році, які відрізняються широкою різноманітністю фізико-хімічних властивостей.



фулерен



нанотрубки



Ідеальна вуглецева нанотрубка являє собою циліндр, отриманий при згортанні графенової площини, тобто поверхню, викладену правильними шестикутниками, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю.

Графен – розгорнута в двомірний лист нанотрубка. Цей наноматеріал являє собою плівку з атомів вуглецю, що становлять одну молекулу. Новий матеріал названий двомірним фулереном. Графен стабільний, дуже гнучкий, міцний і проводить електричний струм. Завдяки унікальним властивостям вуглецю в просторовій решітці графену він характеризується високою мобільністю електронів, що робить графен дуже перспективною основою наноелектронних пристроїв.

На відміну від фулеренів нанотрубки можуть містити кілька шарів. Спостереження, виконані за допомогою електронних мікроскопів, показали, що більшість нанотрубок складаються з декількох графенових шарів, або вкладених один в інший, або навитих на загальну вісь. Такі багат шарові структури отримали назви «цибулинні структури» – оніони (англ. цибуля ріпчаста - цибулина). Це дуже складні структури, які можуть навіть не мати симетрії.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових великою різноманітністю форм і конфігурацій. Їх поперечна структура має два різновиди. Одну назвали «російська матрешка», тому що вона являє собою коаксіально вкладені один в одного одношарові циліндричні нанотрубки. Інша нагадує скручений рулон або сувій.

В даний час з'ясувалися зовсім фантастичні властивості нанотрубок. За міцністю вони значно перевершують залізо і близькі до алмазу, в той же час за масою такі трубки легше пластика. Залишилося навчитися робити їх як можна довгими – розміри трубок пов'язані з міцністю речовин, що виготовляються.

Виявляється, візерунок одношарової нанотрубки визначає її електронні властивості: нанотрубки з різними візерунками можуть бути металами, напівметалами і напівпровідниками.

Вони є прекрасними провідниками електрики і теплоти і можуть **використовуватися** в якості найтонших кабелів, напівпровідників або надпровідників. Крім того, вони здатні випускати електрони, внаслідок чого можуть знайти **застосування** в надтонких дисплеях. До того ж з'явилася можливість збирати з нанотрубок різні наномеханізми з зачепами і шестернями.

Групі вчених з Австралійського національного університету Канберра на основі вуглецевих нанотрубок вдалося створити ще одну нову форму вуглецю – **нанопіну**. В процесі нагрівання вуглецевої мішені потужним лазерним пучком з амплітудою 10 тис. імпульсів в секунду при температурі близько 1000 ° С був отриманий новий матеріал у вигляді дрібної сітки (піни), що складається з нанотрубок.

Отриманий матеріал володіє магнітними властивостями, хоча сам вуглець таких властивостей не має. Ця перевага нанопіни, на думку австралійських учених, поряд з високою поглинаючою здатністю до інфрачервоного

випромінювання (нагрівання), може зіграти найважливішу роль в медицині при виявленні і знищенні різних пухлин.

При цьому вуглець – не єдиний матеріал для нановолокон і нанотрубок. В даний час отримані нанотрубки з нітриду бору, карбідів бору і кремнію, оксиду кремнію та ряду інших матеріалів.

Останнім часом повідомляється про створення ще одного різновиду наноструктур – так званої нанотрави, яка являє собою досить щільний шар нановолокон, перпендикулярно орієнтованих до підкладки.

### **1.5. Особливі властивості наноматеріалів**

В нанокристалічних матеріалах істотно змінюються мехнічні властивості. За певних умов ці матеріали можуть бути надтвердими або надпластичними. Твердість нанокристалічного нікелю при переході до нанорозмірних розмірів збільшується у декілька разів, а міцність на розтягування зростає в 5 разів. Додавання наноструктурованого алюмінію в ракетне паливо сильно змінює його швидкість згорання. Теплопровідність моторного мастила суттєвого зростає при додаванні багат шарових вуглецевих нанотрубок.

Так в нанокристалічних і нанопористих матеріалах різко збільшується питома поверхня, тобто доля атомів, що знаходяться в тонкому ( $\sim 1$  нм) приповерхневому шарі. Це приводить до підвищення реакційної здатності нанокристалів, оскільки атоми, що знаходяться на поверхні, мають ненасичені зв'язки на відміну від тих, що знаходяться в об'ємі, які пов'язані зі своїми сусідами.

Розмірна залежність поверхневої енергії нанокристалів зумовлює відповідну залежність температури плавлення, яка для нанокристалів стає меншою, ніж для макрокристалів. В цілому в нанокристалах спостерігається помітна зміна теплових властивостей, що пов'язано із зміною характеру теплових коливань атомів. У

ферромагнітних наночастках при зменшенні розміру нижче деякого критичного значення, для системи стає енергетично не вигідним стан розбиття на домени. В результаті наночастинки перетворюються з полідомених в однодоменні, при цьому отримуючи особливі магнітні властивості.

## 1.6. Наукове розгалуження НТ

НМ, завдяки своїм унікальним властивостям, поклали початок новим галузям.

**Нанoeлектроніка** – область електроніки, що займається розробкою фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем із характерними топологічними розмірами елементів менших за 100 нм. Вона базується на використанні квантових ефектів, що проявляються в наноструктурах.

**Спінтроніка** – напрям нанoeлектроніки, що базується на використанні спінових ефектів (голівки зчитування, пристрої пам'яті на явищі ГМО і тунельному МО).

**Нанобіологія** присвячена вивченню структурних, біологічних, біофізичних процесів в природних біологічних структурах чи їх нанобіологічних аналогах. Пізнання законів, яким підпорядковані біологічні системи, створення на цій основі діючих наномоделей біологічних структур сьогодні складають основу нанобіології. Досягнення науки нанобіології складає основу розвитку таких напрямків нанонауки, як біоорганічна нанохімія, нанофармація, наносенсорика, наномедицина тощо.

**Молекулярна електроніка** досліджує електронні наносистеми, що містять як складові частини поодинокі молекули або молекулярні комплекси, а також технології виготовлення таких наносистем, засновані на використанні процесів самосборки, включаючи процеси маніпулювання як поодинокими молекулами, так і молекулярними комплексами.

**Наносенсорика** – сенсорні наносистеми, дія яких заснована на селективному сприйнятті сигналів різної природи: біологічних, хімічних, температурних і т.п., і їх перетворенні в електричні (біонаносенсори, які можуть не лише відстежувати стан організму, але також, автоматично виконувати деякі необхідні дії).

**Нанооптика** – галузь науки присвячена оптичним наносистемам, що виконують функції інформаційного управління, здійснюючи обробку, зберігання і передачу інформації у вигляді оптичних сигналів. Перспективним розділом нанооптики є нанофотоніка, її елементну базу складають фотонні кристали, які ефективно використовуються в пристроях обробки, зберігання і передачі інформації.

**Наномеханіка** (наноробототехніка) – галузь науки, що займається створенням нанороботів, здатних виконувати певні медичні операції в тілі пацієнта (нанокатетери, що дозволяють ефективно здійснювати діагностику і терапію в кровоносних судинах і кишковому тракті, а також дозуючі і розподільні нанопристрої, що забезпечують доставку ліків, потрібних пацієнтам). Крім того, малі розміри мікрокомпонентів роблять їх ідеальними для маніпулювання біологічними зразками на мікроскопічному рівні.

### **1.7. Области застосування нанотехнологій**

НТ знаходять застосування в електроніці, сонячній промисловості, енергетиці, будівництві, авто-, авіабудуванні, екології медицині та ін.

**Електроніка.** Розвиток технологічного процесу при виготовленні транзисторів в комп'ютерній техніці (мікроп-процесори) поступово зменшується від 90 до 32 нм, що не є межею (планується до 2018 року його зменшити до 14-10 нм). Таким чином на одному дюймі буде розміщуватися мільярд транзисторів.



Завдяки розвитку матеріалознавства і мікроелектроніки відбувається зменшення елементарної комірки запам'ятовуючих пристроїв. На сьогодні перспективними стають матеріали на основі надграток, діамагнетиків, феромагнетиків, в яких реалізовується ефект гігантського магнітного опору, перпендикулярного упорядкування та анізотропії.

Серед напівпровідникових технологій, відмітимо лазери які працюють при низькій температурі, мають малий поріг генерації (до 15 мкА), які знайдуть широке застосування, наприклад, в квантовій криптографії.

Сонячні елементи, що поглинають енергію в інфрачервоній частині спектру. Розроблено технологію, що використовує спеціальний виробничий процес нанесення металевих наноантен (крихітних квадратних спіральок) на пластмасову підкладку, що поглинають енергію в інфрачервоній частині спектру. Така конструкція дозволяє отримувати до 80% енергії сонячного світла, тоді як існуючі сонячні батареї можуть використовувати тільки 20%. Сонце випромінює багато теплової енергії, частина з якої поглинається землею та іншими об'єктами, а пізніше випромінюється протягом багатьох годин після заходу, наноантени можуть отримувати і це теплове випромінювання з вищою ефективністю, ніж звичайні сонячні батареї.

**Енергетика.** Питання енергозабезпечення завжди є актуальними. Так, виготовлення акумуляторів на основі нановолокон кремнію, які містять в собі іони літію, замість вуглецю, приведе до збільшення ємності зарядних пристроїв та розширення діапазону використання.

Іонна провідність нанокомпозитів твердого електроліту збільшується на декілька порядків, за рахунок чого на його основі можна виготовляти мініатюрні гнучкі батареї.

**Медицина.** Наноструктуризація призводить до зменшення розміру пігулки і підвищенню вмісту лікувальної речовини у крові. Це дуже важливо, тому що,

наночастинки в майбутньому будуть одним із засобів доставки ліків в уражену ділянку (нанороботи). Наночастинки срібла завдяки своїм бактерицидними властивостями використовуються при лікуванні різноманітних ран з метою знезараження. Типовий розмір наночасток срібла - 5-50 нм, їх додають до миючих засобів, зубних паст, вологих серветок, наносять на поверхні кондиціонерів, покривають столові прилади, дверні ручки (в місцях де велика небезпека поширення інфекцій) і навіть клавіатури і «мишки» для комп'ютерів.

Наночастинки золота, разом із антитілами, можуть знизити шкідливий ефект від опромінення при лікуванні пухлин.

## Лекція 2

### ФУЛЕРЕНИ

#### План

- 2.1. Загальні відомості.
- 2.2. Структура  $C_{60}$
- 2.3. Отримання фулеренів.
- 2.4. Механізми утворення фулеренів.

#### 2.1. Загальні відомості

До 1985 р. вважалося, що вуглець може існувати в природі у двох алотропних структурах: 3D-структурі (структура алмазу) і шаруватій, 2D-структурі (структура графіту). Фулерени відносяться до структур, що існують в природі, і є четвертою формою вуглецю (оскільки карбін, третю форма вуглецю, отримано штучно). 1985 р. Гарольдом Крото та Річардом Смолі був відкритий фулерен – 0D-структура, що складається з 60 атомів вуглецю. 1996 р. це відкриття було удостоєне Нобелівської премії з хімії. 1991 р. Інжима виявив нову, 1D-структуру вуглецю – продовгуваті трубчасті вуглецеві утворення, названі **нанотрубками**. Розробка Кретчмером та Хоффманом технології масового отримання нанотрубок стала початком їх систематичних досліджень.

Основним елементом таких структур є графеновий шар – поверхня, викладена правильними п'яти-, шести- та семикутниками (тобто пентагонами, гексагонами і гептагонами) з атомами вуглецю  $C$  у вершинах. У випадку фулеренів така поверхня має замкнуту сферичну або сфероїдальну форму, де кожний атом зв'язаний із трьома сусідами через  $sp^2$ -зв'язок. Найбільш поширена молекула фулерена  $C_{60}$  складається з 20 гексагонів і 12 пентагонів, в якій міститься 60 атомів вуглецю. Її поперечний розмір – 0,714 нм. За певних умов молекули  $C_{60}$  можуть упорядковуватися та утворювати молекулярний кристал. За

кімнатної температури кристал фулерена (фулерит) має гранецентровану кубічну решітку, параметр якої рівний 1,41 нм.

## 2.2. Структура $C_{60}$

Молекула  $C_{60}$  була названа фулереном по імені архітектора і винахідника Р.Бакмінстера Фуллера, що сконструював геодезичне склепіння, що нагадувало структуру  $C_{60}$ . Початково молекулу назвали бакмінстерфулереном, але цю назву  $C_{60}$  було скорочено до фулерена.

Ці сфероподібні молекули можуть об'єднуватися у твердому тілі з утворенням гранецентрованої (ГЦК) кристалічної решітки. Відстань між центрами найближчих молекул в гранецентрованій решітці, що утримуються слабкими Ван дер Вальсовими силами, складає близько 1 нм. Оскільки  $C_{60}$  рочиняється в бензолі, його монокристал можна виростити при повільному випаровуванні розчину  $C_{60}$  в бензолі.

Основна структурна особливість фулерена в тому, що його молекула має внутрішню порожнину, діаметр якої 0,5 нм, а її зовнішній діаметр рівний 0,71 нм.  $C_{60}$  – діелектрик, а при легуванні лужними атомами стає провідником.

Встановлено, що всі кластери з парним числом атомів вуглецю більше 32 дуже стійкі і також мають форму геодезичного купола. Р. Ф. Керл і Р. Э. Смоллі знайшли фулерени, що містять від 28 до 100 атомів вуглецю, серед яких **найбільш стабільні молекули  $C_{60}$  і  $C_{70}$ .**

## 2.3. Отримання фулеренів

Ріст фулеренів можна представити як послідовне приєднання до вуглецевих сіток фрагментів вуглецевої пари.

Найефективніший спосіб отримання фулеренів базується на **термічному випаровуванні графіту** або в результаті **омічного нагріву графітного електроду**, або **лазерного опромінювання**.

- 1) При **нагріві графіту** руйнуються зв'язки між окремими шарами і з фрагментів, що включають шестикутні конфігурації, утворюються фулерени. Отриманий вугільний конденсат разом з кластерами  $C_{60}$  і  $C_{70}$  містить велику кількість більш легких кластерів, значна частина яких переходить в  $C_{60}$  і  $C_{70}$  при витримці протягом декількох годин при 800...900 К, або при більш низькій температурі в неполярному розчиннику. Графіт випаровується в пульсуючому струмені інертного газу, в якості якого звичайно використовують гелій або аргон. Атоми газу охолоджують фрагменти графіту і виносять енергію що виділяється при їх об'єднанні. Утворення фулеренів найбільш ймовірно при тиску гелію 7... 13 кПа. Енергія, необхідна для утворення молекули  $C_{60}$  з графіту складає 2,27...2,42 МДж/моль.
- 2) Велика кількість методик отримання фулеренів шляхом **випаровування графітного електроду**.
- 3) Як сировину, окрім графіту, можна використовувати і **рідкокристалічну мезофазу**, отриману в результаті піролізу багатьох вуглевмісних сполук при температурах 643...773 К.
- 4) Фулерени утворюються в **продуктах піролізу нафталіну** при 1300 К. Перераховані способи отримання фулеренів є термічними процесами розкладання вуглевмісних речовин.
- 5) Розроблено також **каталітичний метод синтезу фулеренів** з кам'яновугільної смоли. Основною ознакою даного методу є низька температура процесу, що становить 500...700 К.

- 6) Також цікавими є кінетика і механізм утворення фулеренів в **дуговому розряді у присутності водню і кисню**. Передбачається, що в каналі дуги водень і вуглець знаходяться в атомарному стані. У міру віддалення від каналу при зменшенні температури газу спочатку відбувається утворення малих (до 10 атомів) чисто вуглецевих комплексів. Вуглецеві комплекси, що надалі ростуть, служать ядрами частинок сажі. На відміну від гелію і водню, кисень, присутній в камері установки, швидко реагує з парами вуглецю. В результаті цієї реакції утворюється оксид вуглецю CO, який, ймовірно, міняє розподіл температури газу в камері, що позначається на процесі утворення фулеренів і зменшує їх вихід. Ефективність утворення фулеренів визначається концентрацією вуглецю, температурою газу і швидкістю потоку, що витікає з міжелектродного проміжку. Підвищення виходу фулеренів можливе в системах з подачею дрібнодисперсного вуглецю, при регулюванні параметрами дугового розряду.
- 7) Ефективним методом отримання фулеренів у великих кількостях є їх синтез в полум'ї при оптимальних співвідношеннях C/O, Ar (He, N<sub>2</sub>), відповідних температурі і швидкості газу над пальником.

## 2.4. Механізми утворення фулеренів

В даний час великий інтерес представляють різні способи утворення молекули фулерена з фрагментів. Знання механізмів утворення фулеренів дозволяє цілеспрямовано створювати і змінювати способи і умови синтезу різних типів фулеренів і їх похідних. Коли вуглець випаровується, велика частина його атомів групується в кластери.

Кластери, що містять до 10 атомів, при низьких температурах в основному утворюють **моноциклічні кільця**. При дуже високих температурах такі кільця розриваються з утворенням великої кількості фрагментів, що містять приблизно

25 атомів вуглецю, у вигляді лінійних ланцюжків. У міру конденсації лінійні ланцюжки подовжуються і стають достатньо великими. Прагнучи більш низького енергетичного рівня, вони позбавляються від зайвих зв'язків і закручуються, утворюючи замкнуту структуру.

Можливе утворення молекули фулерена  $C_{60}$  в результаті об'єднання двох фрагментів (рис.1). Перший фрагмент, що складається з семи шестикутників (30 атомів), згортається в об'ємну структуру. Другий фрагмент, що складається з двох шестикутників (10 атомів), утворює з першим фрагментом шестикутник і два п'ятикутники. Остаточна молекула  $C_{60}$  виходить при додаванні ще двох фрагментів парних шестикутників.

Хіміки з Північно-західного університету (США) пропонують іншу послідовність утворення фулеренів. Випарувавши лазером графіт і визначаючи хімічний склад вуглецевих фрагментів, що утворилися, вони прийшли до висновку, що окремі кластери (подвійні цикли з десяти атомів вуглецю - двох сполучених бензолових кілець) зливаються в більші, причому при підвищенні температури вони переходять у форму одиначної замкнутої петлі. Коли число атомів вуглецю в цьому кільці досягає сорока, воно може утворити кулю (рис. 2). Вірогідність такого процесу зростає, коли кільце містить більше 60 атомів вуглецю. Замкнуте кільце - єдиний несферичний *ізомер*, який може витримувати високі температури; воно і служить проміжною ланкою на шляху до молекули, що має сферичну форму.

