



Проценко І. Ю., Шумакова Н. І.

Наноматеріали і нанотехнології в електроніці

Підручник

2-ге видання, доповнене

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

Проценко І. Ю., Шумакова Н. І.

НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ В ЕЛЕКТРОНІЦІ

Підручник

2-ге видання, доповнене

Рекомендовано вченою радою Сумського державного університету

Суми
Сумський державний університет
2024

УДК 621.382(075.8)

П 57

Рецензенти:

А. І. Салтикова – кандидатка фізико-математичних наук, доцентка, доцентка кафедри математики, фізики та методики їх навчання Сумського державного педагогічного університету імені А. С. Макаренка;

О. В. Лисенко – доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри прикладної математики та моделювання складних систем Сумського державного університету

*Рекомендовано до видання
вченою радою Сумського державного університету
як підручник
(протокол № 12 від 18 квітня 2024 року)*

Проценко І. Ю.

П 57 Наноматеріали і нанотехнології в електроніці :
підручник / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – 2-ге вид.,
допов. – Суми : Сумський державний університет, 2024. –
169 с.

ISBN 978-966-657-971-6

У підручнику розглянуті питання сучасного наноматеріалознавства і нанотехнологій. У першій частині проаналізовані методи одержання та властивості алмазних, алмазоподібних матеріалів, наноалмазів та споріднених із ними матеріалів. У другій частині розглянуті актуальні питання наноструктурних матеріалів, а саме фулеренів та їх похідних, нанотрубок, фотонних кристалів та інші. У підручнику представлені завдання для семінарських і практичних занять.

Підручник рекомендований для використання в навчальному процесі для здобувачів першого (бакалаврського) та другого (магістерського) рівнів вищої освіти спеціальності 171 «Електроніка» і третього (доктор філософії) спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

УДК 621.382(075.8)

ISBN 978-966-657-971-6

© Сумський державний університет, 2024

ЗМІСТ

	С.
Передмова.....	6
1 Загальна інформація.....	6
2 Історія розвитку нанотехнологій.....	8
ЧАСТИНА 1 АЛМАЗНІ ПЛІВКИ ТА АЛМАЗОПОДІБНІ НАНОМАТЕРІАЛИ.....	11
ВСТУП.....	11
РОЗДІЛ 1 АЛОТРОПНІ ФОРМИ КАРБОНУ ТА МАТЕРІАЛИ НА ЙОГО ОСНОВІ.....	13
1.1 Класифікація алотропів карбону.....	13
1.2 Графіт – один з алотропів карбону.....	15
1.3 Загальна характеристика алмазу.....	18
1.4 Історія розвитку хімічного синтезу алмазу.....	21
1.5 Методи одержання штучних кристалів алмазу.....	25
1.6 Карбін.....	35
1.7 Графен.....	37
РОЗДІЛ 2 АЛМАЗОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБОНУ.....	40
2.1 Принципи і методи формування алмазоподібних плівок.....	40
2.1.1 Термохімічні методи осадження.....	42
2.1.2 Електророзрядні методи.....	47
2.1.3 Комбіновані розряди та методи одержання алмазоподібних плівок в атмосфері.....	49
2.2 Методи одержання ультрадисперсних алмазів.....	50
2.3 Наноалмази. Структура та властивості... 2.4 Методи отримання наноалмазів та перспективи їх застосування.....	54 60

2.5 Наносрібло. Властивості, методи синтезу та застосування.....	66
РОЗДІЛ 3 МАТЕРІАЛИ, СПОРІДНЕНІ З АЛМАЗОПОДІБНИМИ	
3.1 Методи отримання.....	72
3.2 Хімічний склад і кристалічна структура.....	77
3.2.1 Нітрид титану.....	77
3.2.2 Карбід вольфраму.....	80
Семінарські заняття.....	82
ЧАСТИНА 2 НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ...	86
РОЗДІЛ 4 ФУЛЕРЕНИ І МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ.....	
4.1 Загальна інформація та історія відкриття фулеренів.....	86
4.2 Методи одержання фулеренів.....	93
4.3 Природні фулерени.....	100
4.4 Похідні фулеренів.....	101
4.4.1 Фулерити.....	101
4.4.2 Фулериди.....	110
4.4.3 Гіперфулерени.....	111
4.5 Властивості й застосування фулеренів та їх похідних.....	112
РОЗДІЛ 5 НАНОТРУБКИ: ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ.....	
5.1 Загальна характеристика вуглецевих нанотрубок.....	118
5.1.1 Піподи.....	123
5.2 Методи синтезу ВНТ.....	125
5.3 Невуглецеві НТ.....	129
5.4 Властивості НТ.....	131
5.5 Нанопристрої на основі ВНТ.....	133
Семінарські заняття.....	139
РОЗДІЛ 6 ФОТОННІ КРИСТАЛИ, НАНОМЕМБРАНИ, НАНОПЛІВКИ І НАНОДРОТИ.....	
	141

6.1 Уявлення про фотонні кристали, наномембрани і нанодроти.....	141
6.2 Методи одержання 2D-НК та НД.....	144
6.3 Плівки Ленгмюра – Блоджет.....	151
6.4 Застосування фотонних кристалів і нанодротів.....	158
6.5 Огляд методів аналізу наноструктур та наноматеріалів.....	160
Семінарські заняття.....	162
Висновки.....	163
Список використаної і рекомендованої літератури.....	166

ПЕРЕДМОВА

1 Загальна інформація

Термін «нанотехнології» (нано – 10^{-9} м) означає технологію здійснення технічних процесів на молекулярному рівні. Нанотехнологія (НТ) – технологія, об'єкти взаємодії та маніпулювання якої мають геометричні розміри $\sim 1,0$ нм, тобто мова йде про нанооб'єкти (звернемо увагу, що є певна аналогія між мікро- та нанотехнологіями).

Іншими словами, поняття «нанотехнологія» прийнято визначати як вміння цілеспрямовано конструювати, створювати і використовувати матеріали, пристрої і системи, структурні елементи яких мають розмір приблизно 1–100 нм. Оскільки будь-яке науково-технічне досягнення своєю основою має дослідження *нових матеріалів і структур*, то розвиток НТ спирається передусім на дослідження наноматеріалів, їх властивостей, зв'язок між структурою, складом, основними характеристиками і властивостями. Перехід від мікро- до нанотехнологій має не кількісний (мікро \rightarrow нано), а якісний характер (маніпуляція речовиною \rightarrow маніпуляція молекулами). Наноіндустріальна революція вже привела і ще приведе до корінних перетворень світу внаслідок вирішення багатьох глобальних проблем.

На цей час розрізняють три фундаментальні напрями розвитку НТ, тісно пов'язані між собою:

- виготовлення електронних схем (зокрема об'ємних) з активними елементами, розміри яких сумірні з розмірами атомів або молекул;
- розроблення та виготовлення наномашин із розміром порядку молекули;
- створення шляхом маніпулювання атомами й молекулами різних нових матеріалів.

Зазначені фундаментальні напрями містять у собі більш вузькі напрями:

- тунельну мікроскопію (АСМ, СТМ, МСМ), що маніпулює над атомами і молекулами;
- наноелектроніку, що вирішує проблеми конструювання нанометрової елементної бази для ЕОМ, польових транзисторів, мініатюрних датчиків;
- нанооптику, що створює наноласери;
- наномедицину, що вирішує проблеми доставки доз ліків у певні місця організму, проектування наноінструментів.;
- комп'ютерне моделювання міжатомної взаємодії;
- наноматеріалознавство, що вирішує проблеми створення нових матеріалів (фулерити, фулериди, інші надтверді речовини) і структур (нанодропи, наногетероструктури, наноплівкові композиції, мембрани).

Необхідно підкреслити, що специфічною рисою нанотехнологій є їх міждисциплінарний (міжгалузевий), комплексний характер, тобто можливість використання певного винаходу в багатьох різних сферах, наприклад: електроніці, фізиці, хімії, біології, медицині, екології тощо. Нанотехнології – це єдиний надгалузевий фундамент розвитку всіх галузей сучасної науковмісної економіки світового суспільства і найбільш фінансовий науковий напрямок.

У США, Європі, Японії в науці настав момент великих нанотехнологічних відкриттів, що будуть стосуватися всіх сфер людської діяльності. Виникне необхідність перегляду взаємовідношень людини і світу і з матеріально-технічної, і з філософсько-соціального погляду. Тому виникла гостра потреба в корекції системи освіти. Необхідна підготовка науково-технічного персоналу і науковців, освітній рівень яких у галузі нанотехнологій буде безпосередньо впливати на місце держави у світовій економіці, а отже, й на добробут суспільства. Найбільше уваги цьому питанню приділяють у США, наприклад, у матеріалах їх національної нанотехнологічної ініціативи подано таке означення: нанотехнологія – це науково-

дослідні та технологічні розробки на атомарному, молекулярному або макромолекулярних рівнях із субстанонанометровою шкалою за однією або більше координатами для забезпечення фундаментального розуміння явищ і властивостей матеріалів за таких розмірів і для виготовлення та використання таких структур, приладів і систем, які мають нові властивості і функції внаслідок їхніх малих розмірів. Університети та інститути по всій країні створюють спеціальні освітні програми для студентів, семінари – для викладацького складу. Існують курси лекцій для школярів («НТ дітям»). Реалізуються масштабні програми підготовки відповідних фахівців. Подібні освітні програми реалізуються і в Європі, так Рамкова програма Європейського Союзу визначає: нанотехнології як одержання нових знань про феномени, властивості яких залежать від інтерфейсу і розміру; управління властивостями матеріалів на нанорівні для отримання нових можливостей їхнього практичного застосування; інтеграція нанотехнологій на нанорівні; здатність до самостійного збирання; ефект щодо безпеки людини, охорони здоров'я та охорони довкілля.

2 Історія розвитку нанотехнологій

Батьком нанотехнології можна вважати грецького філософа Демокрита. Близько 400 р. до н. е. він уперше для опису найменшої частинки речовини почав використовувати слово «атом», що в перекладі з грецької означає «неподільний». У наш час постійний пошук знань досягнув неймовірного успіху, що пояснюється і відкриттями в новій фантастичній галузі знань – нанотехнології. Завдяки нанотехнології з'явилися нові матеріали з незвичайними властивостями, а також нові широкі межі їх використання внаслідок наукових досліджень і розробок на наномасштабному рівні.

Перелічимо основні події, що були попередниками НТ (табл. 1).

Таблиця 1 – Історія розвитку нанотехнології

Дата	Подія в історії науки
1	2
1905 р.	Німецький фізик Альберт Айнштайн опублікував працю, в якій доводив, що величина молекули цукру становить приблизно 1 нанометр
1931 р.	Німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний мікроскоп, що вперше дозволив досліджувати наноб'єкти
1959 р.	Американський фізик Річард Фейнман уперше опублікував працю, в якій оцінив перспективи мініатюризації
1968 р.	Альфред Чо і Джон Артур, співробітники американської компанії Bell, розробили теоретичні основи нанотехнології
1974 р.	Японський фізик Норіо Танігучі ввів у науковий обіг термін «нанотехнології» (від грецького слова «нанос»), яким запропонував називати механізми, розміром менші за один мікрон
1981 р.	Швейцарські фізики Герд Бінніг і Генріх Рорер створили атомно-силовий мікроскоп
1985 р.	Американські фізики Роберт Керл, Гарольд Крото і Річард Смоллі запропонували технологію, що дозволяє точно вимірювати предмети, діаметром один нанометр
1986 р.	Американський футуролог Ерк Дрекслер опублікував книгу, в якій передбачав, що нанотехнологія незабаром почне активно розвиватися
1989 р.	Дональд Ейглер, співробітник компанії ІВМ, виклав назву своєї фірми атомами ксенону
1998 р.	Голландський фізик Сез Деккер створив транзистор на основі нанотехнологій

Продовження таблиці 1

1	2
1999 р.	Американські фізики Джеймс Тур і Марко Рід установили, що окрема молекула здатна поводитися так як і молекулярні ланцюжки
2004 р.	Андрій Гейм та Костянтин Новосьолов відкрили у 2004 році графен, а у 2010 році ці вчені отримали Нобелівську премію з фізики

В Україні низка вчених також проводили і проводять досить масштабні дослідження в галузі НТ. Це насамперед ІІМ НАНУ (м. Київ), сфера наукових інтересів яких стосується галузі фотонних кристалів, нанотрубок та наномембран; ІНПП НАНУ (м. Київ), проводять дослідження в галузі нових нетрадиційних матеріалів для опто- і мікроелектроніки; ФТІНТ НАНУ (м. Харків), в цьому інституті досліджуються структура і фізичні властивості фулеритів; НТУ «ХП» (м. Харків), наукові дослідження присвячені структурі та фізичним властивостям плівкових фулеритів; велика група дослідників властивостей фулеритів з Інституту надтвердих матеріалів НАНУ; ПУДПУ ім. Ушинського (м. Одеса), вивчають основні закономірності формування та керування системою нанометрових атомарних кластерів як основної складової наноприладів.

Підручник «Наноматеріали і нанотехнології в електроніці» складається з двох частин: «Алмазні плівки і алмазоподібні наноматеріали» та «Наноструктурні матеріали».

Наноелектроніка – сфера електроніки, пов’язана з розробленням архітектур і технологій виробництва функціональних пристроїв електроніки з топологічними розмірами, що не перевищують 100 нм (зокрема, інтегральних схем), і приладів на основі таких пристроїв, а також із вивченням фізичних основ функціонування зазначених пристроїв і приладів.

ЧАСТИНА 1 АЛМАЗНІ ПЛІВКИ ТА АЛМАЗОПОДІБНІ НАНОМАТЕРІАЛИ

ВСТУП

Сукупність фізико-хімічних та електрофізичних властивостей дозволяє зайняти алмазу провідне місце серед напівпровідників, хоча на сьогодні технологія одержання моно- і полікристалів алмазу ще далека від досконалості.

Унікальні фізико-хімічні властивості алмазу стимулюють дослідників до вдосконалення відомих і пошуку нових методів одержання матеріалів, подібних за властивостями до природного алмазу, для створення елементів електроніки з граничними робочими параметрами. Особливу увагу привертають алмазоподібні плівки (АПП), що мають дуже високу твердість (до 100 ГПа), низьке зношення, малий коефіцієнт тертя, високі питомий опір, коефіцієнт теплопровідності, хімічну інертність і корозійну стійкість, велику прозорість в ІЧ-діапазоні та ін.

Уперше АПП були одержані С. Айзенбергом та ін. (США) під час осадження вуглецю з пучка іонів. Плівки склалися з атомів С з алмазною гібридизацією валентних електронів (sp^3 -гібридизація), але розміри областей кристалографічного упорядкування мали величину порядку 10 нм (тому вони одержали назву а-С-плівок, де а – аморфна фаза).

АПП, які одержують методами хімічного осадження з газоподібних вуглеводнів, активованих різними видами плазми (радіочастотна, мікрохвильова), містять значну кількість водню і складаються з декількох фаз (дрібнодисперсної алмазної, графітної, полімерної), але за низкою властивостей близькі до алмазу (їх називають алмазоподібними гідрогенізованими плівками (АППГ) і позначають а-С:Н).

У загальному випадку в АППП може реалізуватися в різному співвідношенні: sp^3 -, sp^2 - та sp -гібридизація, що відповідає алмазному, графітовому або карбіновому зв'язку. Необхідно відзначити, що відношення Н/С не може бути критерієм віднесення плівок до типу АПП чи АППП, оскільки поряд із величиною Н/С необхідно враховувати співвідношення типу зв'язків $sp^3: sp^2: sp$. Якщо sp^3 -гібридизація дає малий внесок, то одержані плівки можуть бути графітними або карбіновими.

Велика зацікавленість проявляється також до гранульованих АПП, що складаються з окремих мікрокристалів (повна аналогія між суцільними і острівцевими металевими плівками зі своїми методами одержання та комплексом властивостей). Ультрадисперсні алмази (УДА) – це композиційні матеріали нового покоління з особливими трибологічними та оптичними властивостями, матеріали для монохроматорів рентгенівських променів та ін. Однією з проблем є питання управління функцією розподілу УДА за розмірами.

Термодинамічні характеристики нанорозмірних частинок, їх магнітні й електричні властивості значно відрізняються від властивостей частинок мікронного розміру. Наприклад, температура плавлення зменшується на 40 К (Pb) або 400 К (Cu, Ag), зменшується також температура Дебая, змінюються теплоємність, параметри і навіть тип кристалічної ґратки. Температура спікання нанопорошків зменшується на 400–600 К, значно збільшується пластичність нанокристалічних керамік.

Поряд із монокристалічними алмазними плівками (АП), отриманими за низького тиску з газової фази, становлять інтерес для електроніки полікристалічні алмазні плівки (ПАП).

Тонкі шари алмазних і алмазоподібних речовин на різних підкладках зазвичай використовують у мікроелектроніці як напівпровідники (н/п) та ізолятори завдяки їх специфічним електричним, хімічним та фізичним властивостям.