## Лекція 3

### **ФУЛЕРИТИ. ЕНДОЕДРАЛЬНІ СТРУКТУРИ**

#### **План**

3.1. Загальні відомості.

3.2. Методи отримання і очистки ендоедральних фулеренів.

#### **3.1. Загальні відомості**

Молекули  $C_{60}$  можуть утворювати тверді кристали – **фулерити**. Вперше фулерити вирощені з розчину фулеренів в бензолі. Це були кристали з розвинутими поверхнями, мали різну морфологічну структуру. Тверді фулерити кристалізуються в гексагональну щільно упаковану ґратку. Густина фулерита складає  $1,698 \text{ г/см}^3$ , що значно менше густини графіту ( $2,3 \text{ г/см}^3$ ) і алмазу ( $3,5 \text{ г/см}^3$ ).

Фулерити – напівпровідники з шириною забороненої зони від 1,5 до 1,95 еВ. Молекули  $C_{60}$  при утворенні твердих фулеритів зв'язані між собою ван-дер-ваальсовими зв'язками. Оскільки фулерити є достатньо пористими структурами, то в них відносно легко упроваджуються атоми металів (Rb, Cs і ін.). Тверді

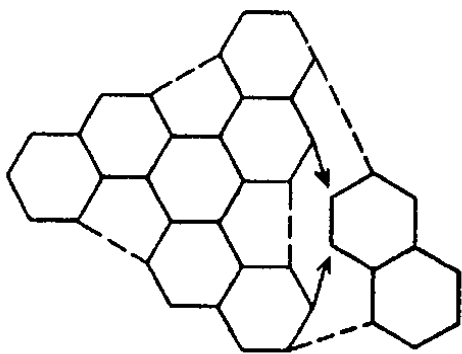


Рис.1

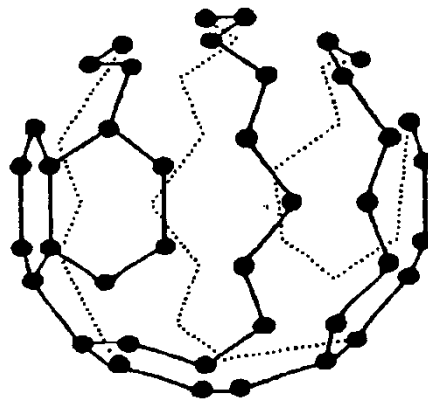


Рис. 2



фулерити з впровадженими атомами представляють **інтеркальовані сполуки**. При упровадженні одновалентних іонів в порожнечі твердого  $C_{60}$  з'являються металічні властивості.

Структура фулерита дає можливість синтезувати молекули, усередині яких укладено один або декілька атомів або молекул. Це ґрунтується на тому, що розмір внутрішньої порожнини в молекулах фуллеренів (близько 0,7 нм) значно перевищує характерний ефективний діаметр атомів і найпростіших молекул (0,1 ...0,4 нм). Молекули фуллеренів, всередину яких укладено один або декілька атомних частинок (атомів або молекул), отримали назву **ендоедральних сполук (або ендоедралів)**. Якщо в молекулу фуллерена вводяться атоми металу, то такі ендоедральні комплекси називають металофуллеренами.

Щоб тримати макроскопічну кількість ендоедральних сполук проводять синтез фуллеренів методом електродуги в поєднанні з їх подальшим очищенням. Це дозволило використовувати для їх дослідження оптичну, електронну спектроскопію, спектроскопію комбінаційного розсіяння, електронну і рентгенівську дифрактометрію і ін. В результаті цих досліджень встановлений факт існування і хімічної стабільності широкого класу ендоедральних сполук, визначені особливості їх структури, їх електричні, оптичні і механічні характеристики. Це дозволяє розглядати ендоедральні фулерени як новий, достатньо широкий клас молекулярних наноструктур.

До теперішнього часу накопичений значний об'єм інформації про ендоедральні сполуки фуллеренов. Список елементів, атоми яких вдалося впровадити всередину фуллерена, включає значну частину Періодичної таблиці. Отримані унікальні дані про зарядний стан цих атомів, про точне геометричне положення і характер коливального руху атомів усередині фуллерена, про тип їх хімічного зв'язку з атомами вуглецю в молекулі. Разом з цим отримані дані про властивості ендоедральних фуллеренів в конденсуючому стані (фулеритів).

Встановлено, що деякі молекули ендоедральних металлофулеренів, завдяки значному зсуву положення атома металу щодо центру молекули, володіють достатньо великим дипольним моментом, що визначає характер міжмолекулярної взаємодії в кристалі. Це, у свою чергу, є причиною впорядкованого розташування ендоедральних молекул в кристалі, обумовлює спонтанну електричну поляризацию таких кристалів і, як наслідок, їх сегнетоелектричні властивості. Електронна структура більшості ендоедральних метало-фулеренів така, що всі або частина валентних електронів атома металу, що знаходиться усередині фулерена, переходять на зовнішню поверхню молекули фулерена, заповнюючи наявні електронні вакансії. В результаті молекули ендоедральних фулеренів набирають особливих хімічних властивостей, які відрізняються від відповідних характеристик як порожнистих фулеренів, так і ізольованих атомів металу. Наявність на зовнішній оболонці молекул ендоедральних фулеренів слабозв'язаних електронів додає цим молекулам якості сильного відновника і обумовлює можливість їх участі в різних хімічних реакціях, що приводять до приєднання до них різноманітних атомів, молекул або радикалів, що, відповідно, приводить до зміни фізико-хімічних властивостей ендоедральних сполук.

### **3.2. Методи отримання і очищення ендоедральних фулеренів**

Ендоедральна молекула може бути отримана двома шляхами. **Перший** полягає в створенні таких умов, коли вже в процесі синтезу фулеренів деяка частка молекул виявляється заповненою атомами або молекулами елемента, присутнього в зоні синтезу. В цьому випадку як вихідний матеріал для отримання ендоедральних сполук використовується графіт з додаванням дрібнодисперсного порошку впроваджуваного елемента. Термічна розпиленість графіту під дією зовнішнього джерела енергії супроводжується також атомізацією матеріалу домішки. Це сприяє подальшому утворенню ендоедральних фулеренів. **Другий**

**шлях** синтезу ендоедральних сполук ґрунтується на впровадженні атомів або молекул всередину клітини вже готових молекул фулерена. Якщо речовина атомів або молекул, що входять, в нормальних умовах знаходиться в газовому стані, таке впровадження здійснюється в результаті витримки фуллеренов в атмосфері газу при підвищених температурах і тиску. Нагрів сприяє збільшенню "вікон" в молекулі фулерена, а підвищений тиск полегшує проникнення частинок всередину клітини. Впровадження атомів конденсуючих речовин досягається також в результаті опромінювання кристала або плівки фуллерена атомами або іонами елемента, прискореними до енергії, при якій можливо проникнення частинки всередину клітини.

*Лазерна розпиленість.* Вперше метод лазерної розпиленості для отримання фулеренів використовував Р. Крото. Він опромінював графітний диск лазерним пучком помірної інтенсивності. При цьому в результаті випаровування графіту утворюється вуглецева пара, яка захоплювалася потоком гелію, де відбувалася його конденсація в кластери, серед яких виявилася невелика кількість фулеренів.

Для отримання ендоедральних фулеренів необхідна присутність у високотемпературній області певної кількості пари того елемента, який повинен бути вкладений в клітину фулерена.

Як виявилось певні ендоедральні сполуки можна отримати тільки методами лазерної розпиленості. Проте цей метод володіє дуже низькою продуктивністю, а також малим виходом ендоедралів.

*Метод електродуги.* Більш високими показниками характеризується метод електродуги отримання фулеренмісткої сажі. В результаті термічної розпиленості матеріалу графітного електроду в електричній дузі, що горить в атмосфері He, утворюється сажа, яка містить до 20 % фулеренів, в основному C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub>. Фулерени виходять при конденсації вуглецевої пари, що утворюється унаслідок термічної розпиленості матеріалу анода в нагрітій області електричної дуги, температура

якої перевищує 3000 К. Додавання невеликої кількості пари металу приводить до утворення ендоедральних металофулеренів.

Особливістю методу електродуги отримання фулеренмісткої сажі є надзвичайно багатий вміст в сажі молекул фулеренів різного сорту. При додаванні деякої кількості металу це різноманіття стає ще більшим.

Важливим параметром, що визначає ефективність синтезу ендоедральних фулеренів в електричній дузі, є температура в області горіння дугового розряду. Оскільки об'єм цієї області значно менше об'єму електророзрядної камери, в дузі постійного струму створюється значний перепад температур. Через різну густину газу в областях з температурами, що відрізняються, під дією гравітаційних сил виникає вільна конвекція, що знижує температуру газу в околі міжелектродного проміжку. Це зменшує ефективність синтезу фулеренів. Подолання вільної конвекції досягається в імпульсному дуговому розряді.

**Іонна імплантація.** Ефективний метод синтезу ендоедральних фулеренів заснований на бомбардуванні порожнистих фулеренів іонами того елемента, який повинен бути укладений в клітину фулерена. Даний метод незамінний при отриманні ендоедральних сполук, що містять всередині атоми елементів підвищеної хімічної активності. В установці з іонним джерелом плівка  $C_{60}$  напилюється на мідну підкладку, одночасно опромінюючись іонами азоту. Енергія іонів варіюється зміною напруги між джерелом і мішенню. Типові значення енергії і сили струму іонів складають 40 еВ і 50 мкА. При напиленні протягом декількох годин товщина плівки досягала 2...4 мкм. Потім напилений матеріал видаляють з мідної підкладки, розчиняють з подальшою фільтрацією.

Залежність відношення числа ендоедралів до числа порожнистих фулеренів від енергії іонного пучка має явно виражений максимум при деякій енергії іонів. Це вказує на існування оптимальних енергій, необхідних для утворення ендоедральних фулеренів.

## Лекція 4

### ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

#### План

#### 4.1. Структура

#### 4.2. Отримання

#### 4.3. Властивості

#### 4.4. Застосування вуглецевих нанотрубок

#### 4.1. Структура

Вуглецеві нанотрубки є одними із найцікавіших природних наноструктур. Як ми вже говорили, вони існують у двох формах – одностінні і багатостінні нанотрубки. Одностінна вуглецева нанотрубка може бути представлена як лист із графіту моноатомної товщини, закручений у трубку. Такий листовий графіт називається **графеном**.

Розрізавши нанотрубку вздовж поздовжньої осі, було виявлено, що вона складається з одного або декількох шарів, кожен з яких представляє гексагональну сітку графіту, основу якої складають шестикутники з розташованими у вершинах кутів атомами вуглецю. У всіх випадках відстань між шарами однакова і дорівнює 0,34 нм, тобто така ж, як і між шарами в кристалічному графіті. Верхні кінці трубочок закриті напівсферичними кришечками, кожен шар яких складений з шести-і п'ятикутників, що нагадують структуру половинки молекули фулерену.

Для вивчення нанотрубок використовують скануючи тунельну мікроскопію.

Отже, ідеальна нанотрубка – це циліндр, отриманий при згортанні плоскої гексагональної сітки графіту без швів. Взаємна орієнтація гексагональної сітки графіту і поздовжньої осі нанотрубки визначає дуже важливу структурну характеристику нанотрубки – **хіральність**. **Хіральність** – це стереохімічна властивість, що означає несумісність об'єкта зі своїм дзеркальним відображенням.

Хіральність характеризується 2 цілими числами  $(m, n)$ , які вказують місцезнаходження того шестикутника сітки, який в результаті згортання повинен збігтися з шестикутником, що знаходиться в початку координат. Хіральність нанотрубки може бути також однозначно визначена кутом  $\alpha$ , утвореним напрямком згортання нанотрубки і напрямком, в якому сусідні шестикутники мають спільну сторону. Є дуже багато варіантів згортання нанотрубок, але серед них виділяються ті, в результаті реалізації яких не відбувається викривлення структури гексагональної сітки. Цим напрямками відповідають кути  $\alpha = 0$  і  $\alpha = 300$ , що відповідає хіральності  $(m, 0)$  і  $(2n, n)$ .

Серед одношарових нанотрубок особливий інтерес представляють нанотрубки з хіральністю  $(10, 10)$ . Проведені розрахунки показали, що нанотрубки з подібною структурою повинні мати металічний тип провідності, а також мати підвищену стабільність і стійкість в порівнянні з трубками інших хіральностей. У 1996 р. це було експериментально підтверджено.

Таким чином, одностінні вуглецеві нанотрубки, скручені навколо осі, яка **паралельна осі С-С-зв'язкам**, мають **напівпровідникові властивості**, а скручені **вдovж осі, перпендикулярної цим зв'язкам** – **металічні властивості**.

Середній діаметр одностінних нанотрубок 1,2-1,4 нм. Ширина забороненої зони в напівпровідникових трубках складає від 0,4 до 0,7 еВ.

Багатостінні нанотрубки складаються із декількох одностінних, концентрично вкладених одна в іншу. Їх діаметр складає 10-40 нм. Вони вже не є добрими одномірними провідниками. Із-за взаємодії між окремими вкладеними одна в одну трубками електричний струм протікає переважно у стінці зовнішньої трубки.

## 4.2. Отримання

В даний час найбільш поширеним є метод термічного розпилення графітових електродів в плазмі **дугового розряду**. Процес синтезу здійснюється в камері, заповненій гелієм під тиском близько 500 торр (**1 Торр** - позасистемна одиниця тиску, рівна **133,322 Па**, названа на честь Е. Торрічеллі. При горінні плазми відбувається інтенсивне термічне випаровування анода, при цьому на поверхні катода утворюється осад, в якому формуються нанотрубки вуглецю.

Максимальна кількість нанотрубок утворюється тоді, коли струм плазми мінімальний і його густина дорівнює  $100 \text{ А/см}^2$ . В експериментальних установках напруга між електродами становить близько 15-25 В, струм розряду кілька десятків ампер, відстань між кінцями графітових електродів 1-2 мм. У процесі синтезу близько 90% маси анода осідає на катоді.

Утворені численні нанотрубки мають довжину близько 40 мкм. Вони наростають на катоді перпендикулярно плоскій його поверхні і зібрані в циліндричні пучки діаметром близько 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покривають поверхню катода, утворюють стільникову структуру.

Вміст нанотрубок у вуглецевому осаді становить близько 60 %.

Для розділення компонентів отриманий осад поміщають в метанол і обробляють ультразвуком. У результаті виходить суспензія, яка після додавання води піддається поділу в центрифугі. Великі частки прилипають до стінок центрифуги, а нанотрубки залишаються плаваючими в суспензії. Потім нанотрубки промивають в азотній кислоті і просушують в газоподібному потоці кисню і водню в співвідношенні 1:4 при температурі  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 5 хвилин. У результаті такої обробки виходить легкий пористий матеріал, що складається з численних нанотрубок із середнім діаметром 20 нм і довжиною 10 мкм.

Поки що максимальна досягнута довжина нановолокна – 1 см. У зв'язку зі складністю отримання нанотрубок, 1 грам коштує кілька сотень доларів США.

**Хімічна модифікація.** Можливості використання нанотрубок в молекулярній електроніці незмірно зростають при переході від суто вуглецевих до хімічно модифікованих нанотрубок. Наприклад, завдяки наявності циліндричної порожнини всередину вуглецевих нанотрубок вдається впровадити різні елементи, включаючи важкі метали. Можливе додавання елементів (наприклад, атомів фтору) і на зовнішню поверхню трубки. Крім вуглецевих також отримують і бор-азотні нанотрубки. У всіх цих випадках повинні виходити матеріали з новими і поки що експериментально не вивченими властивостями.

Як показали розрахунки, впровадження перехідних металів у вуглецеві нанотрубки повинно призводити до різкого зростання провідності як напівпровідникових нанотрубок (за рахунок появи в забороненій зоні електронних станів металу), так і металевих (за рахунок підвищення щільності станів поблизу рівня Фермі). Всі бор-азотні нанотрубки, на відміну від вуглецевих, незалежно від їх геометрії повинні бути широкозонними напівпровідниками. Впровадження ж у них перехідних металів повинно призводити до формування металічної зонної структури в системі. Вихідна однотипність електронних властивостей бор-азотних нанотрубок може бути корисна в технологічному плані, тому що полегшує виготовлення нанопроводів з більш відтворюваними характеристиками. Якщо одну половину напівпровідникової нанотрубки заповнити металом, а другу залишити без змін, можна отримати молекулярний гетероперехід метал-напівпровідник. У разі бор-азотної нанотрубки це буде гетероперехід широкозонний напівпровідник-метал, на основі якого можна конструювати нанодіоди та інші елементи, здатні функціонувати при високих температурах.

**Нанотрубки з впровадженими атомами на зовнішній її поверхні.** Гетероперехід може утворитися і при фторуванні нанотрубок. Теоретичні узагальнення показали, що приєднання атомів F із зовнішнього боку нанотрубки більш вигідно, ніж з внутрішнього. При цьому атоми фтору повинні



приєднуватися спочатку до відкритих кінців нанотрубок, а потім вибудовуватися вздовж твірної.

При додаванні фтору на зовнішню поверхню трубки змінюється сітка р-зв'язків, а отже – електричні та інші фізичні властивості. Як впливає з розрахунків, всі нанотрубки F-(n, n) – напівметали. Наполовину фторовані нанотрубки будуть являти собою молекулярні гетеропереходи метал-напівметал незалежно від їх діаметру.

### 4.3. Властивості

**Механічні властивості.** Нанотрубки, як було сказано, є на рідкість міцним матеріалом, як на розтяг, так і на вигин. Більше того, під дією механічних напруг, які перевищують критичні, нанотрубки не "рвуться", а перебудовуються.

Як показують результати експериментів і чисельного моделювання модуль пружності вздовж осі трубки складає 7000 ГПа, тоді як для легованої сталі і найбільш пружного металу ітрію відповідно 200 і 520 ГПа.

Нанотрубки можуть стати основою для космічних ліфтів. Космічні ліфти - наймовірно високі будови, призначені для доставки вантажів на орбіту Землі. Поки що вони сприймаються як фантастика, однак команда вчених з Королівського коледжу Лондона (King's College London) заявляє, що незабаром побудова космічних ліфтів може стати реальністю.

За словами вчених, за це варто дякувати розвитку технології вуглецевих нанотрубок, які «теоретично» мають достатню міцність для того, щоб розтягнутися більш ніж на 35,4 тис. км над Землею.

Уявимо, що, як це передбачалося раніше, тросом для космічного ліфта буде служити якась клиноподібна однорідна структура, що складається з найміцніших на сьогоднішній день матеріалів, то діаметр троса на геостаціонарній орбіти Землі буде близько 2 км і звузиться до 1 мм біля поверхні Землі. У цьому випадку

загальна маса складе  $60 \cdot 10^{10}$  тон. Якби в якості матеріалу використовувалися вуглецеві нанотрубки, то діаметр троса склав би відповідно 0,26 мм і 0,15 мм біля поверхні Землі, у зв'язку з чим загальна маса була б 9,2 тонн. Отже, вуглецеве нановолокно – це саме той матеріал, який необхідний при будівництві троса, реальний діаметр якого складе близько 0,75 м, щоб витримати також електромагнітну систему, що використовується для руху кабіни космічного ліфта.

**Електричні властивості.** Електропровідність вуглецевих нанотрубок є ключовим параметром цих об'єктів, від неї залежить їх подальше використання з метою мініатюризації приладів мікроелектроніки.

Внаслідок малих розмірів вуглецевих нанотрубок тільки в 1996 році вдалося безпосередньо виміряти їх питомий електричний опір чотирьохконтактним способом. Як показують результати чотирьохконтактних вимірювань температурних залежностей питомого опору плівки нанотрубок, виконаних в діапазоні температур  $0,03 < T < 300$  К, питомий опір нанотрубок може змінюватися в значних межах - від  $5,1 \cdot 10^{-6}$  до 0,8 Ом/см. Мінімальна питомий опір на порядок нижче, ніж у графіту.

Як було сказано, існують металічні і напівпровідникові нанотрубки. Металічні нанотрубки проводять електричний струм навіть при абсолютному нулі температур, тоді як провідність напівпровідникових трубок рівна нулю при абсолютному нулі і зростає з підвищенням температури.

Також було відкрито таку властивість нанотрубок, як **надпровідність** (проходження електричного струму без втрат). Особливості переносу заряду в нанотрубці істотно відрізняються від тих, які притаманні звичайним, тривимірним провідникам і, мабуть, пояснюються одновимірним характером переносу.

Також цікавим є той факт, що при невеликому вигині одношарової нанотрубки різко змінюється її провідність. Ця властивість може розширити сферу застосування нанотрубок. З одного боку, нанотрубка виявляється готовим

високочутливим перетворювачем механічних коливань в електричний сигнал і назад (фактично це – телефонна трубка довжиною в кілька мікрон і діаметром близько нанометра), а, з іншого боку, це практично готовий датчик найдрібніших деформацій. Такий датчик міг би знайти застосування в пристроях, контролюючих стан механічних вузлів і деталей, від яких залежить безпека людей, наприклад, пасажирів поїздів та літаків, персоналу атомних і теплових електростанцій і т. п.

**Капілярні властивості.** Як показали експерименти, відкрита нанотрубка володіє капілярними властивостями. Щоб відкрити нанотрубку, треба видалити верхню частину – кришечку. Один із способів видалення полягає у відпалі нанотрубок при температурі 850 °С протягом кількох годин у потоці вуглекислого газу. В результаті окислення близько 10% всіх нанотрубок виявляються відкритими. Інший спосіб відкриття нанотрубок полягає у витримці в концентрованій азотній кислоті протягом 4,5 годин при температурі 240 °С. У результаті такої обробки 80% нанотрубок стають відкритими.

Перші дослідження капілярних явищ показали, що рідина проникає всередину каналу нанотрубки, якщо її поверхневий натяг не вище 200 мН/м. Тому для введення будь-яких речовин всередину нанотрубок використовують розчинники, що мають низький поверхневий натяг. Так, наприклад, для введення в канал нанотрубки деяких металів використовують концентровану азотну кислоту, поверхневий натяг якої невеликий (43 мН/м). Потім проводять відпал при 400 °С протягом 4 годин у атмосфері водню, що призводить до відновлення металу. Таким чином були отримані нанотрубки, що містять нікель, кобальт і залізо.

Вуглецеві нанотрубки можуть також заповнюватися газоподібними речовинами, наприклад воднем в молекулярному вигляді. Ця здатність має практичне значення, бо відкриває можливість безпечного зберігання водню, який

можна використовувати як екологічно чисте паливо у двигунах внутрішнього згоряння.

#### 4.4. Застосування вуглецевих нанотрубок

**Приладобудування.** Вчені створили перший наномасштабний мотор на основі багатостінних нанотрубок. Вуглецева нанотрубка виконує свого роду роль осі, на якій монтується ротор. Максимальні розміри наномотора близько 500 нм, ротор має довжину від 100 до 300 нм, а ось нанотрубка-вісь має впоперек розмір всього декілька атомів, тобто приблизно 5-10 нм.

На основі нанотрубки можливе створення мікроскопічних ваг. Для цього потрібно перетворення електричних коливань в механічні. Для збудження коливань нанотрубки під дією електричного поля її закріплюють на одному з двох електродів, під кутом до другого електроду. При подачі на електроди електричної напруги трубка заряджається і за рахунок електростатичного притягання відхиляється до другого електроду. Якщо на електроди подати змінну напругу, частота якої збігається з частотою власних коливань нанотрубки, що залежать від її товщини і довжини, виникнуть механічні коливання нанотрубки. Визначивши (спектроскопічними методами) частоту її власних коливань і прикріпивши до неї досліджуваний зразок, можна визначити частоту коливань навантаженої нанотрубки. Ця частота буде менша частоти коливань вільної нанотрубки: адже маса системи збільшилася, а жорсткість залишилася колишньою. Наприклад, в ході одного з експериментів було виявлено, що вантаж, який зменшує частоту коливань з 3,28 МГц до 968 кГц, має масою 22,8 фг (фемтограм, тобто  $10^{-15}$  грам).

Інший приклад, коли нанотрубка є частиною фізичного приладу – це "насадження" її на вістря скануючого тунельного або атомного силового мікроскопа. Зазвичай таке вістря представляє собою гостро заточену вольфрамову голку, але за атомними мірками така заточка все одно достатньо груба.

Нанотрубка ж являє собою ідеальну голку діаметром порядку декількох атомів. Прикладаючи певну напругу, можна підхоплювати атоми й цілі молекули, що знаходяться на підкладці безпосередньо під голкою, і переносити їх з місця на місце.

**Наноелектроніка.** Незвичайні електричні властивості нанотрубок роблять їх одним з основних матеріалів наноелектроніки.

1. Вже зараз створені дослідні зразки польових транзисторів на основі однієї нанотрубки: прикладаючи запираючу напругу в кілька вольт, вчені навчилися змінювати провідність одношарових нанотрубок на 5 порядків.

Співробітники Нагойском університету (Японія) і Університету ім. Аалто (Фінляндія) виготовили високоякісні тонкоплівкові транзистори на вуглецевих нанотрубках.



Група дослідників виготовила на основі графенової плівки новий тип суперконденсатора, який може зберегти в перерахунку на одиницю маси стільки ж енергії, скільки і нікелево-гидридні акумуляторні батареї. Але, на відміну від акумуляторів, суперконденсатор може бути заряджений або розряджений всього за кілька секунд.

Новий суперконденсатор має щільність зберігання енергії 85,6 Вт/год/кг при кімнатній температурі і 136 Вт/год/ кг при температурі 80 ° С. Такі значення роблять ці суперконденсатори рекордсменами серед суперконденсаторів, виготовлених із застосуванням вуглецевих наноматеріалів.

**Комп'ютерна індустрія.** Також передбачається розробка плат пам'яті принципово нового зразка, створених на основі нанотехнологій. Так, компанія ТОВ Nantero активно займається розробкою нових технологій, зокрема, приділяє чималу увагу пошуку способів створення незалежної оперативної пам'яті (RAM) на основі вуглецевих нанотрубок NRAM ((енергонезалежна) RAM). Ідея полягає у використанні вуглецевих нанотрубок з товщиною стінок в один атомний шар і діаметром порядку 20 нм, які на двох кремнієвих підкладках укладені в масив таким чином, що утворюють групу взаємно пересічних під прямим кутом елементів. В початковому стані, що відповідає логічному нулю, нанотрубки не стикаються між собою і відстань між ними складає декілька нанометрів. Проте прикладена до них різниця потенціалів приводить до їх зіткнення, і знаходяться вони в такому положенні до тих пір, поки на них не подадуть протилежну напругу. За рахунок того, що в двох протилежних станах ці елементи мають різний електричний опір, можливо створення інтерпретатора двійкової системи числення. Причому, за словами фахівців, з метою досягнення надмірності і запобігання втрати даних в одному біті бере участь значна кількість таких пар. Про перспективи технології NRAM говорять такі дані: щільність запису інформації в пристроях NRAM може досягати 5 млрд біт на квадратний сантиметр (що в декілька десятків разів більше, ніж в нинішніх високоємних мікросхемах пам'яті), а частота обміну даними може складати 2 ГГц.

Крім цього, створені і випробувані прототипи тонких плоских дисплеїв, що працюють на матриці з нанотрубок.

Розглянемо вуглецеву нанотрубку, закріплену на катоді і орієнтовану у напрямку анода. Якщо на електроди подати напругу відповідної полярності, нанотрубка заряджається негативно, лінії електричного поля поблизу зарядженої нанотрубки викривляються і в околиці вістря нанотрубки напруженість поля стає величезною, причому тим більше, чим тонша нанотрубка. Таке локальне поле може виривати електрони з нанотрубки. Під дією зовнішнього поля електрони формуються в пучок. Така автоелектронна емісія, крім дисплеїв, використовується для створення випрямлячів.

Щоб за допомогою автоелектронної емісії отримати зображення, на аноді закріплюють люмінофор. Електронний удар збуджує молекули люмінофора, які потім переходять в основний стан, випромінюючи фотони. Наприклад, при використанні як люмінофора сульфїду цинку з добавками міді та алюмінію спостерігається зелене свічення, а при додаванні срібла - синє. Червоний колір отримують за допомогою легованого європієм оксиду ітрію. При цьому зерно зображення буде дуже малим: порядку мікрона.

Сфери, способи та можливості застосування нанотрубок численні і широкі. Навіть беручи до уваги те, що більша частина результатів останніх дослідів може бути невідома громадськості, вже зараз можна передбачити, що нанотрубки із часом стануть універсальним матеріалом для побудови багатьох об'єктів. Застосування нанотрубок можна розділити на кілька категорій за їх властивостями:

1) фізичні, наприклад, присадка до композитних матеріалів, що дозволяє створити із звичайного полімеру об'єкт із більшою міцністю і витривалістю, ніж із легованих сталей. Завдяки капілярним властивостям нанотрубок нині створюють ємкості для водню, що дозволяє у десятки разів збільшити їх об'ємну ємність;

2) фізико-хімічні – тут відкривається цілий пласт невідомих реакцій та процесів, із часом нанотрубки стануть основним структурним елементом в електроніці та техніці.



## Лекція 5

### ОБ'ЄМНІ НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ

#### План

5.1. Пористий кремній.

5.2. Пористий оксид алюмінію і структури на його основі.

Існує група матеріалів з природною наноструктурою, що робить їх дуже потрібними для використання в наноелектронних і оптоелектронних пристроях. Серед таких матеріалів – пористий кремній, пористий оксид алюмінію та вуглецеві нанотрубки.

#### **5.1. Пористий кремній**

Кремнієві наноструктури, які складаються із квантових шнурів і квантових точок, утворюються в пористому кремнії, що отримується локальним анодним електрохімічним розчиненням монокристалічного кремнію в електролітах на основі кислоти HF. Пористий кремній володіє унікальними фізичним і хімічними властивостями, які визначаються густою сіткою нанорозмірних пор в кристалічній матриці і розвинутою внутрішньою поверхнею цих пор. Квантові обмеження і поверхневі ефекти в наноструктурах пористого кремнію приводять до того, що цей матеріал, на відміну від монокристалічного кремнію, веде себе як напівпровідник, демонструючи достатньо інтенсивну фото- і електролюмінесценцію. Це використовується при створенні світловипромінюючих приладів.

Найпростіша комірка для проведення електрохімічної обробки складається з хімічно інертної ванни, наповненої розчином HF, в який поміщають кремнієву пластинку і платиновий електрод. Процес електрохімічної обробки проводять при визначеній густині анодного струму, що дозволяє отримати потрібну пористість, товщину пористого шару.

Формування пористого шару з доброю однорідністю і тільки з однієї сторони досягається в електрохімічній комірці з плоским електричним контактом вздовж всієї поверхні кремнієвої пластинки. В такій комірці з електролітом дотикається тільки одна сторона пластинки, а металічний чи графітовий контакт притискається з іншої.

Властивості пористого шару, такі як пористість, товщина, розмір і структура пор залежать від властивостей кремнію і умов анодування. Найбільш значними факторами є: тип провідності, питомий опір, кристалографічна орієнтація кремнію, концентрація кислоти в електроліті, температура, густина анодного струму, освітленість поверхні, тривалість анодної обробки.

Шар пористого кремнію може мати два типи структури: 1) утворений у водному розчині кислоти HF; 2) утворений у концентрованій кислоті HF. Перший характеризується тим, що канали пор мають більш упорядковану деревоподібну структуру, проростаючи з поверхні в об'єм. Такі пори формуються у монокристалічному кристалі n-типу. Другий тип структури пористого шару характеризується хаотичним розміщенням пор, які перетинаються, що є типовим для пористих шарів p-типу монокристалічного кремнію.

В проміжках між порами кремній зберігає свою вихідну структуру. Таким чином пори самі по собі та їх перерізи створюють наноструктури у вигляді нанокристалічних кластерів чи шнурів. Виділення яких-небудь наноструктур із пористого шару є неможливим. Тому практичне застосування пористого кремнію обмежується оптичними і оптоелектронними приладами.

## **5.2. Пористий оксид алюмінію і структури на його основі.**

Пористий анодний оксид алюмінію володіє унікальною структурою, яка дозволяє виготовляти стовпчикові, ниткоподібні, точкові, конусні елементи з нанометровими розмірами, які неможливо отримати різними відомими методами.

Особливостями структури є рівномірний розподіл мікроскопічних пор з діаметром від субмікронного до манометрового діапазону, розміщення вертикально спрямованих пор на майже однаковій відстані одна від одної, можливість керування геометричними розмірами пор і комірок пористого оксиду шляхом зміни складу електроліту та режимів електрохімічної обробки.

Прилад для отримання анодних оксидів алюмінію включає двохелектродну комірку а також систему контролю за електричними параметрами. Оскільки використовується неагресивний електроліт, то комірка може бути виготовлена з скла чи металів, а катод з графіту, чи будь-якого металу, яких не розчиняється в електроліті.

Утворення анодних оксидів в рідких електролітах при електрохімічному анодному окисленні відбувається в результаті зустрічної міграції іонів  $Al^{3+}$   $O^{2-}$  в електричному полі великої напруженості. Складний процес пористого анодного окислення можна розділити на три стадії: 1) протікання реакції передачі кисню від аніонів чи молекул розчину на метал і виникнення поре винної сполуки алюмінію з киснем; 2) формування тонкої оксидної плівки бар'єрного типу; ріст потовщеної плівки пористого типу.

Товщина пористого шару залежить від заряду, що пройшов через анод. Утворення пор починається не одночасно по всій поверхні металу, а в енергетично вигідних місцях, якими можуть бути місця виходу дислокацій на поверхню, границі зерен, домішки, структурні дефекти. Одночасно з ростом пор на зовнішній поверхні на межі метал-оксид починає рости новий шар оксиду, окремі комірки якого мають вигляд півсфери. Спочатку на поверхні виникають окремі комірки і, оскільки вони є першими, то мають можливість більше рости. З ростом напруги між ними починають рости інші комірки, поступово заповнюючи всю поверхню металу. Після того як окремі комірки покривають всю поверхню металу, вони починають рости тільки в глибину. В таких умовах, ті комірки, які

утворились пізніше мають шанс більше прорости в глибину, вирівнюючи при цьому свої розміри з першими комірками. Таким чином через декілька секунд на поверхні металу утвориться бар'ерна плівка, зовнішній шар якої поступово перетворюється в пористий оксид. Дослідження показують, що повна забудова оксидними комірками поверхні металу відбувається через декілька секунд (4-7 с) і в подальшому структура плівки не змінюється, якщо умови оксидного окислення залишаються сталими. На другій стадії відбувається впорядкування комірчасто-пористої структури. Швидкість росту глибини пор не залежить від напруги, вона є лінійною функцією часу анодування. Після довгого анодування і злиття окремих комірок утворюються комірки з циліндричними порами і з проміжними металічними стовпчиками трикутного перерізу.

Таким чином, аналіз теоретичних і експериментальних результатів дозволяє визначити послідовність процесів при формуванні само впорядкованої структури пористого оксиду алюмінію:

- 1) утворення без пористої плівки оксиду алюмінію бар'єрного типу;
- 2) зародження пор, хаотично розподілених по поверхні;
- 3) розвиток пор і комірок на межі розділу оксид і метал в бар'єрному шарі;
- 4) формування регулярних комірок і пор циліндричної форми з сталим діаметром за рахунок підкладки (в глибину);
- 5) формування гексагонально-впорядкованих комірок пористого оксиду.

Пористий оксид алюмінію використовується при розробці функціональних шарів для пристроїв оптоелектроніки, сенсорики, наноелектроніки, при виготовленні фільтрів, мембран, фотоприладів.

## Лекція 6

### ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ІЗОЛЬОВАНИХ НАНОЧАСТОК

#### План

- 6.1. Основи технології наночастинок
- 6.2. Фізичні методи отримання наночастинок
- 6.3. Золь-гель процес

#### 6.1. Основи технології наночастинок

Методи отримання нанорозмірних частинок (НРЧ) (рис. 6.1) спираються на два основних підходи: *фізичний та хімічний*.



Рис. 6.1. Класифікація методів отримання НРЧ

З хімічних методів найчастіше використовують відновлення сполук металів у розчині в присутності різних стабілізаторів. Як відновники використовують водень та водневмісні сполуки, наприклад, тетрагідроборати і цитрати лужних металів, гіпофосфіти, спирти, металоорганічні сполуки тощо. До хімічних методів належать також різноманітні варіанти електрохімічних синтезів, термічний розклад нестабільних ковалентних металовмісних сполук. Спільними кінетичними закономірностями формування НРЧ є висока швидкість зародження та мала швидкість їх росту. Ця специфіка визначає перспективність і технологічні шляхи здійснення багатьох синтезів. Загальний недолік практично всіх методів – утворення полідисперсних систем із широким розподілом частинок за розмірами.