РОЗДІЛ 1

АЛОТРОПНІ ФОРМИ КАРБОНУ ТА МАТЕРІАЛИ НА ЙОГО ОСНОВІ

1.1 Класифікація алотропів карбону

Карбон – це хімічний елемент IV групи періодичної системи (2-й період), порядковий номер 6. Елемент карбон ${}_{12}^{6}\text{C}$ має на останній оболонці 4 електрони (електронна формула $1s^2 2s^2 2p^2$). Для карбону можлива sp^3 -, sp^2 - і sp -гібридизація, і внаслідок цього він утворює різні алотропні модифікації, що відрізняються будовою кристалічних ґраток і гібридизацією атомів.

Явище існування хімічного елемента у вигляді двох або декількох простих речовин, різних за властивостями й будовою, називається алотропією, а самі прості речовини – алотропними формами (модифікаціями). Елемент карбон (загальна хімічна назва вуглець) утворює декілька простих речовин, або алотропних видозмін, що обумовлюються різною кількістю атомів у молекулі або різною кристалічною будовою твердих тіл. Модифікації елемента карбону подано нижче, але точну їх кількість назвати неможливо внаслідок різноманітності форм зв'язування атомів карбону між собою. У незбудженому стані розподіл електронів у атома карбону має такий характер: $1s^2 2s^2 2p^2$. У валентному (збудженому) стані – $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$ – містить чотири неспарених електрони і не має ні вільних орбіталей, ні неподільних пар електронів. Залежно від числа σ -зв'язків координаційне число атома карбону може дорівнювати чотирьом (sp^2 -гібридизація) і двом (sp -гібридизація). Тип гібридизації карбону визначає структурну форму відповідного алотропу, що ілюструє таблиця 1.1.

Таблиця 1.1 – Алотропні форми карбону

Карбон			
sp^3	sp^2	sp	
Алмаз	Графіт	Карбін	Фулерени
Кубічний, гекса- гональний (лонсдейліт)	Гексаго- нальний, ромбо- едричний	α -карбін β -карбін	C_{60} , C_{70} , C_{120} і т. д.
sp^3, sp^2, sp		$sp^n (1 < n < 3)$	
Змішані форми карбону		Проміжні форми карбону	
Аморфний вуглець, скловуглець, сажа, алмазоподіб- ний вуглець	$1 < n < 2$ Цикло [N]- вуглеці, $N = 18, 24,$ $30, \dots$	$2 < n < 3$ Фулерени C_x , $x = 60, 70, 84,$ \dots Вуглецеві цибулини, вуглецеві нанотрубки	
	Якщо $N \Rightarrow \infty,$ $n \Rightarrow 1$	Якщо $x \Rightarrow \infty,$ $n \Rightarrow 2$	

Така електронна будова атома карбону і положення його на шкалі електронегативності (середина) зумовлюють унікальні властивості цього елемента. Саме цим зумовлено існування декількох алотропних форм карбону та численної кількості різноманітних органічних сполук. Майже всі модифікації карбону мають неметалевий характер.

У природі існує два стабільних нукліди (ізотопи): ^{12}C (98,89 %) і ^{13}C (1,11 %). Під впливом космічних променів у земній атмосфері утворюється деяка кількість β -радіоактивного нукліда (ізотопу) ^{14}C . За вмістом ^{14}C у рослинних рештках роблять висновок про їх вік.

1.2 Графіт – один з алотропів карбону

Графіт – темно-сіра непрозора речовина, алотропна форма *вуглецю*. На відміну від *алмазу* графіт добре проводить *електричний струм* і *тепло* та дуже м'який. Як і в алмазі, у графіті кожен атом вуглецю утворює один з одним чотири зв'язки. Однак ці зв'язки не рівнозначні. Три з них є σ -зв'язками, утвореними в результаті перекривання sp^2 -орбіталей атомів вуглецю. Усі вони розміщуються в одній площині під кутом 120° , утворюючи безперервну плоску сітку, що складається з правильних шестикутників, у кутах яких знаходяться атоми вуглецю. Четвертий π -зв'язок утворюється за рахунок перекривання пелюстків p -орбіталей вище й нижче від площини, в якій розміщені атоми вуглецю. π -зв'язок утворює суцільну електронну хмару по всьому шару атомів вуглецю, як і у разі металевого зв'язку. Вуглецеві шари графіту пов'язані дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Ці особливості будови графіту й обумовлюють такі його властивості, як електропровідність, шаруватість тощо. Особливості кристалічної структури графіту та незначна величина сил зчеплення між його шарами зумовлюють ковзання шарів один відносно одного навіть за малих значень напружень

зсуву в напрямку ковзання. Зовнішній вигляд зразка графіту подано на рисунку 1.1.

Зміщення шарів у ромбоєдричній формі може досягати у природних графітах 30 %, у штучних – воно практично не спостерігається. Відстань між будь-якими сусідніми атомами вуглецю в площині шару дорівнює 0,1415 нм, між сусідніми шарами – 0,3354 нм. На рисунку 1.2 подано кристалічну ґратку графіту.



Рисунок 1.1 – Зовнішній вигляд зразка графіту

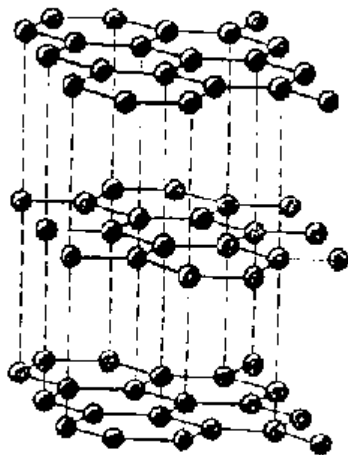


Рисунок 1.2 –
Кристалічна ґратка
графіту

Така будова приводить до анізотропії фізичних властивостей графіту в напрямках паралельному і перпендикулярному до зламу.

Електропровідність алотропних модифікацій вуглецю дуже відрізняється за абсолютною величиною. Алмаз є діелектриком, причому його електроопір однаковий в усіх напрямках кристала. Це пов'язано з тим, що всі валентні електрони входять до чотирьох рівноцінних σ -зв'язків, а вільні π -електрони, що утворюють хмарку, відсутні.

На відміну від алмазу в монокристалі графіту є σ -зв'язки та π -електронні хмарки, що утворюють електронні шари, паралельні моношарам вуглецевих атомів, і зумовлюють електропровідність металевого типу в напрямку, паралельному шарам.

У напрямку, перпендикулярному до шарів, графіт поводить ся як напівпровідник, провідність якого визначається позитивно зарядженими дірками. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку приблизно на два-три порядки перевищує провідність у напрямку, перпендикулярному до нього.

Теплове розширення графіту анізотропне, як і багато його інших фізичних властивостей. Анізотропія характеризується відношенням коефіцієнтів розширення зразка у паралельному й перпендикулярному напрямках зламу. Це відношення для різних графітів перебуває в межах від 1 до 30.

Розрізняють:

- графіт аморфний (скупчення графіту, що складаються з рентгеноаморфних агрегатів); розмір зерен в аморфному графіті менше ніж 0,001 мм;
- графіт лускатий; лускаті графіти за діаметром кристалів поділяють на великолускаті (0,1–1,0 мм) та дрібнолускаті (0,001–0,1 мм);

- графіт зернистий; у зернистого графіту розмір кристалів такий, як у дрібнолускатого, однак вони не орієнтовані;
- графіт кристалічний (агрегати графіту, що складаються з кристалічних індивідів);
- графіт пластинчастий (агрегати графіту, що складаються з великолускатих індивідів);
- графіт штучний (графіт, одержаний при нагріванні вугілля (антрациту) до $2\,200\text{--}25\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в електричній печі).

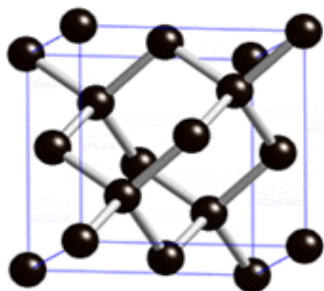
Визначені природні різновиди графіту не бувають бездоганно чистими. Вони містять домішки мінералів-супутників.

1.3 Загальна характеристика алмазу

Одержання нових функціональних матеріалів із покращеними властивостями забезпечує швидкий розвиток сучасної науки і техніки. Таким представником перспективних матеріалів є алмаз, що має цілий набір неперевершених механічних, оптичних, теплофізичних, електричних, хімічних і трибологічних властивостей. Природний алмаз, який добувають у різних державах світу, використовують переважно для виготовлення ювелірних виробів, а наявність дефектів у природних алмазах обмежує їх сфери застосування.

Алмаз – безбарвний прозорий мінерал класу самородних неметалів, тверда кристалічна кубічна алотропна видозміна карбону. Основні відмінні риси алмазу – найвища серед мінералів твердість, найбільш висока теплопровідність серед усіх твердих тіл $900\text{--}2\,300\text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, великі показник заломлення і дисперсія. Атоми карбону в структурі алмазу зв'язані міцним ковалентним зв'язком із чотирма сусідніми атомами, розміщеними у вершинах тетраедра (рис. 1.3 а), з малою міжатомною відстанню ($0,154\text{ нм}$), що обумовлює

специфічну його властивість – унікальну твердість (10 за шкалою Мооса). Зовнішній вигляд нешліфованих алмазів показано на рисунку 1.3 б. Більшість кристалів вибірково поглинає електромагнітне випромінювання в ІЧ-області ($\lambda = 8\text{--}10$ мкм) та УФ-області ($\lambda = 0,3$ мкм). Вони називаються алмазом першого типу. Кристали алмазу другого типу прозорі при $\lambda = 0,22\text{--}1\,000$ мкм. Різниця спектроскопічних властивостей обумовлена ймовірно наявністю домішок.



а



б

Рисунок 1.3 – Структура алмазу (а) і зовнішній вигляд нешліфованих алмазів (б)

Алмаз є діелектриком. В алмазу дуже низький коефіцієнт тертя по металу на повітрі – лише 0,1, це пов'язано з утворенням на поверхні кристала тонких плівок адсорбованого газу, що відіграють роль своєрідного мастила. Коли такі плівки не утворюються, коефіцієнт тертя зростає і досягає 0,5–0,55. Висока твердість обумовлює виняткову зносостійкість алмазу на стирання. Для алмазу також характерні найвищий (порівняно з іншими відомими матеріалами) модуль пружності та найнижчий коефіцієнт стиснення. Енергія кристала становить 10^5 Дж/г-ат, енергія

зв'язку – 700 Дж/г-ат – менше ніж 1% від енергії кристала. Температура плавлення алмазу становить 3 700–4 000 С. На повітрі алмаз згорає за 850–1 000 °С, а в струмені чистого кисню горить слабо-блакитним полум'ям за 720–800 °С, повністю перетворюючись у кінцевому підсумку на вуглекислий газ. Під час нагрівання до 2 000 °С без доступу повітря алмаз переходить у графіт за 15–30 хвилин. Середній показник заломлення безбарвних кристалів алмазу в жовтому кольорі дорівнює приблизно 2,417, а для різних кольорів спектра він варіюється від 2,402 (для червоного) до 2,465 (для фіолетового). Здатність кристалів розкладати біле світло на окремі складові називається дисперсією. Для алмазу дисперсія дорівнює 0,063. Одним із важливих властивостей алмазів є люмінесценція. Під дією сонячного світла та особливо катодних, ультрафіолетових і рентгенівських променів алмази починають світитися різними кольорами. Під дією катодного і рентгенівського випромінювання світяться всі різновиди алмазів, а під дією ультрафіолетового – лише деякі (на рис. 1.4 показана люмінесценція алмазів).



Рисунок 1.4 – Люмінесценція алмазів

Рентгенолюмінесценцію широко використовують на практиці для вилучення алмазів із породи. Великий показник заломлення разом із високою прозорістю й достатньою дисперсією показника заломлення (гра кольору) робить алмаз одним із найдорожчих дорогоцінних каменів (поряд із смарагдом і рубіном, які «змагаються» з алмазом за ціною). Алмаз у природному вигляді не

вважається красивим. Красу додає алмазу огранювання, що створює умови для багаторазових внутрішніх віддзеркалень. Огранований алмаз називають діамантом.

1.4 Історія розвитку хімічного синтезу алмазу

У 1694 році італійські вчені Дж. Аверані і К.-А. Тарджоні під час спроби сплавити кілька дрібних алмазів в один великий виявили, що за сильного нагрівання алмаз згорає, як вугілля. У 1772 році Антуан Лавуазьє установив, що під час згоряння алмазу утворюється діоксид вуглецю. У 1814 році Гемфрі Деві та Майкл Фарадей остаточно довели, що алмаз є хімічним «родичем» вугілля і графіту.

Відкриття наштовхнуло вчених на думку про можливість штучного створення алмазу. Перша спроба синтезу алмазу була зроблена в 1823 році засновником Харківського університету Василем Каразіним, який під час сухого перегорання деревини за сильного нагрівання отримав тверді кристали невідомої речовини. У 1893 році професор К. Д. Хрущов під час швидкого охолодження розплавленого срібла, насиченого вуглецем, також отримав кристали, які дряпали скло і корунд. Його досвід був успішно повторений Анрі, що замінив срібло на залізо та одержав муасаніт. Пізніше було встановлено, що в цих дослідах синтезувався не алмаз, а карбід кремнію (муасаніт), який має дуже близькі до алмазу властивості.

У 1879 році шотландський хімік Джеймс Хенней виявив, що під час взаємодії лужних металів з органічними сполуками відбувається виділення вуглецю у вигляді лусочок графіту, і припустив, що під час проведення подібних реакцій в умовах високого тиску вуглець може кристалізуватися у формі алмазу. Після ряду експериментів, у яких суміш парафіну, кістяного масла і літію тривалий час витримували в запаяній нагрітій до червоного розжарювання сталевій трубі, йому вдалося отримати

декілька кристалів, які після незалежного дослідження були визнані алмазами. У науковому світі його відкриття не було визнане, оскільки вважали, що алмаз не може утворюватися за таких низьких тисків і температур. Повторне дослідження зразків Хеннея, проведене в 1943 році із застосуванням рентгенівського аналізу, підтвердило, що отримані кристали є алмазами, однак професор К. Лонсдейл, яка проводила аналіз, знову заявила, що експерименти Хеннея є містифікацією.

У лютому 1953 року групі фізиків шведської енергетичної компанії ASEA під час проведення чергового дослідіу із синтезу алмазу із графіту за тиску $8 \cdot 10^8$ МПа і температури $2\,500$ °С із витримкою 2 хвилини вдалося отримати перші у світі штучні алмази.

У грудні 1954 році вчені фірми «Дженерал Електрик К» створили штучні алмази розміром близько 0,8 мм. Згодом вони розробили міру типу «БЕЛТА».

Після цього синтез алмазів був організований у низці країн – Бельгії, Англії, Японії та ін. У 1961 році в Інституті надтвердих матеріалів (м. Київ) була відпрацьована промислова технологія синтезу алмазів. Процес здійснювався за температури $1\,800$ – $2\,500$ °С і тиску більше ніж $5 \cdot 10^2$ МПа за наявності каталізаторів – хрому, нікелю, заліза, марганцю, платини, кобальту чи інших металів. Згодом було встановлено, що алмази утворюються під час кристалізації вуглецю в розплаві металу-каталізатора.

Синтез алмазу проводили в камері типу «сочевиця» об'ємом кілька кубічних сантиметрів. Нагрівання здійснювали індукційним методом або прямим пропусканням електричного струму. За зближення пуансонів реакційна суміш графіту з нікелем (а також із шаруватим пірофілітом) стискається, водночас у камері розвивається тиск вище від $5 \cdot 10^2$ МПа. У результаті відбувається перекристалізація гексагональної кристалічної ґратки графіту в кубічну структуру алмазу. Розмір кристалів алмазу залежить від часу синтезу, оскільки з часом реакції

3 хв утворюються кристали масою близько 10 мг, а 30 хв – 70 мг. Найбільш міцні кристали розміром до 0,5–0,8 мм, більші – мають невисокі фізико-механічні властивості. Крім описаного методу, розроблено ще низку способів вирощування алмазів.

У 1963 році В. Ж. Еверсол (США) запатентував спосіб вирощування алмазів із газової фази (з метану, ацетилену або інших вуглеводнів) за тиску нижче від 10^3 МПа. Суть методу створення перенасиченої вуглецем газової фази, що утворюється, водночас надмірна поверхнева енергія на межі графіт – повітря сприяє формуванню зародків алмазів. За тиску нижче від атмосферного їм вдалося отримати «на приманку» з алмазу ниткоподібні кристали синтетичного алмазу з газової фази. Швидкість росту кристалів дуже низька – близько 0,1 мкм/рік.