Особливо слід виділити новий напрямок у фізико-хімії НРЧ – *хімію гігантських кластерів*. Гігантські кластери являють собою НРЧ, вкриті оболонкою, що захищає їх від впливу довкілля. Розроблено методи синтезу сполук зі зв'язком метал-метал, нуклеарність яких може сягати кількох сотень. Такі величезні кластери є сполуками, що містять частинки різного розміру і складу в межах вузького розподілу. Дуже високі (або низькі) температури, великі швидкості процесів, різний зовнішній вплив (наприклад, швидка конденсація, загартування) сприяють утворенню нерівноважних “заморожених” станів в них.

Розвинута міжфазна поверхня, надлишкова енергія поверхневих атомів НРЧ, понижені значення енергій активації різних реакцій сприяють високій хімічній активності таких частинок. Тому одна з найважливіших особливостей енергонасичених НРЧ, одержаних у дуже нерівноважних умовах, – сильна взаємодія з компонентами середовища, в якій вони формуються. Якщо їх отримують в інертній атмосфері, то, як правило, відбувається самовільне укрупнення, що остаточно призводить до утворення порошку звичайної дисперсії. Така висока хімічна активність НРЧ часто буває корисною, однак створює порівняно складну проблему їх стабілізації під час транспортування та зберігання.

Для численних сфер застосування (наприклад, для каталізу) значна пасивація активності небажана. Тому необхідна пасивація зі збереженням високої хімічної активності НРЧ. Збереження унікальних властивостей НРЧ, а іноді й формування нового комплексу їхніх фізико-хімічних параметрів, досягається використанням, наприклад, полімерних стабілізаторів. В деяких випадках використовують мінімально необхідну кількість полімерного стабілізатора, щоб тільки подолати поріг коагуляції. Під час одержання наноконпозиційних матеріалів частка НРЧ є малою порівняно з товщиною захисної оболонки. Механізм стабілізації ґрунтується на структурно-механічних факторах стійкості дисперсних систем і просторових сіток типу коагуляційних структур, формуванні адсорбційно-сольватних структурованих плівок на поверхні НРЧ.

Широке використання знаходять наноконпозити, в яких наночастинки локалізовані лише на поверхні порошків чи плівок. Особливу увагу приділяють сітчастим полімер-неорганічним конпозитам, в яких компоненти зв'язані сильними ковалентними або іонними хімічними зв'язками. Практичний інтерес становить інтеркаляція полімерів у пористі та шаруваті структури, внутрішньокристалічні порожнини неорганічних оксидів, халькогенідів металів із регульованою системою внутрішніх каналів нанометрових розмірів, здатних заповнюватися кластерами, НРЧ, координаційними структурами типу *CdS*, ланками полімерів.

Для створення самоорганізованих гібридних наноконпозитів перспективними є молекулярні конструктори – кластери і НРЧ в плівках Ленгмюра-Блоджетта. Такі наноструктури є містками для моделювання поверхневих і біологічних процесів, формування самоорганізованих шарів на молекулярному рівні. Взаємодія металовмісних частинок з біополімерами (білками, нуклеїновими кислотами, полісахаридами) та клітинами є надзвичайно важливою в ферментативному каталізі, геобіотехнології та біогідрометалургії, в процесах

біомінералізації. Вдосконалення процесів утворення таких матеріалів, принципи їхньої саморегуляції сприяють розвитку моделювання і створення синтетичних аналогів, близьких за своїми характеристиками до живих організмів.

## 6.2. Фізичні методи отримання наночастинок

Морфологічні особливості, дисперсність, атомна структура і властивості наночастинок істотно залежать від технології їхнього формування. Найпоширенішими серед фізичного підходу є *конденсаційні* методи - “збирання” нанорозмірних частинок з окремих атомів (молекулярних і кластерних пучків) металу. Ці атоми колективізуються, стають зародками нової фази через перехідний стан після досягнення певних розмірів і виникненні різко вираженої фізичної поверхні розділу.

Рідше використовують *диспергуючий* метод отримання НРЧ, пов’язаний з подрібненням дисперсних частинок (колоїдні млини, струшуючі апарати, ультразвукове, високочастотне та електродугове дроблення).

Основою фізичних методів отримання високодисперсних частинок є фазові перетворення 1-го роду за відсутності хімічних реакцій. Такі фазові перетворення спостерігаються під час конденсації атомів на підкладці, конденсації крапель рідини з наступним твердненням, кристалізації з розплаву або розчину, під час розпаду твердих розчинів.

**Метод молекулярних пучків.** Суть методу полягає в тому, що компактне джерело, нагріте до високих температур у вакуумі (з залишковим тиском  $p_{\text{зал}} \leq 0,1 \text{ мПа}$ ), випромінює атоми, молекули або кластери, що конденсуються на підкладці. Для цього речовину, що випаровується, поміщають у нагрівальну камеру з діафрагмою, через яку частинки з певною швидкістю попадають у вакуумний простір, де відбувається формування молекулярного пучка. Така речовина здебільшого розміщена в тиглі або човнику з тугоплавких, хімічно



інертних металів (*W, Mo, Ta*). Характер взаємодії з поверхнею підкладки пучка кластерних іонів залежить від його енергії. Так, у випадку малих енергій кластери прилипають до поверхні, розбиваються на окремі атоми, мігрують поверхнею як рідкі краплини. Взаємодія утворених НРЧ значною мірою залежить від матеріалу підкладки, температури, стану і структури її поверхні. Кластери з великою енергією можуть викликати ерозію матеріалу поверхні підкладки.

*Іонне бомбардування (катодне розпилення).* В цьому разі для випаровування металевих мішеней використовують високоенергетичні ( $E > 104$  eV) потоки позитивних іонів інертних газів (*Ne, Kr, Xe*). За певних умов у результаті вторинної іонної емісії з мішені вилітають кластерні іони, які конденсуються на підкладці або в пучку, утворюючи НРЧ. Ефективність катодного розпилення залежить від маси та енергії іона інертного газу, кута падіння первинного пучка на мішень, довжини вільного пробігу первинного іона в матеріалі мішені, маси вибитого атома мішені, складу, структури поверхневих шарів мішені та сил міжатомної взаємодії в ній.

*Ударні хвилі.* Кластери металів також отримують та досліджують в експериментах з ударними трубами. Кластери формуються в результаті значного перенасичення парів металів, утворених під час високотемпературного розпаду металовмісних сполук в ударній трубі. Ударна труба – газогідродинамічний пристрій для отримання хвиль – являє собою довгу (десять і більше метрів) трубу з діаметром від кількох до десятків сантиметрів, що складається з двох камер. В камеру високого тиску (меншого об'єму) нагнітають робочий газ (*He, Ar* або суміш *He* з *N<sub>2</sub>*) до тиску кілька сотень атмосфер. Камера низького тиску (більшого об'єму) заповнюється досліджуваним металовмісним газом, зокрема сумішами парів летких металоорганічних сполук з аргоном. Частка досліджуваної сполуки в суміші становить переважно 0,01...2,0% (мол.), тиск аргону приблизно 1...10 кПа. Камера низького тиску відділена від камери високого тиску діафрагмою, яка в

потрібний момент розривається. При цьому стиснений робочий газ, розширюючись, надходить у камеру низького тиску, створюючи ударну хвилю. Між фронтом ударної хвилі та контактною поверхнею, яка розділяє робочий та досліджуваний газ, утворюється “корок” з нагрітого досліджуваного газу, температура якого сягає 1000...2000 К.

Металовмісні сполуки, що знаходяться в досліджуваному газі, після проходження фронту ударної хвилі розкладаються протягом кількох мікросекунд з утворенням вільних атомів металу. Останні утворюють перенасичену пару з високим ступенем перенасичення, здатну швидко конденсуватися. Процес конденсації реєструється кількома способами: за тепловим випромінюванням, за послабленням світла, за релеєвським розсіюванням світла. Комбінація останніх двох способів дозволяє незалежно визначити середній радіус і густину (концентрацію) кластерів та прослідкувати їх еволюцією від моменту зародження.

**Аерозольний метод.** Суть цього методу отримання високодисперсних металевих частинок полягає у випаровуванні металу в розрідженій атмосфері інертного газу при пониженій температурі ( $<300$  К) з наступною конденсацією пари у реакторі. За допомогою цього методу були отримані нанорозмірні частинки *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Ag*, *Au*, *Al* та інші металовмісні частинки оксидів, нітридів, сульфідів. Залежно від умов проведення конденсації середній розмір частинок міняється в інтервалі 2...400 нм.

До аерозольного методу належить також отримання НРЧ металів за допомогою електричного вибуху дротинок в атмосфері газу з *N<sub>2</sub>*, *Ar* чи *He*. Залежно від густини енергії стан продуктів вибуху може мінятися від рідкого до плазмового та суттєво впливати на розмір і властивості утворених частинок. Електроактивні порошки в залежності від умов отримання містять 90...95 % цільового металу (решту складають в основному оксиди та супутні металовмісні домішки). Порошки стійкі під час тривалого зберігання на повітрі, реакційно

здатні і взаємодіють з органічними реагентами значно ефективніше, ніж звичайні. Таким способом одержано фракції НРЧ срібла з середнім розміром  $\sim 100$  нм з вибірковою каталітичною активністю. В середовищі, що містить кисень, одержують НРЧ оксидів металів. Наприклад, під час електричного вибуху дроту в атмосфері  $N_2+O_2$  отримують порошки  $Al_2O_3$  з середнім розміром частинок  $\sim 20$  нм і  $4,1$  нм,  $AlN$  в атмосфері  $NH_3$   $\sim 15,0$  нм.

**Низькотемпературна плазма.** Одним із методів отримання порошків НРЧ металів, в якому поєднуються високі температури парогазової суміші і великі швидкості її охолодження, є технологія низькотемпературної плазми. В низькотемпературній плазмі ( $T=(3\dots 10)\cdot 10^4$  К,  $p\geq 10$  кПа) суттєво зростають швидкості плазмохімічних процесів, характерний час яких становить  $0,1\dots 10$  мс. Плазмохімічними процесами можна легко керувати та оптимізувати їх. За плазмовою технологією отримують високодисперсні порошки *Fe, Al, Ti, Cu, Ni, In*. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що частинки мають форму близьку до сферичної з  $d = 3\dots 80$  нм. Частинки алюмінію сферичної форми мають кристалічне ядро й аморфний поверхневий шар. Використання плазмової технології у варіанті плазмово-активованого хімічного газофазного осадження дозволяє отримувати як дисперсні порошки і наночастинки, так і плівки нанорозмірної товщини. Наприклад, плазмовою активацією розкладання парів алкилциклопентадієніл паладію в імпульсній високочастотній плазмі ( $U=1\dots 2$  кВ, частота  $50$  Гц) були осаджені на поверхню підкладки (скло, *KBr, Si*) металополімерні плівки з  $80\%$  вмістом металу. В залежності від умов осадження товщина плівки може коливатися в межах від  $54$  до  $113$  нм, а *Pd* у ній може перебувати у зв'язаному, аморфному або кристалічному стані з різною будовою відповідних фаз. Розмір частинок *Pd* -  $5$  і  $20$  нм. В дослідницько-промислових умовах реалізовано також плазмохімічні процеси отримання ультрадисперсних порошків *Al, W*.

**Методи диспергування.** Процес диспергування складається зі стадії механічного деформування (підведення енергії) та стадії релаксації (розподілу) поглинутої енергії в об'ємі матеріалу.

Швидкість диспергування залежить від модуля зсуву, мікротвердості, міцності, амплітуди теплових коливань. Через велику кількість контактів між подрібненими частинками можливою стає їх агрегація. Підвищення реакційної здатності в результаті подрібнення частинок може призводити до протікання механохімічних реакцій, наприклад, викликати сплавлення частинок, зміну напрямку масоперенесення тощо. Тому зі збільшенням тривалості обробки в залежності від співвідношення швидкостей диспергування і агрегації питома поверхня  $S_{num}$  може мінятися з часом. Якщо, наприклад, під час диспергування швидкість агрегації починає зростати, то залежність  $S_{num}(t)$  проходитиме через максимум. Зміну ефективності диспергування регулюють температурою, введенням поверхнево-активних речовин, зміною середовища. Зменшення розміру частинок досягається введенням поверхнево-активних речовин, що знижують їх реакційну здатність у результаті формування стабілізуючих адсорбційних шарів, які перешкоджають їхній агломерації.

Залежно від вимог до продукту подрібнення (гранулометричний склад, форма та розмір частинок тощо), властивостей тіла, що подрібнюється (міцність, твердість, крихкість, пластичність, когезійні характеристики тощо) використовують різні способи і апарати механічного диспергування. Як правило, для механічного диспергування використовують ударний вплив та розчавлювання, розтирання, розрив тощо.

Основними характеристиками диспергованого продукту є дисперсність, ступінь подрібнення (відношення середнього розміру вихідних та диспергованих частинок), гранулометричний склад, питома поверхня частинок, доза підведеної механічної енергії.

Для механічного диспергування використовують різні типи млинів: з низькою, середньою та високою швидкістю навантажень.

Для отримання високодисперсних (з середнім розміром частинок меншим від 1000 нм) і однорідних суспензій низки металів, таких як *Na, Ag, Sn, Pb, Bi, Ni, Fe, Mg, Zn, Al, Cd* або їхніх сплавів, застосовують *ультразвукове диспергування*. Здебільшого подрібнення металів ультразвуком здійснюється в диспергаційному середовищі. В його якості використовують воду, розчинні сполуки з добавками поверхнево-активних речовин.

**Отримання наноматеріалів розпилюванням розплавів.**\_\_\_Метод розпилювання струменя розплаву рідиною або газом полягає в тому, що тонкий струмінь подається в камеру, де розбивається на дрібні краплі потоком стисненого інертного газу або струменем іншої рідини. Схеми здійснення цього процесу наведені на рис.6.5.

Як робочі гази використовують аргон або азот; як рідини – воду, спирти, ацетон, ацетальдегід. На розпад струменя рідини в результаті дії на неї диспергуючого потоку впливають аеродинамічні сили, що визначаються швидкістю переміщення диспергуючої речовини та її густиною. Поверхневий натяг і в'язкість розплаву на початковій стадії протистоять цим силам і втримують струмінь диспергуючого матеріалу від розпаду. Відбувається диспергування струменя рідини, тобто послідовне подрібнення спочатку на первинні краплі, а потім їх подрібнення на більш дисперсні частинки.

Розпилення рідинами забезпечує значно більшу густину струменя та високу швидкість на більших віддальх від сопла. Схему диспергування металевого розплаву рідиною наведено на рис.6.6. Робоча рідина подається через отвір у круглому диску, який обертається з великою швидкістю.

Струмінь рідини, контактуючи з гарячим диспергованим розплавом, зумовлює інтенсивне випаровування як навколо струменя розплаву, так і навколо кожної

розпиленої частинки. Отже, диспергування здійснюється не рідиною, а перегрітою стисненою парою.

Для отримання наноматеріалів з розмірами частинки меншими, ніж 100 нм, створюють додатковий температурний градієнт, охолоджуючи поверхню осадження. На гранулометричний склад, морфологію частинок, розмір порошку впливають робочий тиск розбиваючого струменя, температура розплаву під час розпилення і площа поперечного перерізу його струменя. Чим більший тиск, тим менший розмір частинок диспергованого матеріалу.

Склад порошку здебільшого визначається чистотою вихідного матеріалу, проте можливе забруднення речовинами-розпилювачами: азотом, інертними газами, а у разі застосування органічних речовин – вуглецем. Використання води уможливорює утворення на частинках оксидної плівки.

Цим методом отримують порошок краплеподібної чи сферичної форми частинок з розмірами 50–100 нм.

Для отримання порошків розміром від 1 до 10 нм використовують подвійне розпилення шляхом насичення розплаву металу розчинним газом з високим тиском і подальшим розпиленням такого розплаву іншим, нерозчинним газом. Під час остигання пересичених газом крапель відбувається вибухове виділення розчиненого газу і розрив напівзатверділої краплі на менші частинки.

Відоме відцентрове розпилення шляхом розбризування розплавленого матеріалу у неокиснювальній атмосфері відцентровою силою (рис. 6.7).

З поверхні підплавленого торця електрода, що швидко обертається, розлітаються краплі рідини, перетворюючись під час затвердіння на дисперсний порошок. Нагрівання здійснюється енергією лазерного випромінювання плазмовим електродуговим нагріванням у вакуумі. Розміри частинок, отриманих цим методом, – близько 100 нм.

**Для механічного диспергування використовують різні типи млинів:**

- з низькою швидкістю навантаження, руйнуванням матеріалу, що диспергується, за допомогою стиснення (шарові, стрижневі, відцентрові тощо);
- з середньою швидкістю навантаження, руйнуванням матеріалу, що диспергується за допомогою стисненого удару (вібрацій, центрально-планетарні, магнітно-вихрові тощо);
- з високою швидкістю навантаження, що подрібнюють матеріал переважно вільним ударом (ударні, струменеві, дезінтегратори тощо).

Найбільш високонапруженими подрібнювальними апаратами є планетарні та диференційні планетарні млини, що можуть здійснювати термостатування, проводити подрібнення в різних середовищах і в широкому діапазоні температур (100...1000 К).

Механічне подрібнення або розлом проводиться у різних пристроях, а саме: у шарових, планетарних, вібраційних, вихрових, гігроскопічних, струменевих атриторах.

Кульовий млин являє собою сталевий циліндричний барабан, всередині якого знаходяться розмельні тіла, сталеві або твердосплавні шари. У ході обертання млина розмельні тіла піднімаються по барабану в напрямку обертання доти, доки сила тяжіння не перевершить суму всіх інших сил, що діють на тіло. Після досягнення критичної висоти розмельні тіла скочуються вниз і подрібнюють матеріал, стираючи його об поверхню барабана чи інших шарів, або, подрібнюючи матеріал ударами при падінні. Швидкість обертання млина, кількість розмельних тіл і їхня форма, маса матеріалу, завантаженого на подрібнення, тривалість і середовище розмелювання визначають інтенсивність і механізм розмелювання.

### 6.3. Золь-гель процес

**Золь-гель процес** відомий вже близько 150 років. На противагу методу осадження (співосадження) золь-гель метод полягає у неперервному перетворенні розчину прекурсорів у тверді продукти – гідрогель, алкогель. Назва продукту пов'язана із складом (типом) використаного розчинника. Заміна розчинника повітрям перетворює гідрогель (алкогель) у гель – готовий пористий матеріал. **Золь-гель процес** (гелева технологія) – технологія отримання матеріалів з певними хімічними та фізико-механічними властивостями, що включає отримання золю і наступне переведення його в гель. Золь-гель процес використовують при виробництві неорганічних сорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів, синтетичних цеолітів, в'язучих неорганічних речовин, кераміки зі спеціальними теплофізичними, оптичними, магнітними і електричними властивостями, скла, склокераміки, волокон, керамічного ядерного палива та інших.

На першій стадії золь-гель процесу формується хімічний склад продукту (хімічна форма речовини і співвідношення компонентів), який отримують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золю. Розмір часток дисперсної фази в стабільному золі  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  м.

Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до появи **коагуляційних контактів** між частинками і початку структурування – **гелеутворення** (друга стадія золь-гель процесу).

**Коагуляція** – об'єднання часток дисперсної фази в агрегати внаслідок зчеплення (адгезії) часток при їх зіткненні. Зіткнення відбуваються в результаті броунівського руху, а також седиментації, переміщення частинок в електричному полі (електрокоагуляція), механічного впливу на систему (перемішування, вібрації) та ін.

Коагуляційні структури характеризуються низькою міцністю, яка визначається ван-дер-ваальсовими силами, при цьому взаємодія частинок



здійснюється через рівноважний за товщиною прошарок дисперсного середовища. Для так званих коагуляційних структур далекої взаємодії сила взаємодії частинок складає  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  Н / контакт, а відстань між ними -  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  м. Такі структури характеризуються повним самовільним відновленням після механічного руйнування. Подальше підвищення об'ємної концентрації і поверхні дисперсної фази призводить до поступового зникнення здатності до відновлення, а в міру зниження вмісту дисперсного середовища втрачаються також еластичні і пластичні властивості.

При фіксації часток у структурі, що відповідає ближній коагуляції, міцність коагуляційних контактів зростає до  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  Н, а відстань між частинками знижується до  $10^{-9}$  м. На цій стадії можуть виникнути і атомні (точкові) контакти, що характеризуються міцністю  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  Н / контакт. На практиці частіше зустрічаються коагуляційні структури обох типів. Для підвищення стабільності структур і управління процесами структуроутворення, впливають на міцність контактів шляхом модифікації поверхні частинок добавками ПАР або шляхом створення в розчині просторової структури високомолекулярного органічного полімеру.

Коагуляційні сили здатні не тільки зберігати форму гелю, що важливо при формуванні виробів, але викликати поступове ущільнення гелю, що супроводжується виділенням дисперсної фази з пор гелю, зменшенням його об'єму, підвищенням щільності і міцності. Цей ефект використовується при формуванні структури гелю з певними об'ємним вмістом дисперсійного середовища і розміром пор, що важливо при виробництві сорбентів, у тому числі молекулярних сит, і каталізаторів.

– здатність деяких

структурованих дисперсних систем мимоволі відновлювати зруйновану механічною дією початкову структуру. При висушуванні гель перетворюється на тверде тонкопористих тіло (ксерогелі) з конденсаційно-кристалізаційною структурою. У процесі висушування може відбуватися помітне ущільнення гелю і зміна його структури. Розроблено способи сушіння, що зменшують цей ефект і забезпечують отримання матеріалів з високою відкритою пористістю.

## Лекція 7

### **ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ**

#### **План**

- 7.1. Електронна мікроскопія
- 7.2. Спектральні методи дослідження
- 7.3. Скануючі зондові методи дослідження

Для дослідження наноматеріалів можуть застосовуватися практично ті ж методи, що і для дослідження звичайних кристалічних матеріалів. Проте у наноматеріалів існує особлива специфіка, яка полягає у підвищених вимогах до роздільної здатності методів, а саме можливість досліджувати ділянки поверхні зразків з розмірами менше 100-200 нм. Таким чином, можна виділити ряд методів структурного і хімічного аналізу, застосування яких дозволяє врахувати специфіку наноматеріалів.

#### **7.1. Електронна мікроскопія**

В порівнянні з світловими мікроскопами використання електронного променя з малою довжиною хвилі дозволяє істотно збільшити роздільну здатність.

В даний час використовуються декілька конструкцій електронних мікроскопів: просвічуючі, растрові (скануючі), емісійні і відбиваючі. Найбільшого застосування при дослідженнях наноматеріалів знайшли методи електронної мікроскопії – просвічуючі, растрові (скануючі).

#### **Просвічуюча електронна мікроскопія**

Просвічуюча електронна мікроскопія дає можливість отримати в одному експерименті зображення з високою роздільною здатністю і мікродифракційні картини однієї і тієї ж ділянки зразка. Просвічуючі електронні мікроскопи

забезпечують роздільну здатність до 0,1 нм і розмір ділянки, з якої знімається мікродифракційна картина - до 50 нм. За отриманим зображенням можна говорити про будову матеріалу, а за дифракційною картиною – про тип кристалічних ґраток.

Принципова схема просвічуючого електронного мікроскопа показана на мал. 7.1. Він складається з електронної гармати і системи електромагнітних лінз, укладених у вертикально розташовану колону, в якій підтримується вакуум  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па [128-130]. Освітлювальна система мікроскопа включає електронну гармату і двохлінзовий конденсатор. Електронна гармата складається з катода (нагріта нитка з W або LaB6), що емітує електрони, фокусує електродів (на них подається більший негативний потенціал) і анода у вигляді пластинки з отвором. Між катодом і анодом створюється електричне поле з прискорюючою напругою (в сучасних мікроскопах 500-3500кВ). Із збільшенням швидкості відбувається зменшення довжини хвилі ( $\lambda=h/mv$   $\lambda=h(2meU)^{-1/2}$ ) і зміна маси електрона. Із зменшенням довжини хвилі зростає роздільна здатність оптичної системи електронного мікроскопа. Зростання прискорюючої напруги також приводить до зростання проникної здатності електронів. На мікроскопах з напругою 1000 і більш кВ можливо вивчення зразків товщиною до 5-10 мкм. Проходячи через отвір анода пучок електронів потрапляє в конденсори і коректор юстування, де відбувається остаточне наведення електронного променя на зразок, що вивчається. Після проходження об'єкту електрони розсіваються. Їх фокусування і отримання первинного зображення на екрані здійснюється за допомогою системи лінз (об'єктивної, проміжної і т.п.). Діафрагма дозволяє вибирати зі всіх електронів, що пройшли через зразок, або тільки сильно розсіяні електрони, або нерозсіяні або слабозсіяні електрони. Фіксація зображення на раніше випущених мікроскопах здійснювалася на фотоплівку або фотопластини. У сучасних мікроскопах використовуються цифрові фото- і відеокамери.

## Растрова електронна мікроскопія (РЕМ)

У растровому електронному мікроскопі зображення досліджуваного об'єкту формується при скануванні його поверхні точно сфокусованим (5-10 нм) променем електронів. Такий промінь часто називають електронним зондом. Діаметр зонда може складати 5-1000 нм [128-130]. При взаємодії електронів з поверхнею досліджуваного матеріалу протікає ряд складних процесів, що приводять до появи випромінювань різної природи. Ці випромінювання можна реєструвати із застосуванням різних приладів і датчиків. Для формування картини поверхні використовують відображені електрони і вторинні електрони. Створювані ними сигнали після їх реєстрації приладами підсилюють, а потім використовують для модуляції яскравості зображення на електронно-променевої трубці, розгортка якої синхронна із зсувом електронного зонда. Таким чином, кожній точці на поверхні зразка ставиться у відповідність точка на екрані електронно-променевої трубки. Яскравість зображення точки пропорційна інтенсивності сигналу від відповідної точки на поверхні, що вивчається.

При використанні сигналу від відбитих електронів виходить інформація від шару завтовшки 1-2 мкм і діаметром істотно більшим зони падіння електронного променя. Зображення поверхні виходить з не дуже високою роздільною здатністю, зате відрізняється сильним чорно-білим контрастом. Такий режим може бути корисний при вивченні структури на шліфах металографії.

При використанні сигналу від вторинних електронів досягається найбільша роздільна здатність, оскільки вторинні електрони виникають в шарі товщиною порядку 1 нм, а зона їх виникнення обмежена областю падіння електронного променя. Контрастність зображення дещо нижча, ніж при використуванні відбитих електронів, проте воно має стереометричний характер.

Важливою перевагою растрової електронної мікроскопії є поєднання великої роздільної здатності (до 10 нм, а при використуванні спеціальних катодів з гексаборида лантану – до 5 нм) з великою глибиною фокусу. Це дозволяє проводити високоякісні дослідження поверхні шорстких зразків. Недоліком методу РЕМ є можливість дослідження тільки провідних матеріалів. Для дослідження ізоляторів на їх поверхню звичайно напильють тонку плівку електропровідної речовини, наприклад вуглецю. Існують і інші методи пристосування РЕМ до дослідження таких об'єктів.

У зв'язку з тим, що при опромінюванні матеріалу електронами виникає рентгенівське випромінювання в РЕМ широке застосування знаходить також метод рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА). Тому майже для всіх растрових електронних мікроскопів передбачено конструктивне поєднання цих методів. Є можливість реєструвати спектри довжин хвиль компонентів рентгенівського випромінювання і енергій рентгенівських квантів. Це забезпечує проведення високочутливого якісного і кількісного аналізу хімічного складу поверхні матеріалу, що вивчається, у тому числі в окремо вибраній точці. Просторовий дозвіл РСМА складає до 200-500 нм і сильно залежить від якості підготовки поверхні зразків.

## **7.2. Спектральні методи дослідження**

До спектральних методів відносять методи дослідження поверхні твердих тіл, що ґрунтуються на аналізі енергетичних спектрів відбитого випромінювання, що виникає при опромінюванні матеріалу, який вивчається, електронами, іонами і фотонами. Таких методів в даний час відомі декілька десятків. Проте не всі з цих методів мають переважне або особливе застосування в області дослідження наноматеріалів.

## **Електронна Оже-спектроскопія**

Цей метод ґрунтується на енергетичному аналізі вторинних Оже-електронів. Ефект Оже названий на ім'я французького фізика, що відкрив його в 1925 р. Падаючий електрон вибиває електрон внутрішньої оболонки атома. В результаті збудження атомів на поверхні зразка спостерігається емісія вторинних електронів. Мала частина з них покидає зразок в результаті міжорбітальних переходів без одночасного випуску фотонів (квантів рентгенівського випромінювання). Такі електрони називаються Оже-електронами. Кінетична енергія Оже-електрона визначається різницею енергій внутрішньої оболонки, з якої електрон був вибитий, і енергією більш вищого енергетичного рівня, звідки на утворену вакансію переходить електрон з випромінюванням Оже-електрона. За енергією Оже-електронів можна говорити про властивості атомів, які їх випустили. Таким чином, аналіз енергетичних спектрів Оже-електронів дозволяє аналізувати хімічний склад поверхневого шару досліджуваної речовини, а у ряді випадків також дає відомості про хімічні зв'язки атомів в ньому. При цьому досліджується склад поверхні на глибині 0,5-3,0 нм. Основний внесок в сигнал дають перші два-три шари атомів. Роздільна здатність по поверхні визначається діаметром первинного пучка електронів і складає до 50 нм.

## **Масс-спектроскопія вторинних іонів**

При цьому методі відбувається розпиленість поверхні досліджуваного матеріалу пучком іонів з подальшим аналізом продуктів розпиленості, а саме вибитих вторинних іонів. Вторинні іони несуть інформацію про хімічний склад 2-3 поверхневих атомних шарів в зоні зонда і досліджуються за допомогою мас-спектрометра. Метод володіє високою чутливістю і дозволяє визначати всі хімічні елементи, включаючи водень і гелій. Роздільна здатність за глибиною складає 1-10 нм, а по поверхні залежить від пристрою формування іонного пучка і може

складати від 3 мм до 500 нм, а при використуванні спеціальних джерел іонів і до 40 нм [129,130].

### **Лазерний мікрозондовий аналіз**

Метод ґрунтується на використуванні пучка імпульсного лазерного випромінювання, під дією якого відбувається випаровування мікрооб'єму матеріалу з вибраної точки поверхні і його іонізація [130]. Іони, що утворюються, аналізуються мас-спектрометром. Дослідження матеріалу проводять у вакуумі. Тривалість імпульсу випромінювання в ультрафіолетовому діапазоні світлового спектру складає 30 нс і менш. Діаметр плями досягає порядку 100-500 нм. Завдяки відносно малій густині енергії в плямі (108-1011 Вт/см<sup>2</sup>), невисокій початковій енергії іонів (порядка 60 еВ), що випарувалися, і малому розсіянню цієї енергії забезпечується висока чутливість аналізу. Недоліком методу є достатньо низька точність визначення кількісного змісту елементів.

### **7.3. Скануючі зондові методи дослідження**

Дана група методів є тією, що найбільш широко використовується в області наноматеріалів і нанотехнологій. Основна ідея всіх методів даної групи полягає у використуванні зонду – пристрою читання інформації з поверхні досліджуваного матеріалу. В більшості випадків як робоче тіло зонда використовується алмазна голка з радіусом при вершині порядку 10 нм. За допомогою високоточного скануючого механізму зонд переміщають над поверхнею зразка по трьох координатах. Як правило є два діапазони переміщення зонда: грубе переміщення з відносно низькою точністю і високою швидкістю і точне переміщення з достатньо низькою швидкістю і високою точністю позиціонування до 0,1-1 нм. Велика точність позиціонування забезпечується як правило по висоті. Сигнал від зонда обробляється за допомогою комп'ютера і



перетвориться в тривимірне зображення. Для обробки сигналів, їх фільтрації і коректування, що знімаються, використовуються спеціальні пакети програм. Дослідження можуть проводитися без істотного пошкодження об'єкту і з достатньо простою підготовкою його поверхні (наприклад тільки поліровка окремої ділянки).

### **Скануюча тунельна мікроскопія**

В цьому методі як зонд використовується електропровідне вістря. Між зондом і зразком створюється електрична напруга порядку 01-10 В. У зазорі виникає тунельний струм величиною близько 1-10 нА, який залежить від властивостей і конфігурації атомів на досліджуваній поверхні матеріалу. Цей струм реєструється приладами. Тунельним цей метод називається у зв'язку з тим, що струм виникає унаслідок тунельного ефекту, а саме квантового переходу електрона через область, заборонену класичною механікою. Цією областю і є зазор величиною 0,2-1нм між кінчиком голки і найближчою точкою поверхні досліджуваного матеріалу. Енергія тунельних електронів складає порядку 1 еВ [4]. ака скануюча тунельна спектроскопія заснована на аналізі вольтамперних характеристик в різних точках поверхні або отриманні зображень поверхні при різних напругах. В першому випадку можна за величиною другої похідної тунельного струму визначати тип атома, над яким зупинилася голка, а в другому випадку – визначати параметри зонної структури для напівпровідників і надпровідників[4].

Обмеженнями методу скануючої тунельної мікроскопії є обов'язковість електропровідності матеріалу досліджуваного зразка і необхідність високого або надвисокого вакууму і низьких температур (до 50-100 К) для отримання високої роздільної здатності.

## **Атомно-силова мікроскопія (AFM)**

У цьому методі реєструють зміну сили взаємодії кінчика зонда (голки) з досліджуваною поверхнею. Голка розташовується на кінці консольної балочки з відомою жорсткістю, здатною згинатися під дією невеликих сил, що виникають між поверхнею зразка і вершиною вістря. Ці сили можуть бути Ван-дер-Ваальсовими (молекулярними), електростатичними або магнітними. Деформація балочки вимірюється за відхиленням лазерного променя, падаючого на його поверхню, або за допомогою п'єзорезистивного ефекту, що виникає в матеріалі балочки при вигині [4].

Є два варіанти методу атомно-силової мікроскопії: контактний і квазіконтактний. При першому кінчик голки (алмазної, фулеритової або кремнієвої із зміцнюючим покриттям) в робочому режимі безперервно знаходиться у контакті з досліджуваною поверхнею. При простоті реалізації цієї моди є і недолік – можливість пошкодження досліджуваного матеріалу або голки. При квазіконтактному або неконтактному режимі голка знаходиться на деякій відстані від поверхні зразка (1-50 нм) і взаємодіє з нею за допомогою сил Ван-дер-Ваальса [4].

## **Магнітосилова зондова мікроскопія**

Даний метод фактично є різновидом попереднього. Відмінність полягає в тому, що кінчик голки виконується з магнітного матеріалу або голка має феромагнітне покриття. При цьому балочка стає чутливою до магнітної структури зразка.

## Лекція 8.

### НАНОЕЛЕКТРОНІКА

#### План

8. 1. Загальні відомості
8. 2. Основні функції наноелектроніки.
8. 3. Фундаментальні межі мініатюризації
8. 4. Основні матеріали і технології
8. 5. Нанолітографія
8. 6. Основні компоненти мікросхем
8. 7. Зв'язки і з'єднання, передача даних
8. 8. Системи довготривалої пам'яті
8. 9. Мікроелектроніка "поряд з кремнієм"
8. 10. Наноелектроніка на нанотрубках
8. 11. Квантові пристрої

#### 8.1. Загальні відомості

Прихід ери нанотехнології як загального і системного підходу до розв'язку найважчих технічних задач стимулювало розвиток мікроелектроніки швидкими темпами. Більшість досягнень в нанонауці спочатку оцінюється на предмет перспективності їх використання в комп'ютерній техніці, засобах зв'язку, електроніці промислового і побутового призначення.

В електроніці прийнято виділяти три основні різновиди: вакуумну, твердотільну і квантову (лазерну).

Після створення на поверхні дуже чистого кремнію інтегральних схем в подальші роки темпи вдосконалення елементної бази твердотільної електроніки були виключно високі. Так, число елементів в мікропроцесорах і блоках динамічної пам'яті протягом майже півстоліття подвоюється кожні півтора роки.

Цьому відповідають неухильне зменшення характерних розмірів окремих елементів, збільшення швидкодії, зниження енергоспоживання і вартості.