У 1961 році в США фірмою «Елайд Хемікал і Дю Пон» був запропонований вибуховий метод отримання синтетичних алмазів. За спрямованого вибуху відбувається миттєве підвищення тиску до $200 \cdot 10^2$ МПа і температури до 2 000 °С, водночас у графіті утворюються дрібні (до 10–30 мкм) синтетичні алмази. В академічному Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України (м. Київ) була відпрацьована подібна технологія отримання штучних алмазів, що одержали назву АВ.

У США фірмою «Дженерал Електрик К⁰» в 1970 році був розроблений метод отримання великих синтетичних кристалів алмазів ювелірної якості «на приманку» у вигляді пластин. Однак вартість вирощування таких алмазів набагато вище, ніж видобуток природних. Основні центри виробництва синтетичних алмазів – США («Дженерал Електрик К⁰»), ПАР («Де Бірс»), Англія, Японія (на рис. 1.5 зображений штучний алмаз).

У світі випускаються синтетичні алмази таких видів: АСО – алмази звичайної міцності; АСР – алмази підвищеної міцності; АСВ – алмази високої міцності; АСК і АСС –

алмази монокристалічні. Розмір алмазів АСО, АСР і АСВ становить 0,04–0,63 мм. Монокристалічні синтетичні алмази АСК і АСС мають розмір зерен до 1 мм.



Рисунок 1.5 – Штучний алмаз

Експлуатаційні властивості шліфувальних порошків із синтетичних алмазів залежать від форми зерен, характеру їх поверхні та механічної міцності. Найбільш розвинена поверхня характерна для алмазів АСО, а найменш розвинена – для алмазів АСС. Механічна міцність алмазів АСС наближається до міцності природних алмазів.

Синтетичні алмази широко використовують для виробництва алмазно-абразивного інструменту: брусків, кіл шліфувальних і відрізних, паст для шліфування, склорізів, різців, бурових коронок, доліт і т. ін. На цей час більше ніж 80 % потреби в технічних алмазах покривається за рахунок синтетичних. Близько 200 років намагаються створити синтетичні алмази. Десятки лабораторій у різних країнах продовжують пошуки більш раціональної та ефективної методики вирощування алмазів як для технічних потреб, так і для ювелірних цілей.

Невирішених проблем у цій галузі дуже багато, проте кожен день наближає нас до мети. Природні дорогоцінні камені в десятки, а іноді й у сотні разів коштують дорожче від своїх синтетичних аналогів,

незважаючи на те, що синтетичні камені за якістю й кольором часто значно перевищують природні.

1.5 Методи одержання штучних кристалів алмазу

Історія розвитку методів одержання штучного алмазу описана в попередньому підрозділі, але необхідно зазначити, що хоча алмаз та графіт давно відомі як алотропні форми карбону, але виникало питання про здійснення прямого переходу графіту в алмаз. Оскільки кристалічні ґратки цих алотропів карбону різні, то здавалося б, що необхідно просто здійснити поліморфний перехід однієї кристалічної ґратки в іншу (рис. 1.6).

Дійсно, історія синтезу почалася з моменту, коли на основі термодинамічних розрахунків була побудована О. І. Лейпуським (1939 р.) та Мак-Квіном і Банді (1984) діаграма стану вуглецю. Із часом вид діаграми вуглецю постійно уточнювався, але на діаграмі, поданій на рисунку 1.7, не відображені інші форми вуглецю, такі як лонсдейліт, карбін, фулерен та ін. За своєю суттю це діаграма стану системи «графіт – алмаз». І після цього були одержані перші кристали методом високих тисків і температур (4 000 К і 8 Гпа). Трьома роками пізніше під час нагрівання до $\sim 1\,200$ К в атмосфері вуглеводню за зниженого тиску було реалізоване хімічне осадження з газової фази. Цей метод дозволяє вирощувати зразки алмазу значних розмірів (більше ніж 12 мм).

Прийнято вважати, що перетворення графіту на алмаз – це поліморфний перехід, оскільки одна кристалічна ґратка атомів карбону перетворюється на іншу. Але поліморфний перехід являє собою перехід від однієї кристалічної ґратки до іншої однієї й тієї самої хімічної сполуки. Перетворення графіту на алмаз – це хімічний процес, що відбувається зі зміною валентного стану карбону, природи хімічного зв'язку (розриваються ковалентні π -зв'язки карбону в графіті та утворюються нові

σ -зв'язки С-С в алмазі) та структури вуглецевого скелету . З іншого боку, алмаз та лонсдейліт є однією хімічною сполукою карбону у формі двох різних сполук (поліморфів). Тому їх перетворення можна трактувати як фазовий перехід однієї кристалічної ґратки в іншу без зміни валентного стану карбону і природи С-С зв'язків, тобто як суто фізичний процес.

Розглядаючи питання синтезу алмазу, неможливо не наголосити на тому факті, що, хоча графіт та алмаз утворені атомами одного елементу – карбону, це різні хімічні речовини. Тому отримати алмаз, як і будь-яку іншу хімічну сполуку, можна по-різному з найрізноманітніших вихідних сполук (а не лише з графіту).

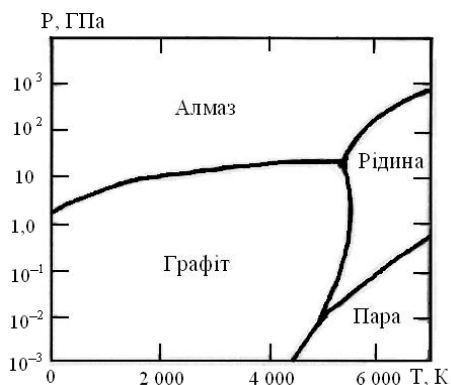


Рисунок 1.6 – Діаграма стану карбону

Розглянемо більш детально методи синтезу алмазу. На сьогодні відомо шість таких методів: хімічне осадження з газової фази (cvd – chemical vapour deposition); метод високого тиску і високих температур (НРНТ – high pressure high temperature); детонаційний синтез; гідротермальний синтез; ультразвуковий синтез і фізичне осадження з газової фази (PVD – physical vapor deposition). На цей час перші два методи дозволяють отримувати кристали розміром більше ніж 1 мм, інші три – порошки розміром декілька мкм, а

останній дозволяє отримувати плівки, але не дуже високої якості. Необхідно підкреслити, що хімічним осадженням можна отримати, навіть великою кількістю, лише полікристалічні плівки. Установили такий розподіл між методами одержання штучних алмазів: детонаційним, гідротермальним і ультразвуковим методом отримують порошки, що застосовують як затравку в інших методах (високий тиск, хімічне і фізичне осадження) або для самостійного використання; для хімічного осадження монокристалічних плівок використовують і монокристалічні підкладки, які вирощують методом високого тиску.

Типовим вихідним середовищем для хімічного синтезу алмазу є плазма метану з воднем, що нагріває підкладку до 600–1 200 °С і є джерелом частинок для осадження алмазної плівки. До температури 1 500 К алмаз є стабільною фазою вуглецю за тиску вище від 1,4 ГПа, тому під час перекристалізації алмазу за більш низьких тисків утворюється термодинамічно стійкий графіт.

Тривимірні структури можна формувати за використання лазерного чи йонного опромінення, травлення каталітично активними металами, реактивним травленням за допомогою масок. Є перспективним метод одержання алмазних структур із готових форм – метод репліки. Розглянемо детально деякі сучасні та найпоширеніші методи синтезу алмазів.

Першим способом отримання штучних алмазів є метод, наближений до природного виникнення алмазів, це поєднання дуже високого тиску й високої температури. Нижче наведена одна з лабораторних установок з отримання кристалів алмазу з максимально наближеною до передбачуваної природної схеми виникнення алмазів у товщі земної кори.

Лабораторна установка з отримання штучних алмазів являє собою прес високого тиску (рис. 1.7). У корпус преса вставляється робочий циліндр. У цьому

циліндрі передбачені отвори для циркуляції холодоагенту і подавання води під тиском. У цей корпус вставляється камера, виготовлена з карбіду танталу, в якій розміщують заготовку графіт, що перетворюється на алмаз. Передбачене також підведення мідних шин для подання електричного струму до робочої камери. Технологія отримання алмазу відбувається кількома етапами.

Спочатку, після установалення циліндра в прес високого тиску, подається вода й відбувається процес попереднього стиснення графіту тиском води, приблизно до 2–3 тисяч атмосфер. Другим етапом подається холодоагент і заморожується вода до температури -12°C . Водночас відбувається додаткове стиснення графіту до 20 тисяч атмосфер за рахунок розширення льоду. На наступному етапі подається потужний імпульс електричного струму тривалістю 0,3 секунди і на завершальному етапі розморожують лід і виймають алмази.