Для того, щоб підтримувати ці безпрецедентні в історії цивілізації темпи зростання ключових параметрів продукції, що випускається, і в подальшому, необхідно до 2012-2015 рр. зменшити технологічний крок при виробництві великих інтегральних схем до  $\sim 10$  нм (проти  $\sim 100$  нм, досягнутих в теперішній час).

## **8.2. Основні функції нанoeлектроніки**

Розглянемо основні функції і відповідні пристрої сучасної мікроелектроніки через призму потреб комп'ютерної техніки:

**1. Обробка інформації.** Одна з центральних задач будь-якого комп'ютера або інформаційної системи - швидка обробка поступаючої інформації і видача рішень і керуючих команд. Часто її життєво необхідно (або, щонайменше, у край бажано) проводити в режимі on line (управління літальними і космічними апаратами, атомними електростанціями, складними енергетичними і технологічними установками і т.д.). Для цього в будь-якому комп'ютері є мікропроцесор (або група зв'язаних мікропроцесорів) і засоби оперативної пам'яті, з якими процесор під час роботи періодично обмінюється інформацією.

**2. Зберігання інформації.** Мається на увазі довготривале енергозалежне збереження великих об'ємів інформації, до якої час від часу може звертатися інформаційна система. Відповідні пристрої не зобов'язані бути такими ж швидкодійними, як блоки оперативної пам'яті (звичайний час доступу - мілісекунди), але вони повинні володіти великими місткістю і надійністю для безумовного збереження інформації протягом принаймні, декількох років без енергоспоживання і оновлюючого перезапису.

Разом з тим вони повинні дозволяти записувати нову інформацію і видаляти непотрібну.

**3. Передача інформації.** Вже зараз велика частина комп'ютерів, телефонів, телевізорів, технологічної електроніки працює в сітках, тобто вони повинні бути сполучені один з одним лініями зв'язку. Існують і внутрішні зв'язки в комп'ютері, локальному інформаційному або технологічному модулі, кожній окремій мікросхемі. Очевидно, в майбутньому ступінь інтеграції на всіх рівнях ієрархії електронних систем (в мікросхемі, комп'ютері, локальних і глобальних сітках) тільки наростатиме і визначатиме функціональність, надійність, собівартість процесу і інші характеристики.

На даний час можливий як гальванічний зв'язок за допомогою провідників так і безконтактний за допомогою електромагнітних хвиль надвисокочастотного (НВЧ) або оптичного діапазону.

**4. Перетворення інформації** - отримання її із зовнішнього середовища і трансформація в електричний сигнал. Фізично це здійснюється різними сенсорами, датчиками, мікрофонами, відеокамерами і ін. Інша сторона цієї функції - зворотне перетворення закодованої інформації в звукові і зорові образи, команди, виконавчі дії (механічне переміщення; силова, теплова або оптична дія; технологічна обробка і т.д.).

Часто в англійській літературі скорочено всі пристрої, що перетворюють інформацію про навколишнє середовище в електричний сигнал, називають сенсорами, а виконуючі зворотне перетворення – актуаторами. Оскільки практично всі сучасні обчислювальні машини працюють з дискретною (оцифрованою інформацією), а сенсори і актуатори – з аналоговою, для їх взаємодії необхідні аналого-цифрові і цифро-аналогові перетворювачі, які можна інтегрувати в одному корпусі з відповідним приладом або змонтувати на єдиній платі збору і первинної обробки даних.

**5. Захист інформації.** І, остання функція – захист інформації від несанкціонованого доступу, використання, спотворення, стирання і т.п. Вона повинна здійснюватися як на фізичному рівні, так і на програмному і організаційно-правовому.

З позицій новизни і радикальності підходів (а отже, і необхідних для реалізації матеріально-економічних ресурсів і витрат часу) можна позначити три основні напрями:

- розвиток наноелектроніки шляхом еволюційного вдосконалення існуючих "кремнієвих технологій";
- більш глибока модифікація даної технології і поширення її на інші матеріали;
- створення принципово нової електроніки наступних поколінь на основі "некремнієвих пристроїв" і фізичних принципів.

Ці революційні ідеї припускають використання квантових надпровідних компонентів, нанотрубок, біоелектроніки.

### **8.3. Фундаментальні межі мініатюризації**

Можна виділити три групи принципівих причин, що накладають обмеження на подальше зменшення розмірів окремих елементів у ВІС:

- 1) термодинамічні;
- 2) електродинамічні;
- 3) квантово-механічні.

**Перша** з них обумовлена кінцевою температурою об'єктів, хаотичним тепловим рухом атомів і електронів, нагрівом унаслідок протікання струму (джоулевим тепловиділенням і умовами тепловідведення), дією першого і другого начал термодинаміки (зокрема, прагненням до зростання ентропії і втраті

інформації в системі), особливостями оборотних і необоротних процесів в нанооб'єктах і ін.

**Електродинамічні** обмеження викликані інерційністю ємностей і індуктивностей в схемі, що перешкоджає швидкій зміні напруги і струму при переході від одного стану до іншого (наприклад, при роботі логічних ключів в мікропроцесорі або елементів динамічної пам'яті). Кінцева швидкість поширення електромагнітних хвиль (особливо в присутності провідників, феромагнетиків), рухи носіїв заряду перемагнічування феромагнетиків або переполаризації діелектриків накладає додаткові обмеження на швидкодію.

**Третя** група причин виявляється при зменшенні характерних розмірів об'єкту до атомарних масштабів. При цьому починає ставати помітною атомна і електронна дискретність в явищах перенесення, взаємодії частинок і т.п. Наближення розмірів до довжини хвилі Луї де Бройля для електронів приводить до деформації і дискретизації електронних спектрів, зміни електричних, магнітних і оптичних властивостей речовини.

Отже, зараз необхідно боротися з різними практичними утрудненнями і проблемами, які можна об'єднати в декілька груп. Перерахуємо їх:

- 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.

## 84. Основні матеріали і технології

Основні типи функціональних матеріалів і області їх застосування в електроніці представлені в табл. 6.1. З неї ясно видно, що, не дивлячись на значну роль кремнію (яка зберігатиметься і в найближчому майбутньому) нові матеріали поступово витісняють його з традиційних сфер і створюють нові ніші. У цьому випадку йдеться про промислове освоєння нових принципів і "некремнієвих напівпровідникових матеріалів", діелектриків з високою (для конденсаторів) і з низькою (для підкладок і каналів зв'язку) діелектричною проникністю, надпровідників, фуллеренів і нанотрубок, нових магнітних і електричних матеріалів, синтетичних і природних макромолекулярних структур (органічних молекул полімерів, ДНК, ензимів, мембран і т.п.).

Зважаючи на важливість **кремнію**, що зберігається, як ключового матеріалу сучасної твердотільної електроніки коротко опишемо його властивості. Отже, кремній - другий (після кисню) за поширеністю в земній корі елемент Періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Це означає, що на зовнішній електронній оболонці він має чотири валентних електрони, які можуть утворювати чотири ковалентні зв'язки з чотирма такими ж атомами. При нормальному тиску і кімнатній температурі кремній знаходиться в кубічній фазі, з структурою алмазу. При зміні умов можливі і деякі інші модифікації.



В даний час освоєна техніка промислового вирощування високочистих монокристалічних злитків кремнію діаметром до 300 мм. Маса такого злитка досягає 200 кг, а вартість - декількох десятків тисяч доларів США. Перехід від виробництва злитків діаметром 200 мм до діаметра 300 мм кілька років тому дав зменшення вартості 1 см<sup>2</sup> підкладки мікросхеми на 30 %. Це дуже істотно, враховуючи об'єми світових продажів мікроелектроніки. Тому ведуться розробки технології вирощування злитків діаметром 400 і навіть 500 мм.

*Провідність чистого кремнію в темноті надзвичайно низька, оскільки ширина забороненої зони перевищує середню енергію теплових коливань. Для створення певного типу провідності кремній легують контрольованим введенням домішки (звичайно елементами III і V груп по таблиці хімічних елементів Д.И. Менделєєва), так що поблизу дна зони провідності і стелі валентної зони створюються так звані дрібні домішкові центри.*

При легуванні елементами V групи виникають донорні центри і електронний тип провідності, а при легуванні елементами III групи - акцепторні і дірчастий тип провідності. Об'ємне легування при вирощуванні злитка шляхом додавання в розплав відповідної домішки і приповерхневе за допомогою іонного бомбардування підкладки в процесі виробництва мікросхем широко використовуються для створення необхідної величини і типу домішкової провідності в Si.

Разом з незаперечними властивостями, завдяки яким кремній міцно утримує домінуючі позиції в мікроелектроніці декілька десятиріч він має ряд особливостей, що утрудняють його використання в деяких пристроях. Так, рухливість електронів в ньому на один-півтора порядки нижча, ніж в сполуках на "некремнієвій основі", що зумовлює потенційно більш високу швидкодію приладів, побудованих на останніх.

Для того, щоб створити інтегральну електричну схему на поверхні чіпа (від англійського слова chip - уламок, тріска, стружка, шматочок матеріалу отриманий відколюванням, звичайно тонкої довгастої форми), необхідно сформувати на ній області з провідними, діелектричними і напівпровідниковими властивостями. Коротко суть планарної технології полягає в тому, що спочатку чисту поверхню кремнію окисляють в потоці кисню і утворюють на ній тонкий шар діоксиду кремнію, що володіє добрими діелектричними властивостями. Потім в цьому шарі тим або іншим способом розкривають вікна (звичайно методом хімічного травлення) для легування кремнієвої підкладки і нанесення на ці місця інших необхідних матеріалів. Шари, що наносяться, з провідними, діелектричними або напівпровідниковими властивостями мають субмікронну товщину і, чергуючи, можуть утворювати окремі компоненти, зв'язані в задану електричну схему. Сукупність процесів формування на поверхні кремнію потрібних структур і складають основу сучасних планарних технологій.

Інші складові частини сучасної технології виробництва ВІС – розрізання злитка кремнію на шайби, їх поліровка, літографія (перенесення малюнка електричної схеми на поверхню кремнієвої пластини), різні види термообробки, формування тонкоплівкових структур, зборка і контроль якості (післяопераційний і фінішний). На всіх цих етапах, окрім літографії не виникає особливих утруднень при зменшенні масштабів технологічної сітки (характерних розмірів елементів).

## **8.5. Нанолітографія**

Променева літографія – це ключова стадія виробництва ВІС, яка передує, власне, створенню на поверхні пластин кремнію електричного ланцюга. Слово "літографія" походить від двох грецьких коренів, що означають "камінь" і "пишу". Спочатку ним позначали спосіб друкування зображень, при якому малюнок спочатку наносили на плоску поверхню каменя, а потім робили відтиснення з

нього на іншому матеріалі. В другій половині ХХ в. так стали називати і процеси перенесення малюнків електричних схем у виробництві мікроелектроніки. Значення і головна мета літографії полягають в перенесенні креслення електричної схеми пристрою на кремнієву (в переважній більшості випадків) підкладку. Після цього різними фізико-хімічними засобами здійснюють поетапне формування необхідних структур і їх сполук. Звичайно для цього потрібно декілька десятків операцій, підсумком яких є готова інтегральна електрична схема або мікроелектромеханічна система (МЕМС).

Одна з основних переваг такої технології – одночасне створення на поверхні чіпа структури, що складається з величезного числа елементів (в даний час до  $\sim 10^9$  елементів, з них -  $\sim 10^8$  транзисторів). Сучасна промислова мікро-/нанолітографія використовує головним чином оптичний спосіб перенесення малюнка з шаблону на поверхню підкладки у зв'язку з чим сам процес часто називають фотолітографією. Істотною частиною цього процесу є виготовлення фотошаблону з необхідним малюнком і нанесення на поверхню пластини фоточутливого шару - резиста (від латинського кореня resist - чинити опір). За допомогою ультрафіолетового рентгенівського або іншого джерела резист експонується через фотошаблон. Останній при цьому може лежати на поверхні резиста (контактний друк) або знаходитися на відстані від нього. В іншому випадку зображення фотошаблону проектується на поверхню резиста з зменшенням у декілька разів за допомогою оптичної системи (проекційний друк). При цьому розміри всіх елементів на фотошаблоні можуть бути в 4-5 разів більші, ніж на мікросхемі, що виготовляється, і вимоги до точності виготовлення шаблону істотно знижуються. Далі на фоторезист діють селективним хімічним травником. Проексовані ділянки резиста травляться з деякою швидкістю, якщо з більшою - то виходить позитивне зображення шаблону, якщо з меншою - негативне. При

тривалому травленні малюнок починає витравлятися і на підкладці (кремній, діоксид кремнію, метал і ін.).

Використовування оптичного - найзручнішого і розробленого способу літографії - зумовлює фізичну межу мініатюризації при її застосуванні; ~ 100 нм (у разі експонування резиста ультрафіолетовим джерелом). Для подальшого підвищення межі необхідно застосовувати або більш жорстке випромінювання - рентгенівське, електронне, іонне - або переходити до альтернативних технологій.

Загальними вимогами при розробці альтернативних методів нанолітографії є:

- висока продуктивність;
- висока точність установки і поєднання масок-шаблонів для кожного шару створюваної багат шарової структури;
- достатньо потужні (для досягнення високої продуктивності), монохроматичні, стабільні в часі джерела випромінювання;
- своя маска для кожного окремого зображення (а їх потрібно до декілька десятків для виробництва однієї ВІС), яка в областях пропускання повинна передавати випромінювання без спотворень, а в областях поглинання випромінювання не повинна сильно нагріватися, деформуватися, спотворювати перенесений на підкладку малюнок;
- використання високочутливого резиста.

Нанолітографія з розмірами <100 нм вимагає переходу до більш жорсткого випромінювання.

**Електронно-променева літографія.** Вона може бути реалізована двома способами: проекційним - за допомогою розфокусованого пучка, що опромінює всю підкладку відразу, і точковим - за допомогою добре сфокусованого пучка. В першому випадку необхідна маска-шаблон, як і в проекційній оптичній літографії, а в другому - ні.

Досягнута на теперішній час роздільна здатність складає при цьому  $\sim 50$  і  $20$  нм, відповідно. Два ефекти перешкоджають подальшому збільшенню дозволи: кулонівське відштовхування електронів в пучку і шум (наслідок дискретності потоку електронів, що стає помітним при малих струмах в пучку нанометрового діаметра). Обидва ці явища приводять до розмиття зображення, тобто пониження роздільної здатності.

**Іонно-променева літографія.** В цілому вона дуже схожа на електронно-променеву, проте завдяки набагато меншій еквівалентній довжині хвилі дає можливість працювати при значно меншій апертурі. Це дозволяє мати велику глибину різкості зображення і експонувати за один прийом велику площу ( $\sim 1 \text{ см}^2$ ) при проекційній літографії з можливістю зменшення зображення в 3-4 рази.

Іонно-променева літографія може бути також здійснена сфокусованим пучком діаметром  $5 \dots 10$  нм. Відзначимо також більш високу чутливість резистів до іонних пучків, ніж до електронних, а також можливість роботи прямо на поверхні кремнію без нанесення резиста (прямою розпиленістю підкладки).

Разом з тим при проекційному друці цей спосіб вимагає двох комплементарних масок на кожний малюнок, які повинні позиціонуватися з дуже високою точністю один щодо одного (порядку декількох нанометрів). Іонний пучок може створювати радіаційні пошкодження підкладки. Ці і інші труднощі роблять іонну літографію менш розвинутою, ніж електронна.

**Рентгенівська літографія.** Вона може бути здійснена з допомогою пучка фотонів, в якості якого зручно використовувати синхротронне випромінювання. Перешкодою для швидкої масової реалізації є необхідність використання потужного і дуже громіздкого джерела випромінювання, 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 одержувати на

кремнієвій підкладці значно зменшене (щодо масштабу шаблону-матриці) зображення і добиватися додаткової мініатюризації за рахунок цього.

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

І розглянемо **альтернативні (непроменеві) методи нанолітографії.**

**Мікроконтактний друк.** Цей метод дуже схожий на друкарський друк з свинцевих матриць. Проте він вимагає високоточних шаблонів, специфічних полімерних матеріалів для перенесення малюнка з матриці на підкладку, покриту золотом або сріблом, і має невисоку роздільну здатність (~ 100 нм).

**Наноімпринтінг.** Цей спосіб вважається найперспективнішим з непромених методів нанолітографії. По своїй ідеї він нагадує технологію виробництва грамплатівок на вінілових дисках часів середини минулого століття. Вона полягала у вдавлюванні металевої матриці в розігріту поверхню полімеру.

## **8.6. Основні компоненти мікросхем**

Ключову роль в будь-якій мікросхемі грають активні елементи: діоди і транзистори. Розглянемо пристрій і принцип дії польових (або уніполярних). Проте спочатку уявимо собі інший елемент, що є основним компонентом такого транзистора і важливий сам по собі - конденсатор на поверхні кремнієвої пластини.

Частіше за все діелектриком служить тонкий шар діоксиду кремнію, який утворюють, пропускаючи над розігрітою пластиною потік сухого або вологого кисню. Така технологія називається сухим або вологим термічним окисненням відповідно. Існують і інші методи, але вони не отримали великого розповсюдження через менш якісну структуру утворюваного окисленого шару.

Плівка  $\text{SiO}_2$  володіє високими діелектричними властивостями і може служити як матеріалом маски, через яку напилюють подальші структури так і ізоляцією між окремими елементами схеми. Звичайна її товщина в сучасних ІС - декілька нанометрів, але у міру зменшення всіх розмірів приладу вона повинна стати  $< 1$  нм. Завдяки величезній величині забороненої щілини ( $\sim 9$  еВ) і можливості рости структурно-досконалі шари  $\text{SiO}_2$  є прекрасним діелектриком навіть при такій товщині. Проте з її зменшенням починають позначатися квантові ефекти тунелювання, що є фундаментальною перешкодою на шляху мініатюризації таких приладів, оскільки тунелювання приводить до різкого збільшення струму витоку.

Для боротьби з цим ефектом пропонується застосовувати матеріали з високою діелектричною проникністю:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  і оксиди інших рідкоземельних металів.

При малій напрузі оксидні конденсатори проявляють сильну не лінійність - залежність ємності від прикладеної напруги. Вона виникає через збіднення носіями шару Si, прилеглого знизу до шару  $\text{SiO}_2$ . В результаті провідність цього шару Si різко падає і еквівалентна товщині діелектричного зазору між металевим шаром і провідним кремнієм. Ці ефекти дозволяють формувати конденсатори, ємність яких керується прикладеною напругою. Ще більше застосування вони знаходять в транзисторах.

### **8.7. Зв'язки і з'єднання, передача даних**

З підвищенням ступеня інтегрованості електроніки і числа задіяних елементів ростуть і проблеми їх зв'язку і взаємодії в процесі функціонування. Значна частина цих проблем має загальний характер як на рівні однієї схеми, так і на рівні комп'ютера або інформаційної сітки.

У загальному випадку з'єднання повинні забезпечити:

- передачу інформації без спотворень в мінімально можливий час;

- підведення потужності для компенсації втрат енергії в пристрої;
- відведення теплоти, обумовлене дисипацією енергії в пристрої;
- захист від механічних пошкоджень, дії навколишнього середовища несанкціонованого доступу.

**Металічні провідники.** Внутрішньочіпове з'єднання створюють в основному методами пошарового напилення металічних (алюмінієвих, мідних золотих) провідників, розділених шарами діелектрика. Із зростанням інтеграції в схемах відбувається зменшення розмірів всіх елементів, у тому числі і провідників. При цьому необхідно, щоб характерний час релаксації, який прямо пропорційно залежить від опору провідника та ємності, не зростав, а зменшувався. Один з методів зниження часу релаксації є поступове витіснення  $\text{SiO}_2$ , що використовується як діелектрик, матеріалами з меншим значенням (нанопористі оксиди, полімери і ін.).

**Оптоволокно.** При необхідності передавати великі об'єми інформації з високою продуктивністю значними перевагами володіє оптоволоконний зв'язок. Через набагато більшу несучу частоту (на чотири-шість порядків вище, ніж при радіозв'язку в НВЧ-діапазоні) пропускна спроможність таких каналів на порядки величин вище чим у традиційних.

Існуючі технології дозволяють створювати світловолокна з надзвичайно 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 декілька десятків кілометрів встановлюють проміжні підсилювачі (фотоприймач - електронний підсилювач – лазер або квантовий оптичний підсилювач). Так, в трансатлантичному кабелі необхідно мати близько 100 таких пунктів "підживлення" сигналу на кожному волокні.



Найвживанішим матеріалом для світловолокна в даний час є надчистий кварц ( $\text{SiO}_2$ ). Звичайний діаметр нитки 125 мкм. Її серцевина (діаметром  $\sim 10$  мкм) легована  $\text{GeO}_2$  для створення радіального градієнта коефіцієнта заломлення і утримання променя поблизу центру волокна.

Типова швидкість передачі даних по одному каналу складає  $\sim 20$  ГБ/с, а з урахуванням розміщення в одному волокні декількох десятків таких каналів, що працюють на різних частотах, — 1 ТБ/с на одне волокно. В кабелі може знаходитися до декількох сотень окремих світловолокон.

До переваг оптоволоконного зв'язку відносять відсутність випромінювання в зовнішнє середовище, що робить його більш безпечним і захищеним від несанкціонованого доступу, і 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 генерації і посилення оптичних сигналів звичайно використовують напівпровідникові гетероструктури на базі GaAs і його сполук з третім елементом (наприклад, Al).

Фотодатчиками служать напівпровідникові фотодіоди, які повинні володіти високою чутливістю в робочій смузі частот і достатньою швидкодією.

**Мікрохвильовий зв'язок.** Альтернативою дротяного і оптоволоконного видів зв'язку, які потребують матеріального каналу для передачі інформації є безпроводний зв'язок за допомогою радіохвиль гігагерцового (НВЧ) діапазону. Весь стільниковий зв'язок і значна частка розповсюдження телевізійного сигналу, навігаційні, пошукові і рятувальні роботи здійснюються зараз через радіоканали і супутникові зв'язку, що знаходяться на геостаціонарних орбітах.

Для створення НВЧ-техніки, зокрема резонаторів, необхідні матеріали із специфічними характеристиками: провідники з низьким поверхневим опором і діелектрики з високою добротністю. Доброю заміною металам можуть стати

високотемпературні надпровідники. Монокристалічні високочисті діелектрики характеризуються дуже низькими втратами. Тому завдання фізиків і матеріалознавців полягає в пошуку способів вирощування більш досконалих монокристалів.

### **8.8. Системи довготривалої пам'яті**

Цільовою функцією пристроїв довготривалої пам'яті є накопичення і збереження інформації протягом тривалого терміну (роки) без оновлення і енергоспоживання. Історія таких засобів налічує тисячоліття і включає винахід шумерами писемності на глиняних табличках, друкарського верстата, фотографії, фонографа, грамплатівок, магнітофона, магнітного і оптичних дисків і багато чого іншого.

За можливістю запису і перезапису користувачем всі системи збереження інформації можна розбити на три класи:

- носії, формовані виробником (книги, грамплатівки);
- пристрої і середовища з можливістю однократного запису користувачем (фотоплівка, перфокарти, CD-R-диски);
- пристрої і середовища, що допускають багатократний запис/перезапис (магнітофонна стрічка, дискети, жорсткий магнітний диск, CD-RW).

Спочатку використовувалися переважно одновимірні схеми енергозалежного зберігання інформації і доступу до неї (перфострічка, магнітна стрічка). Проте всі сучасні засоби мають більш швидкий двовимірний доступ, в них носій виконаний у формі диска, а записуюча/прочитуюча головка може швидко переміщатися уздовж його радіусу. Така схема значно скорочує час доступу до необхідного фрагмента запису (до одиниць мілісекунд проти багатьох секунд в одновимірних системах).

Голографічний принцип запису передбачає тривимірну форму зберігання інформації. У найближчому майбутньому густина запису наростатиме, розміри, займані одним бітом на носії, будуть зменшуватися, а вимоги до точності позиціонування окремих компонентів системи посилюватися.

Серед багатьох важливих аспектів і проблем подальшого підвищення густини запису зупинимося тільки на ключових: матеріалах-носіях і процесах, що відбуваються в них при записі (перезаписі) інформації.

З позицій вдосконалення систем накопичення і збереження інформації найбільший інтерес представляють магнітні, оптичні, механічні і структурно-фазові характеристики середовищ, що використовуються для запису.

**Магнітні засоби зберігання.** Їх конструктивною основою служить тонка шайба з Al-Mg-сплаву, покрита для додання твердості і гладкості 10-мікронним шаром скла або аморфного NiP. На нього напилюють шар Cr, який служить підкладкою для власне магнітного носія. Для додання необхідних властивостей зовнішньої поверхні диску і захисту магнітного шару від механічних пошкоджень поверх останнього напилюють вуглецевий шар.

Роздільна здатність зростає при зменшенні зазору між головкою і магнітним шаром і зменшенні товщини магнітного шару. У сучасних системах на жорстких магнітних дисках обидва ці розміри наближаються до 10 нм.

Ущільнення запису не може відбуватися до безкінечності, оскільки це приводить до різкого погіршення відношення сигнал/шум. Шумова компонента обумовлена в основному зернистою структурою магнітного шару. Чим дрібніше зерно, тим нижче шум. Тому прагнуть виростити пористу структуру, представлену стовпчиковими нанокристаллами.

**Магнітооптичні системи.** Їх принцип дії ґрунтується на магнітооптичному ефекті Керра, що полягає в зміні площини поляризації плоскополяризованого світла при взаємодії з намагніченою поверхнею.

Середовищем, що несе інформацію, є шар напиленого феромагнетика товщиною  $\sim 25$  нм. Оскільки він дуже чутливий до вологи, його з двох сторін захищають шарами  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . За нижнім з них розташовують шар А1, що відбиває, з тим, щоб світло двічі пройшло через плівку феромагнетика.

Ключовим елементом такої системи, безумовно, є магнітний шар, що містить рідкоземельні елементи. Розігрівання деякої області плівки сфокусованим лазерним пучком і накладення зовнішнього магнітного поля дозволяють створити намагнічену область і "вморожувати" біт інформації в носій.

**Системи із зміною фазового стану носія.** Основна ідея цього підходу полягає в тому, щоб локально змінювати фазовий стан носія, зберігати цю фазу як завгодно довго, знаходити і прочитувати записаний біт як завгодно раз без руйнування інформації і при необхідності витирати його, тобто повертати матеріал у початковий фазовий стан.

Найзручніший і освоєний до теперішнього часу фазовий перехід "кристал-аморфний стан" вже використовується в перезаписуваних (R/W) компакт-дисках формату DVD. Коротко принцип їх дії полягає в наступному. Спочатку носій (звичайно багатокомпонентний сплав з температурою плавлення  $\sim 500$  °C) знаходиться в кристалічному стані. З метою запису біта інформації сфокусований лазерний пучок коротким імпульсом швидко нагріває невелику ділянку носія до температури вище за точку плавлення. Після припинення дії лазера починається інтенсивний тепловідвід у навколишні холодні шари матеріалу і температура розігрітої ділянки починає падати. Високий темп охолодження обумовлений малими розмірами перегрітої області ( $R \sim 100$  нм). Це призводить до фіксації атомної структури рідини і затвердіння розплаву в аморфному стані. Такий стан має відмінні від кристалічного оптичні, електричні і інші характеристики. Читання диска відбувається за допомогою лазерного пучка меншої інтенсивності, яка не руйнує аморфного стану. Для витирання цього біта необхідно знову розігріти

відповідну ділянку, але тепер до температури рекристалізації і дочекатися повного переходу аморфної фази в кристалічну.

### **8.9. Мікроелектроніка "поряд з кремнієм"**

Частково про технології, близькі до "кремнієвих", ми вже розглянули у системах довготривалого зберігання даних. Інша перспективна гілка цього напрямку пов'язана з використанням бінарних напівпровідникових сполук: SiGe, SiC, InSb, GaAs, InP, GaN і складніших за складом InGaP, InGaAlP і ін. Що стосується напівпровідників типу *3А5В*, то вони привертають увагу в першу чергу тим, що характеризуються високою рухливістю носіїв, що автоматично збільшує швидкодію створених на їх базі приладів. На відміну від непрямозонного монокристалічного кремнію на цих прямозонних сполуках 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 Періодичної таблиці хімічних елементів Д.І. Менделєєва дозволяють змінювати ширину забороненої зони і спектральні характеристики приладів. Цікавим є той факт, що їх можна вирощувати добре освоєними в "кремнієвій технології" методами у вигляді монокристалів, тонких плівок, епітаксійних гетероструктур, а також створювати інтегральні схеми за допомогою планарної технології. Все це разом узятє і стимулює увагу фахівців до "замінників" кремнію.

Ось декілька прикладів існуючого і перспективного їх застосування. Корпорація Intel, що здійснювала сумісний проект з британською компанією QinetiQ, повідомила в кінці 2004 р. про створення НВЧ-транзистора на InSb (індій-стибій) з дуже привабливими характеристиками. На даний час він демонструє серйозні переваги відносно швидкодії і енергоспоживання.

Інший важливий напрям використання альтернативних напівпровідників – створення оптоелектронних приладів, у першу чергу **лазерів, світлодіодів, фотоприймачів** і т.п.

Перспективною задачею для *3А5В* сполук є створення інтенсивних джерел світла на їх основі. В даний час до 20 % що виробляється електроенергії витрачається на освітлення, яке здійснюється малоефективними лампами розжарювання і люмінесцентними світильниками. Заміна їх в побуті, на виробництві, автотранспорті напівпровідниковими світлодіодами з високим ККД і великим терміном використання дозволить заощадити велику кількість енергії і палива.

Цікава і обернена задача – вироблення електроенергії за допомогою **напівпровідникових сонячних батарей.**

### **8.10. Наноелектроніка на нанотрубках**

Структура, властивості і методи отримання вуглецевих нанотрубок ми вже вивчали. В залежності від хіральності нанотрубки можуть мати різні транспортні властивості. Так, електропровідність, що має квазіодновимірний характер, визначається зонною структурою, розсіянням на домішках і фононах. В бездефектних одностінних трубках з металевою провідністю при низьких температурах опір не залежить від її довжини і складає десятки кОм. Це дуже зручно для внутрішньочіпових з'єднань. Такий режим реалізується у випадку, коли відстань між контактами менше довжини вільного пробігу, що цілком реалістично для умов застосування нанотрубок як з'єднувальних провідників субмікронних довжин. Експериментально вони були неодноразово випробувані в цій якості і показали прекрасні результати.

З'єднання двох одностінних нанотрубок з різною величиною або типом провідності в один нанодріт утворює діод нанометрових розмірів. Простіше

всього реалізувати цю ситуацію, з'єднавши трубки з різною хіральністю. Дві схрещені нанотрубки, що приводяться в дотик (наприклад, механічно або електричним полем), також утворюють контакт, подібний до перемикача.

Нанотрубки з властивостями напівпровідників можуть використовуватися в польових транзисторах (про це ми вже говорили). За декілька років вдосконалення (вперше можливість створення транзистора на нанотрубці була продемонстрована в 1998 р.) вдалося значно поліпшити характеристики нанотрубчастих польових транзисторів. На цих принципах (по суті, кремнієвих) вдалося побудувати експериментальні логічні прилади і елементи пам'яті. Число ідей і практичних варіантів використання нанотрубок в наноелектроніці множиться з кожним роком. Так, групою вчених, як елемент пам'яті була запропонована коротка, закрита з двох сторін нанотрубка, в яку поміщена молекула фуллерена C<sub>60</sub>. в результаті виникає різниця потенціалів. Одному крайньому положенню молекули C<sub>60</sub> можна приписати логічний "0", а іншому - логічну "1". Перемикання між цими станами можна забезпечити, помістивши атом металу в порожнину молекули фуллерена. Він іонізується, і в результаті ендоедральний комплекс набирає заряду або дипольного моменту. Зовнішнє електричне поле уздовж осі трубки приводить до переміщення цього "човника" з одного крайнього положення в інше, що і забезпечує керування коміркою. При відключенні поля досягнутий стан не змінюється, тобто реалізується довготривала пам'ять без енергоспоживання.

Не дивлячись на те, що на даний час створено багато різних пристроїв на нанотрубках, але, вони переважно створені в одиничних екземплярах в лабораторних умовах ціною великих витрат часу і праці. Їх характеристики не відрізняються доброю відтворністю і надійністю. Отже на шляху до масових технологій необхідно ще подолати немало перешкод технічного характеру.

## 8.11. Квантові пристрої

Серед альтернативних підходів до мініатюризації найреволюційнішими в наноелектроніці є ті, які наближають роботу пристрою до квантових меж, встановлених самою Природою: один електрон, один спін, квант магнітного потоку, енергії і т.д. Це обіцяє швидкодню  $\sim 10^1$  операцію за секунду, а густину запису інформації -  $10^3$  ТВ/см<sup>2</sup>, що на багато порядків вище, ніж досягнуті сьогодні, а енергоспоживання - на декілька порядків нижче.

При такій густині запису у вінчестері розмірами з наручні годинники можна було б розмістити фотографії, відбитки пальців, медичні карти і біографії абсолютно всіх (!), до єдиного (!), жителів Землі. Дійсно, з принципової позиції для операції в двійковій системі числення необхідні елементи, які здатні реалізовувати два стійких (стабільних в часі і не руйнованих термічними флуктуаціями) стани, відповідно "0" і "1", і допускати швидке перемикання між ними. Такі функції може виконувати електрон в дворівневій системі (наприклад, в двоатомній молекулі). Для цього він повинен перейти з одного атома на іншій, що реалізувало б заповітну мрію - "одноелектронний пристрій", а згодом дало можливість здійснити прорив в світ "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 стійкі стани в просторі. На цьому принципі ґрунтується абсолютно новий напрям в науці і нанотехнологіях - **спінтроніка**.

Велику перспективу застосування в наноелектроніці, наносенсорній техніці і інших областях мають низкорозмірні квантові структури, що інтенсивно вивчаються фізикою в останні декілька десятиріч. Звичайно це напівпровідникові або надпровідні об'єкти з атомарним масштабом в одному двох або всіх трьох



напрямах. Їх властивості можуть різко відрізнятися від об'ємних для того ж матеріалу унаслідок яскравого прояву квантових закономірностей поведінки.

Фізична причина цих відмінностей полягає в тому, що, коли хоча б один з розмірів об'єкту стає співмірним з довжиною хвилі Луї де Бройля для електронів або менше її, уздовж цього напрямку починається розмірне квантування.

Різні варіанти двох основних технологій отримання низькорозмірних структур - молекулярно-променева епітаксія і хімічне осадження – дають можливість отримання двох- (тонкі плівки), одно- (квантові дроту) або нуль-мірних (квантові крапки) утворень, які вже використовуються і використовуватимуться ще ширше в електронних і фотонних приладах.

Одним з шляхів радикального оновлення принципів і схемотехніки в електроніці є використання надпровідних елементів. Це дві надпровідні плівки, розділені тонким шаром ( $\sim 1$  нм) діелектрика. Такі надпровідники називають слабозв'язаними, а саму надпровідність позначають як "низьку".

У фізичних лабораторіях на даний час розроблено багато таких елементів і пристроїв, що мають обширні перспективи застосування як генератори і приймачі міліметрових і субміліметрових випромінювань, логічних елементів і елементів пам'яті, пристроїв квантового кодування і передачі даних, високочутливих датчиків магнітного поля, електричного заряду, напруги, струму, теплового потоку і т.д.

Особливо цінним є те, що така структура є одночасно і логічним елементом, і елементом пам'яті. Тривимірні надпровідникові структури на сьогодні є практично єдиною реальною альтернативою напівпровідниковим мікросхемам для обробки великих об'ємів інформації.

Освоєння нових фізичних принципів дозволяє створювати принципово нові класи обчислювальних систем на основі квантових низькорозмірних структур.

Квантовий біт (кубіт) повинен представляти собою квантову когерентну дворівневу систему типу об'єкту, що має електронний спін  $+1/2$  або  $-1/2$ .

Інформація зберігається, обробляється і передається в такій гіпотетичній обчислювальній машині за квантово-механічними законами у вигляді хвильової функції системи, що складається з великого числа кубітів. Колосальне збільшення об'єму і швидкості операції інформацією в такому пристрої буде обумовлено не просто зменшенням часу однієї операції, а максимально можливим в природі розпаралелюванням обчислень, що лімітується тільки квантовою межею. Одночасно можуть бути вирішені на новому рівні питання **кодування** і **криптографії**. Зараз йдуть пошуки зручної наноструктури для реалізації кубіта. Одночасно розвивається декілька підходів до рішення цієї проблеми.

Наноструктурована надпровідникова електроніка як не можна краще підходить як фізичне середовище для конструювання квантових комп'ютерів.