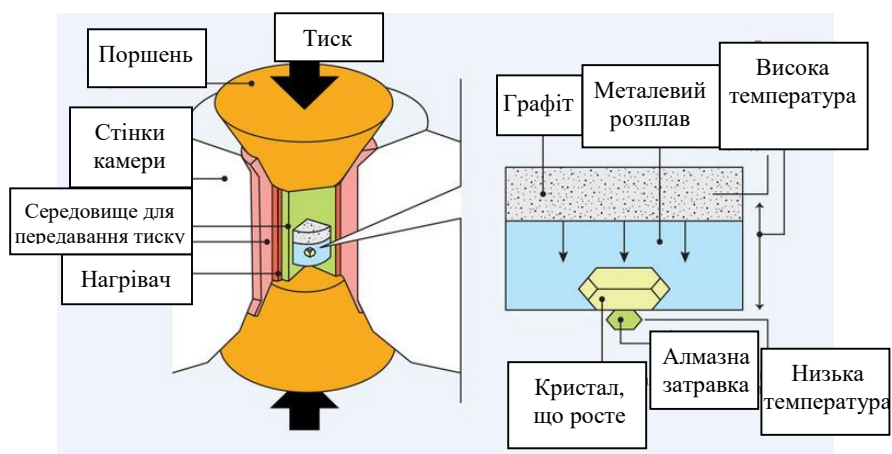


Рисунок 1.7 – Установа для отримання штучних кристалів алмазу

Отримані подібним чином алмази переважно брудного кольору, мають пористу структуру, форма

кристалів тетраедрична. Здебільшого вони міцніші і за природні алмази, їх використовують із технічною метою.

Другим способом, можливо, технологічно простим, але складним за апаратурним оформленням, є спосіб нарощування кристалів алмазу в середовищі метану (СН₄). За цього методу кристал алмазу нагрівають до температури 1 100–1 250 °С і обдувають метаном. Тиск у робочій камері може бути невеликим, порядку 0,1 технічної атмосфери. Це тиск переважно служить для недопущення проникнення в камеру атмосферного кисню. Необхідно пам'ятати, що, починаючи з 1 200 °С, алмаз переходить у стан графіту (без доступу кисню).

Процес нарощування кристала алмазу відбувається на розпеченій поверхні алмазу додаванням атомів вуглецю до кристалічної ґратки затравного кристала алмазу. Кількість виділеного вуглецю (алмазу) 0,2 % від поверхні затравного кристала за одну годину.

Форма кристалів, одержаних подібним способом, кубічна на відміну від природної тетраедричної, колір чорний, міцність порівнянна з природними алмазами.

Третім способом отримання алмазів є метод вибуху.

За цього способу отримують дуже дрібний алмазний пил для виробництва заточувальних каменів, абразивів. Застосовують або вибух «звичайної» вибухової речовини, або вибух дроту великим імпульсом струму. Для отримання щільної детонаційної хвилі необхідна мембрана, що розривається зі швидкістю звуку в тому металі, з якого виготовлена мембрана (для заліза це – 5 000 м/с).

«Підігртий» графіт, що перебуває на так званій «пательні», в момент проходження детонаційної хвилі перетворюється на кристали алмазу. Цей спосіб дає вихід продукції набагато більший у відсотковому відношенні від кількості графіту, ніж спосіб високого тиску. Кристали отримують безбарвні, найчистішої води, прозорі, але дуже дрібні (30–50 мкм). Форма кристалів тетраедрична, міцність порівнянна з природними алмазами.

Сутність цього способу отримання алмазів полягає в тому, що за підриву вибухової речовини в замкненому просторі детонаційна хвиля під час удару з перешкодою на примежовому шарі створює одночасно і високий тиск, і високу температуру. Тиск може досягати понад 300 000 атм, температура – десятки тисяч градусів. На жаль, (чи на щастя), все це за часом укладається в мільйонні частки секунди, і розміри (ширина) детонаційної хвилі не перевищують 10–30 мікронів (рис. 1.8).

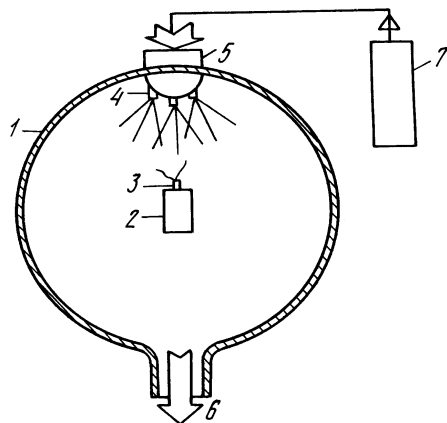


Рисунок 1.8 – Схема установки для отримання штучних кристалів алмазу: 1 – вибухова камера;

2 – капсула-детонатор; 3, 4 – блок форсунок для розпилення рідини;

5 – ввід охолоджувальної рідини; 6 – вивід алмазної шахти; 7 – нагрівач рідини

У момент розриву мембрани ударна хвиля набуває «щільності» і свого роду такої якості, як гомогенність. Деякі кристалики алмазів, отримані подібним способом, можуть мати діаметр до 50 мкм. Велике значення в цьому способі має підкладка, на якій розміщений підігрітий графіт, і товщина робочого шару. Товщину графіту не рекомендується перевищувати за 60 мкм.

Цікаві експерименти щодо «вторинного» пресування отриманих алмазів тим самим способом вибуху, за принципом порошкової металургії. У цьому разі в алмазному виробництві можна отримати кристали різного розміру і маси з алмазного порошку. У переважній більшості кристали мутного кольору, відзначається крихкість отриманих вторинних кристалів алмазу. Міцність набагато нижча за природну.

У четвертому способі отримання алмазів застосовують каталізатори.

Застосування каталізаторів в алмазному виробництві значно допомагає знизити величину тиску й температуру. Кристали алмазу утворюються в роздільному шарі між розпеченим графітом і плівкою металу-каталізатора. За відповідного вибору технологій можна отримувати до 50 грамів технічних алмазів за один технологічний цикл.

Найкращим каталізатором є залізо, потім – нікель, родій, паладій, платина. З'являються на межі переходу графіт – каталізатор, кристали алмазу, що продовжують своє зростання за незмінних умов у робочій камері до того часу, поки плівка з металу каталізатора продовжує з'єднуватися з графітом.

Ріст кристалів продовжується і в самому легувальному металі за рахунок проникнення атомів вуглецю через тонку плівку металу. Штучні алмази, отримані подібним способом, являють собою дуже дрібні кристали (30–200 мкм). Отримані за низьких температур кристали алмазів мають квадратну форму будови кристалів, чорного кольору, за міцністю дорівнюють або перевищують природні. Кристали, отримані за високих температур і великих тисків, мають октаедричну форму, колір різний – жовтий, синій, зелений, білий, прозорі й непрозорі кристали. За міцністю дорівнюють або перевищують природні алмази. Вплив каталізаторів на колір очевидний. Домішка нікелю в кристалах алмазу додає алмазу

зеленуватих тонів, присадки берилію надають алмазам синього забарвлення.

На рисунку 1.9 подано діаграму стану системи «графіт – алмаз» з областями отримання алмазу різними методами.

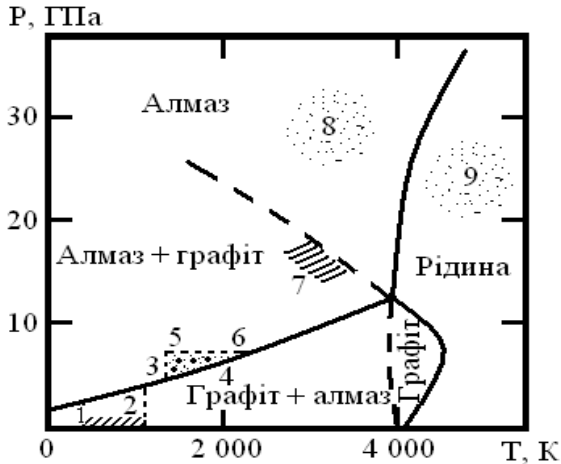


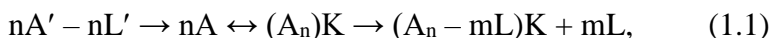
Рисунок 1.9 – Діаграма стану системи «графіт – алмаз» з областями отримання алмазу різними методами:

- 1 – газофазовий синтез; 2 – гідротермальний синтез;
- 3, 4 – синтез із графіту з використанням металів-каталізаторів; 5, 6 – синтез із приєднанням сульфатів, карбонатів, гідроксидів; 7 – прямий перехід графіту в алмаз за статичного тиску; 8 – синтез із використанням вибухових методів; 9 – синтез із використанням нових детонаційних сполук

Розглянемо хімічний синтез алмазу. Синтез алмазу – це не лише фізичне укладання атомів карбону в певному порядку, а й утворення ковалентних σ -зв’язків атомів С, що перебувають у стані sp^3 -гібридизації, тобто хімічний процес. Під час синтезу алмазу та графіту в умовах надвисокого тиску (НВТ) відбувається не лише перебудова

однієї кристалічної ґратки в іншу, а й зміна типу гібридизації валентних електронів карбону ($sp^2 \rightarrow sp^3$).

Ця зміна супроводжується розривом π -зв'язків та утворенням нових ковалентних σ -зв'язків між атомами карбону. Утворення будь-яких полівуглецевих сполук, зокрема й алмазу, проходить за наявності каталізаторів за поліконденсаційним механізмом:



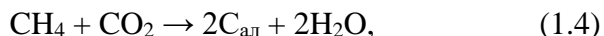
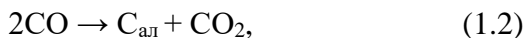
де A' – вихідні вуглецеві молекули; A – мономер поліконденсації; K – каталізатор; L, L' – легкі молекули (H_2, H_2O, CO, CO_2 та ін.) під час утворення мономера поліконденсації та полівуглецевої речовини; $(A_n - mL)$; n, m – стехіометричні коефіцієнти.

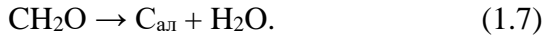
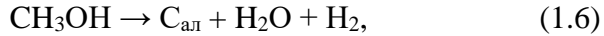
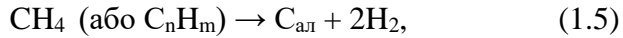
У процесі (1.1) можливо виділити три стадії:

– утворення мономера поліконденсації (в деяких випадках ця стадія відсутня, оскільки мономерам поліконденсації є вся початкова речовина, наприклад, C_2H_2, CH_2O та ін.);

– зворотна стадія полімеризації, коли з мономера поліконденсації на каталізаторі утворюється полікаталізаторний комплекс $(A_n)K$;

– стадія поліконденсації, в якій із полімерного продукту A_n внаслідок відщеплення легких молекул L утворюється полівуглецева сполука тієї чи іншої складності, що залишається на каталізаторі. За механізмом (1.1) алмаз може бути отриманий із найрізноманітніших сполук:





Кожна з перелічених (1.2–1.7) реакцій може бути здійснена в однакових кінетичних умовах як sp^3 -поліконденсація (sp^3 ПК) з утворенням алмазу, в інших умовах – як sp^2 - або sp -поліконденсація (sp^2 -ПК або sp -ПК) з утворенням графіту або карбіну. Також можуть бути отримані й інші поліуглецеві сполуки (наприклад, α -С:Н-плівки, фулерени та ін.).

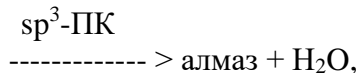
Для того щоб відбулося утворення алмазу та паралельно не отримувався графіт, повинні бути створені умови, що забезпечать такі співвідношення швидкостей утворення ($v_{\text{ут}}$) та деструкції ($v_{\text{дес}}$) алмазу і графіту:

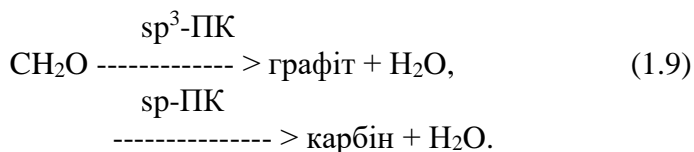
$$\begin{aligned} v_{\text{ут}}(\text{ал}) > v_{\text{ут}}(\text{гр}), & \quad v_{\text{дес}}(\text{ал}) < v_{\text{дес}}(\text{гр}), \\ v_{\text{ут}}(\text{ал}) > v_{\text{дес}}(\text{ал}), & \quad v_{\text{ут}}(\text{ал}) < v_{\text{дес}}(\text{гр}), \quad \dots, \end{aligned} \quad (1.8)$$

де швидкість деструкції відповідає швидкості конверсії відповідної поліуглецевої сполуки під час взаємодії.

Як відомо, різні хімічні реакції реалізуються лише за наявності відповідних умов (стехіометричних, термодинамічних та кінетичних). Водночас основними для переходу реакції є кінетичні умови, оскільки за їх відсутності, навіть коли є відповідні стехіометричні та термодинамічні умови, реакція не відбувається.

Наступна схема наглядно демонструє можливість отримання алмазу, графіту та карбіну (основних моновалентних алотропів карбону) із одного й того самого вихідного мономера поліконденсації:





Стехіометричні умови цих трьох напрямів поліконденсації однакові. Як показує розрахунок, сприятливі та близькі термодинамічні умови. Відрізняються лише кінетичними умовами, унаслідок цього різні напрями поліконденсації формальдегіду, які приводять до утворення алмазу, графіту та карбіну, визначаються лише останніми умовами. за наявності необхідних каталізаторів та інших факторів, що обумовлюють детальний механізм поліконденсаційного процесу, реалізується той чи інший напрям поліконденсації схеми (1.9).

Таким чином, тривимірні алмазні структури мають широку перспективу використання: для голок у сканувальній зондовій мікроскопії; катодів для польової емісії електронів; шаблонів для рентгенівської літографії; алмазних скальпелів для хірургії; для створення фотонних кристалів; для роботи в космосі, агресивних середовищах, створення фотонних пристроїв та інше.

1.6 Карбін

Карбіни – кристалічна лінійна модифікація карбону. В карбіні спостерігається лінійне розміщення атомів у вигляді ланцюжків. Він має дві модифікації: з кумульованими зв'язками =C=C=C= (β -карбін) і поліїновими зв'язками $(\text{-C}\equiv\text{C-})_n$, (α -карбін).

На початку 60-х років XX ст. хіміки В. В. Коршак, Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков і В. І. Касаточкін каталітичним окисненням ацетилену синтезували «одновимірний» полімер вуглецю і назвали його карбіном (корінь «карб» від *carboneum* – вуглець, а закінчення «ін» прийняте в органічній хімії для речовин, що містять

потрійні зв'язки). Атоми вуглецю з'єднані в ланцюжок одинарними і потрійними зв'язками, що чергуються. За зовнішнім виглядом карбін: чорний дрібнодисперсний порошок, що напівпровідникові властивості.

Історія хімії знає багато прикладів, коли яку-небудь речовину, отриману в лабораторії, виявляти потім у природі. Так сталося і з карбіном. У журналі «Science» було опубліковане повідомлення, що в кратері Ріс, розміщеному недалеко від Мюнхена, науковці знайшли мінерал, який складається практично з чистого вуглецю. На здивування, його структура анітрохи не нагадувала алмаз, ні графіт. А ось із карбіном у нього багато подібного, і насамперед – однакова структура елементарної комірки. Отже, параметри граней ґратки різні, але величини їх кратні. Крім того, речовина з кратера Ріс сірого кольору. Такі розбіжності легко пояснюються хоча б із того погляду, що порівнювані сполуки – полімери, властивості яких значною мірою залежать від ступеня полімеризації. До того ж, якщо це не алмаз і не графіт, то це не що інше, як природний карбін. Так воно й виявилось. Дифракція рентгенівських променів у вуглеці, знайденому в Баварії, і у вуглеці, синтезованому в лабораторії, практично однакова.

Нещодавно вітчизняні вчені з графіту за допомогою лазерного променя ідентифікували мікрокристали білого карбіну. Науковці спробували перетворити карбін на алмаз за перевіреною на графіті схемою, але це не вдалося. Теоретичні розрахунки свідчать про найбільшу термодинамічну стійкість цієї форми елементарного вуглецю. Крім того, очікується, що ниткоподібний кристали карбіну виявляться найміцнішими матеріалами на Землі. Завдяки властивостям цієї структури їй пророкують широке використання в майбутньому в мікроелектроніці, оптиці, мікрохвильовій та електричній технології, конструкції джерел струму медицині. В усіх цих сферах ключове значення має висока стабільність фізичних і хімічних властивостей. У зв'язку з цим становлять інтерес зміна

поверхні карбіну в атмосфері повітря впродовж декількох років, після синтезу, а також його модифікація в умовах надвисокого вакууму. Електропровідність карбіну помітно зростає при освітленні. На цьому ґрунтуються перші практичні кроки з використання нового матеріалу в техніці. Карбінові фотоелементи надійні аж до 500 °С, перевершуючи інші подібні прилади.