## Лекція 9

# СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ

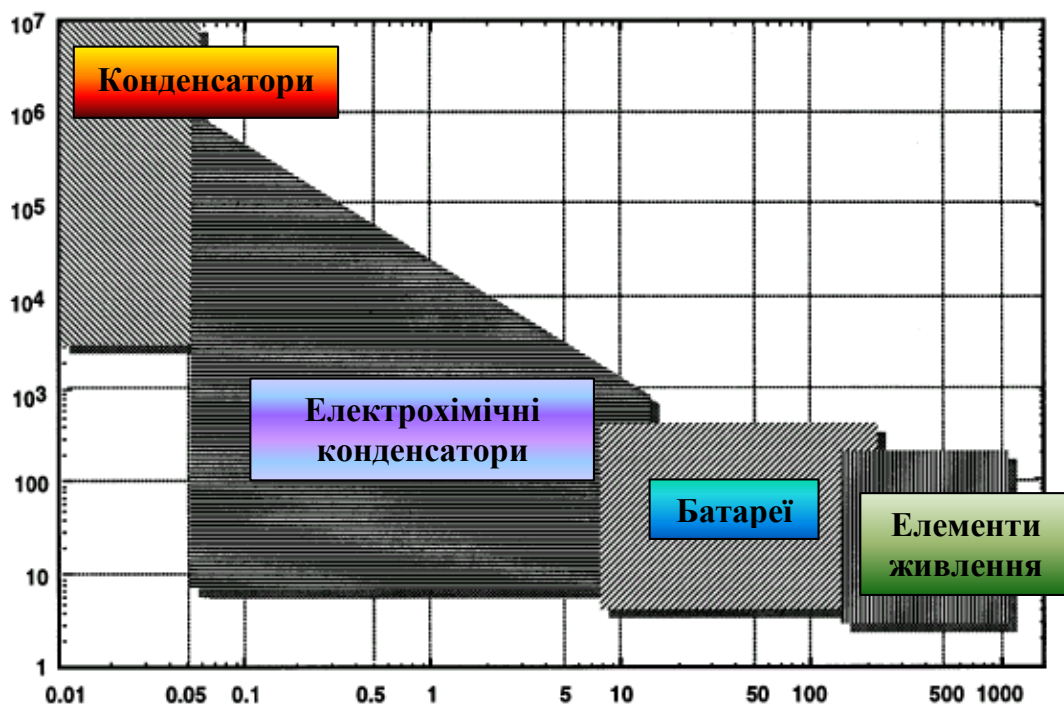
### План

9.1. Загальні відомості

9.2. Застосування суперконденсаторів

### 9.1. Загальні відомості

Суперконденсатори, ультраконденсатори іоністори, електрохімічні конденсатори – це загальна назва електрохімічних пристроїв швидкого накопичення, зберігання і віддачі енергії, які працюють за принципом заряду / розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). У порівнянні із звичайними конденсаторами, суперконденсатори характеризуються на декілька



порядків вищою енергією та питомою потужністю, яка значно перевищує питому потужність хімічних джерел струму. Це робить їх використання багатограним як для автономного живлення, так і в комбінації з акумуляторами як гібридні

системи. Ця унікальна комбінація високої питомої потужності і питомої енергії, дозволяє суперконденсаторам зайняти функціональне місце між акумуляторами і звичайними конденсаторами.

Суперконденсатори особливо корисні, оскільки їх параметри доповнюють недоліки інших енергетичних джерел таких, як, наприклад, акумуляторів і джерел живлення. Завдяки їх надзвичайно простим і надійним оборотним процесам, суперконденсатори можуть витримувати до  $10^6$  циклів заряду / розряду і можуть як швидко заряджатись, так і розряджатись з густиною енергії до 1 кВт·кг. Ці особливості стимулюють дослідження можливості їх широкого використання в енергетиці, електроніці, побутовій техніці.

Таблиця 1

Порівняння типових особливостей конденсатора і батареї

Особливість	Електролітичний конденсатор	Вуглецевий суперконденсатор	Батарея
Питома енергія (Дж/кг)	< 0,1	1-10	10-100
Питома потужність (Вт/кг)	>> 10000	500-10000	< 1000
Час зарядки	з $10^{-6}$ до $10^{-3}$ с	від с до хв.	0,3-3 год.
Час розвантаження	з $10^{-6}$ до $10^{-3}$ с	від с до хв.	1-5 год.
Ефективність зарядки / розрядки	~ 100	85-98	70-85
Життя циклу (цикли)	нескінченне	> 500000	~ 1000
Детермінанти максимальної напруги ( $U_{max}$ )	Діелектрична товщина і сила	Електрод і вікно стабільності електроліту	Термодинаміка реакцій фази
Детермінанти збереження заряду	Область електроду і діелектрик	Мікроструктура електроду і електроліт	Активна маса і термодинаміка

Дані дослідження діляться на дві основні області, які ґрунтуються, перш за все, на механізмі накопичення енергії, а саме, або за рахунок редокс-реакцій (псевдоємність), або шляхом заряду /розряду ПЕШ.

У псевдоємнісних суперконденсаторах фарадеївський механізм накопичення відповідальний за їх ємність, ємність електростатичного походження відіграє другорядну роль. Швидше за все, дана ємність пов'язана з електрохімічним процесом заряду / розряду, який обмежений лише кількістю активної речовини та площею доступної для реакції поверхні. Найбільш доступними матеріалами для псевдоконденсаторів є оксиди металів (не включаючи оксид рутенію) і полімери такі, як, наприклад, поліаналін, поліпірол або похідні від політіофену. Оскільки збереження заряду в даному випадку ґрунтується на процесі редокс-реакцій, тому псевдоконденсатор певною мірою подібний до акумулятора.

Конденсатори з ідеально поляризованим електродом зберігають енергію в майже такий самий спосіб як і традиційні конденсатори, за допомогою накопичення заряду в двох заряджених шарах. Проте, суперконденсатори можуть реально зберігати значно більшу енергію. Це зумовлено тим, що відстань між зарядженими шарами є дуже малою ( $\sim 7$  нм), оскільки ПЕШ утворюється на межі електрод / електроліт. Крім того, велика кількість заряду може зберігатись завдяки надзвичайно великій питомій поверхні електроду, обумовленої великим числом пор. Механізм накопичення і віддачі енергії є досить властиво швидкий, так як він представляє собою рух іонів назад і вперед до поверхні електроду, тоді як в акумуляторах є різні заряд-розрядні процеси та хімічна зміна фази, що сповільнює процеси накопичення і віддачі енергії.

Дуже важливим у технології виготовлення суперконденсаторів є вибір різних конфігурацій та матеріалів електроду. Версія суперконденсатора з ПЕШ є найпоширенішою формою електрохімічного конденсатора. На сьогоднішній день найбільш розглянутим матеріалом для електродів суперконденсаторів з ПЕШ є

вуглець, а основна увага при його отриманні зосереджена на досягненні високої площі поверхні з низьким опором матриці.

## **9.2. Застосування суперконденсаторів**

Існують дві основні області застосування суперконденсаторів. Малопотужні прилади застосовуються для підтримки пам'яті у різних інтелектуальних пристроях; потужні – для короткочасного живлення навантаження великим струмом (пускові режими двигунів, режими пакетної передачі коротких повідомлень у потужних передатчиках, забезпечення систем аварійного відключення високовольтних ліній електропередач і сіток, перекриття газопроводів, продуктопроводів і т. п.), живлення транспортних систем на обмеженому просторі. Характерним прикладом є внутрішньозаводський транспорт, шахтні локомотиви, підйомно-транспортне обладнання, складські навантажувачі.

### **Живлення мобільної апаратури**

Відмінна особливість живлення мобільної апаратури (сотових телефонів, дуплексних пейджерів і т. п.) – короткочасне споживання великого струму при включенні передатчика, формуванні вібровиклику і т. п., з яким погано справляються акумулятори. Одним із найефективніших способів розв'язку такої задачі є спільне використання акумуляторів і конденсаторів великої ємності, які підключаються паралельно акумулятору в якості буферного накопичувача.

### **Безперебійні джерела живлення**

Суперконденсатори мають і ряд інших застосувань, в тому числі, вони можуть доповнити акумулятори і джерела безперебійного живлення (UPS), в декілька раз зменшивши час короткочасової готовності.

**Системи аварійного відключення високовольтних ліній, газопроводів, продуктопроводів**

На всіх багато чисельних високовольтних лініях електропередач встановлено велику кількість систем аварійного відключення, які, як правило, представляють собою потужні електромеханічні виключачелі, які потребують надійного живлення постійним струмом напругою 220 В зі струмом споживання до декількох сотень ампер протягом не більше декількох секунд. Для цього системи відключення представляють собою батарею акумуляторів вагою до 1 тони, які потребують постійного обслуговування. Із застосуванням суперконденсаторів подібна система буде важити в чотири рази менше і зберігати працездатність майже без обслуговування навіть при від'ємних температурах.

У трубопровідних сітках у системах СПАСЗО у комплексі з автоматами аварійного закриття клапана (ААЗК) в якості джерел енергії застосовують стиснені гази у балонах, гідравлічні накопичувачі чи акумулятори. Очевидно, що найбільш гнучкими за керуванням і універсальністю є акумулятори, недоліки яких, описані раніше, повністю усуваються застосуванням суперконденсаторів.

### **Інтегратори, генератори, регулятори, фільтри інфранизьких частот**

Суперконденсатори можуть використовуватися в інтеграторах з великим часом інтегрування, чому сприяє лінійна залежність суперконденсатор при заряді постійним струмом і відмінне відтворення кривої заряду/розряду, а також фільтри інфранизьких частот.

### **Суперконденсатори у системах запуску двигунів**

Існує постійний інтерес до потужних суперконденсаторів, які можуть віддавати у навантаження струми до тисяч ампер у системах пуску бензинових, дизельних і реактивних двигунів, особливо важкої воєнної техніки, маневрових тепловозів і т. п., де суперконденсатор забезпечує потрібний пік потужності у момент запуску, показуючи дуже малу залежність зниження струму при від'ємних температурах до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

На сьогоднішній день стає зрозуміло, що найближчим майбутнім майже всі автомобілі будуть оснащені системою «стар-стоп», яка заглушить двигун при коротких зупинках і миттєво запустить його при необхідності старту. Під час поїздки по місту через світлофори, за один день таких запусків буде сотні. Звичайний стартер ний акумулятор у таких умовах не прослужить і півроку. Комбінований же з суперконденсатором дозволить продовжити термін безвідказної роботи старт-стопної системи до 5-6 років.

### **Гібридні транспортні системи**

У гібридних автомобілях суперконденсатори дозволяють акумулювати енергію гальмування і віддавати при розгоні протягом 4-10 с.

Добре відомий Хортов ще у 80-х роках підрахував, і потім довів практично, що для руху автомобіля масою в 1 тону зі швидкістю 60 км/год потрібно всього 10-15 кВт. А, для розгону від світлофора на 6-10 с, з використанням накопичувача енергії гальмування, вже 50-60 кВт. При цьому двигун внутрішнього згоряння працює без форсажних режимів, що різко понижує вихлоп токсичних речовин.

Внутрішньозаводський транспорт, транспорт морських і аеропортів, виставкових комплексів, шахтні локомотиви, підйомні механізми з рекуперацією енергії – транспорт інтенсивного руху на обмеженій площі пересування може житися тільки від суперконденсаторів з можливістю підзарядки за декілька хвилин.

Подібна властивість накопичувачів на суперконденсаторах дозволила би реалізувати комбіноване живлення локомотивів з ділянками контактної сітки там, де це допустимо за умовами вибухобезпечності, і ділянками руху на збереженій у суперконденсаторах енергії без контактної сітки. Потужність двигуна електродизеля, наприклад, можна було би зменшити у два рази.

Велика ємність суперконденсатора і невеликі у порівнянні з електролітичними конденсаторами габарити дозволяють використовувати



суперконденсатори у фільтрах джерел живлення разом із традиційними конденсаторами.

### **Альтернативні джерела енергії**

Модне захоплення отриманням енергії від вітру і сонця відкрило особливо широкі можливості застосування суперконденсаторів як ідеального буферного накопичувача енергії цих дуже капризних і несталих джерел з багатократними перепадами енергії.

### **Електрозварювальне обладнання**

Блоки суперконденсаторів як трансформатори струму (заряджати можна порівняно малими струмами, а розряджати – тисячами ампер) ідеально підходять для створення мобільних легких зварювальних установок, наприклад, контактної точкового зварювання і приварювання шпильок. Вага систем порівняльної зварювальної здатності знижується в 2-3 рази. А напруга живлення їх не 220-380 В, а безпечні 36 В. Багаточисленні зварювальні апарати точкового зварювання в автопромисловості зможуть позбутися багатотонних мідних шин, а потужність заводської системи живлення можна зменшити у декілька раз.

### **Аварійні системи для МНС і рятувальників**

Накопичувач на основі суперконденсаторів є, по-суті, гігантською електричною «пружиною», легкою і потужною і, до того ж, легко керуючою, яку можна «стиснути» наперед чи на місці і, яка короткочасно може привести у дію в аварійній ситуації зварювальне обладнання, потужний електроінструмент, оскільки питома потужність накопичувача із суперконденсаторів, принаймні, у десять раз вища, ніж у сучасних акумуляторів.

### **Застосування суперконденсаторів у гірсько-рудних виробництвах**

Локомотиви. Аналіз характеристик застосовуваних локомотивів – гіровозів, електровозів, дизелевозів показує, що на ділянках, де доцільне застосування гіровозів і акумуляторних електровозів, можливе застосування локомотивів з

джерелами енергії у вигляді батареї суперконденсаторів. Подібні рішення вже давно знайшли застосування у мирній практиці забезпечення коротких транспортувань з фіксованим початковим (кінцевим) пунктом зі стаціонарною системою заряду накопичувача енергії.

На відміну від гірвозу, «підзарядка» на кінцевому пункті займе 3-5 хв. Вага накопичувача може бути не більшою 300 кг, і відпаде необхідність у важкій і потребує обслуговування трансмісії, так як електропривід компактніший і допускає гнучке, у тому числі автоматизоване керування, оптимізоване за умовами руху. Крім того, накопичену гірвозом енергію необхідно витратити «сьогодні і зараз», оскільки вона зменшується, витрачаючись на тертя.

Попередні розрахунки для акумуляторів електровоза класу АВ 8Т показують, що всі накопичувачі можуть бути у межах 400 кг, за умови, що підзарядка буде необхідна після 4-5 км пробігу зі сталою потужністю 14 кВт. Підзарядка займе 3-4 хв.

Накопичувач на суперконденсаторах, на відміну від акумуляторів, не потребує обслуговування і немає загрози виділення водню чи інших газів. Число циклів заряду/розряду складе сотні тисяч, а сам процес зарядки дуже простий і не потребує контролю чи обмеження струму заряду і величини його пульсацій. Тобто різко знижуються вимоги до зарядного пристрою, а, отже, підвищується його надійність і знижується ціна. Коефіцієнт корисної дії такого накопичувача більше 98 %.

Діапазон робочих температур  $-40...+50$  °С без помітного погіршення параметрів.

Різде зниження ваги накопичувача приводить до зниження загальної ваги і розмірів локомотива і зменшення його зчіпної маси. Тому стає актуальною концепція мотовагона, в якому мотор і накопичувач займають лише невелику частину вагона, а решту простору використовують для вантажу. Таких мотовагон

у поїзді може бути декілька. В подібній конфігурації зчіпна маса регулюється «автоматично» – для порожнього поїзда це зайві витрати енергії, а навантажений мотовагон сам себе «зчеплює» з рейками.

Для транспортування на відстань більше 4-5 км можна створити комбіновану енергетичну установку з дизельгенератора і накопичувача на суперконденсаторах. Подібні рішення з успіхом застосовуються в європейських країнах і Китаї.

## ТЕМИ РЕФЕРАТІВ

1. Наноструктури і наноприлади на основі кремнію.
2. Класифікація алотропних модифікацій вуглецю.
3. Фулерени, фулерити, ендоедральні сполуки.
4. Класифікація і методи синтезу нанотрубок.
5. Відомості про квантові точки і кластери.
6. Методи інтеркалювання.
7. Біінтеркаляція і коінтеркаляція.
8. Механізми накопичення електричної енергії в конденсаторах із подвійним електричним шаром.
9. Історія розвитку нанотехнологій.
10. Застосування суперконденсаторів.
11. Нанотехнології на перетині сфер життєдіяльності
12. Напрямки розвитку нанотехнологій
13. Флеш-пам'ять
14. Сонячні батареї

## ЛІТЕРАТУРА

1. З. Готра, І. Григорчак, Б. Лукіянець та ін. Субмікронні та нанорозмірні структури електроніки. – Чернівці, 2014. – 839 с.
2. Лозовский В. Н., Константинова Г. С., Лозовский С. В. Нанотехнология в электронике. Введение в специальность.— СПб.: Лань, 2008 .— 328 с.
3. А.П.Шпак, Ю.А.Куницкий, В.Л.Карбовский. Кластерные и наноструктурные материалы. – К.: Академперіодика, 2001.– 588 с.
4. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения наноразмерных частиц. – Поверхность, 1983. №2. – С.150.
5. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы – методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
6. Киреев В. Нанотехнологии: история возникновения и развития // Наноиндустрия. – 2008. – № 2. – С. 2-10.
7. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. Основи матеріалознавства наноелектроніки: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2004. – 108 с.

## ЗМІСТ

Лекція 1. Поняття про нанотехнології .....	3
Лекція 2. Фулерени .....	19
Лекція 3. Фулерити. Ендоедральні структури .....	24
Лекція 4. Вуглецеві нанотрубки .....	29
Лекція 5. Об'ємні наноструктурні матеріали .....	41
Лекція 6. Технологія отримання ізольованих наночасток .....	45
Лекція 7. Основні методи дослідження наноматеріалів .....	59
Лекція 8. Наноелектроніка .....	67
Лекція 9. Суперконденсатори .....	91
Теми рефератів .....	100
Література .....	101

Любов Степанівна Яблонь  
Володимира Михайлівна Бойчук

**Фізичні основи нанотехнологій**  
**Курс лекцій**

Підписано до друку 15.06.2015 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний, друк цифровий.  
Умовн. др. арк. 6,5.  
Тираж 100 пр. Зам. № 154 від 15.06.2015 р.

Віддруковано:  
Приватний підприємець Голіней О.М.,  
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128, тел.: (0342)580432