1.7 Графен

Графен – двовимірна алотропна форма вуглецю, його атоми об'єднані в гексагональну кристалічну ґратку. За допомогою їх утворюється шар, товщина якого – один атом (рис. 1.10). Відкрили цю речовину Андрій Гейм та Костянтин Новосолов у 2004 році, а у 2010 році ці вчені отримали Нобелівську премію з фізики. Ця речовина може зробити революцію в індустрії електроніки й дозволить створювати легкі, міцніші від сталі матеріали та надпотужні високочастотні електронні пристрої.

А. Гейм заявив, що він «бачить паралелі із ситуацією, що склалася близько 100 років тому, коли були відкриті полімери». Пройшов якийсь час і полімери почали використовувати у вигляді пластмаси, на сьогодні вони відіграють важливу роль у житті людей. З того часу на графен робить ставки сучасна наноелектроніка як альтернативу кремнію в інтегральних мікросхемах. Учені прогнозують, що тоді комп'ютери зможуть працювати швидше в мільйони разів.

Графен – це перший представник класу двовимірних матеріалів. Властивості будь-якого матеріалу визначаються не лише його хімічним складом, а й розміщенням атомів, наприклад, як у графіті та алмазі. Графен має велику механічну міцність і дуже високу теплопровідність, що можна використати в різних галузях електроніки, наприклад для створення суперконденсаторів, транзисторів. Крім графену, є, наприклад, шаруватий нітрид

бору, що має подібну структуру, лише половина атомів замінена на атоми бору, а інша – азоту. Але властивості при цьому будуть зовсім іншими. Атомна структура графену показана на рисунку 1.10 (а).

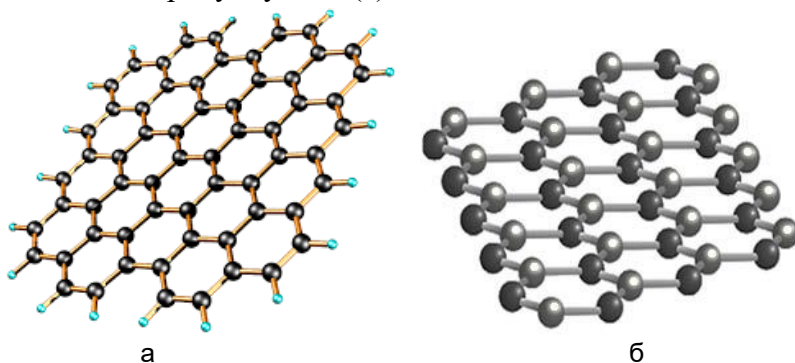


Рисунок 1.10 – Атомна структура графену (а)
і графен у вигляді гексагональної плоскої мережі (б)

Графен – напівметал з електронною провідністю, а нітрид бору – широкозонний ізолятор. Має також перспективу дисульфід молібдену, або шарувата комбінована структура – шар графену, шар нітриду бору, а потім знову шар графену. Електрони водночас будуть «тунелювати» з графену в графен через нітрид бору, і виникає комбінація, якої немає в природі, з новими технічними можливостями.

Графен може застосовуватися як матеріал для сенсорних екранів замість дорогого індію, для створення різноманітних світлодетекторів і навіть сонячних батарей. За допомогою фільтра з графену планується здешевити процес перетворення морської води на прісну.

Група американських і японських дослідників виготовила на основі графенової плівки новий тип суперконденсатора, який може зберегти в перерахунку на одиницю маси стільки ж енергії, скільки й нікель-гідридні акумуляторні батареї. Але на відміну від акумуляторів суперконденсатор може бути заряджений або розряджений

лише за кілька секунд. Новий суперконденсатор має щільність зберігання енергії 85,6 Вт/год/кг за кімнатної температури, і ці показники роблять суперконденсатори рекордсменами серед суперконденсаторів, виготовлених із застосуванням вуглецевих наноматеріалів.

Графен – це планарний двовимірний лист з атомів карбону, пов'язаних в алотропній формі графіту (тобто «монокристалічного» моношару з sp^2 -гібридизацією атомів карбону, з'єднаних у гексагональній плоскій мережі (рис. 1.10 б). Під час sp^2 -гібридизації атомні орбіти валентно з'єднуються. Два атоми карбону в ковалентному зв'язку електронної пари мають вісь в одній площині, але зміщені на 120° одна від одної. Ця структура нагадує дротяну мережу клітини з шестикутними комірками, проте їх комірки мають нанорозміри. Ковалентні зв'язки між двома суміжними атомами у вузлах усієї системи мають довжину близько 0,142 нм.

Графен для фізиків – це один з основних структурних елементів вуглецевих наноматеріалів майбутнього (зокрема, і його модифікації: нанотрубки, фулерени, нанодроти тощо). Графен уже активно застосовують і постійно йде пошук та пропозиції його застосування в різноманітних електронних приладах і простроях. Наприклад, висока рухливість струмових носіїв за кімнатної температури є необхідною умовою для швидкого перемикання або для високої робочої частоти графенових електронних приладів.

РОЗДІЛ 2 АЛМАЗОПОДІБНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КАРБОНУ

Алмаз має комплекс особливих фізичних, хімічних та механічних властивостей, таких як гарна теплопровідність і діелектрична провідність, висока хімічна інертність та прозорість, надзвичайна твердість. Тому інтерес до алмазу був і залишається високим, вчені-дослідники завжди в пошуку нових методів синтезу алмазу й особливо алмазних плівок, які широко використовують у хімічній, машинобудівній та інших галузях промисловості, але в електроніці цей матеріал мало застосовували. Останніми роками ситуація різко змінилася внаслідок двох важливих факторів:

- виявлення ефекту гігантського зростання польової емісії електронів (холодної емісії) із катодів алмазу, для яких має місце аномально низька робота виходу катодів:

- розроблення технології створення алмазоподібних (замість алмазних) вуглецевих плівок, що мають широкий набір фізичних характеристик.

Алмазоподібні плівки (АПП) – це вуглецеві плівки, не зовсім алмазні за структурою. Досягнення в технології створення АПП широко використані у вакуумній електроніці, а саме застосування гострих катодів з алмазоподібним покриттям і радіусом заокруглення десятки ангстремів для генерації електронних потоків.

2.1 Принципи і методи формування алмазоподібних плівок

Як відомо, алмазний стан вуглецю формується в екстремальних умовах високих температур і тиску, а під час синтезу використовують хімічні реакції з каталізатором. Принцип формування АПП на основі вуглецю інший, у цьому разі застосовують метан CH_4 , якому властива

тетраедрична структура, внаслідок синтезу утворюється твердотільна фаза змінного складу C_xH_y . У структурі молекули метану відсутні неподілені пари електронів. Оскільки всі валентні оболонки зайняті, то утворюються чотири хімічних зв'язки гібридизацією орбіталей карбону (sp^3 -гібридизація). Кут тетраедричних зв'язків становить $109^\circ 30'$, енергія зв'язку C-H $E_{зв} = 415$ кДж/моль (4,3 eV). Молекула метану чи етану може бути вихідною для формування тетраедричної алмазної структури, а молекула етилену – для утворення графіту. Таким чином, поступово видаляючи атоми гідрогену і замінюючи їх атомами карбону, можна зберегти тетраедричну структуру алмазу чи плоску, як у графіту. В реальних умовах утворюється змішана структура sp^3/sp^2 -конфігурації, що за 100 % sp^3 буде відповідати алмазу, а за 100 % sp^2 – графіту.

Алмазоподібні плівки мають унікальні властивості, такі як низький коефіцієнт тертя, високий питомий опір, хімічна інертність і корозійна стійкість, високий коефіцієнт теплопровідності та інші. На цей час існує широкий набір методів одержання АПП, але перспектива їх широкого використання постійно стимулює розвиток нових методів їх одержання. Усі методи ми умовно поділимо на дві групи: вакуумні й атмосферні (рис. 2.1) За іншою класифікацією виділяють три основних методи отримання АПП, що входять до попередньої класифікації: лазерне чи електронно-пучкове розпилення графіту у водневій чи азотно-водневій атмосфері, стимульоване за допомогою плазми хімічне осадження з газів, піролітичні процеси створення АПП.

Для всіх методів відомі загальні умови, що дозволяють конденсувати переважно алмазну фазу карбону. До таких умов відносять: високий ступінь нерівноважності середовища, наявність у газовому середовищі вуглецевмісних речовин і значної кількості атомарного водню, температуру підкладки від 80 К до 1 600 К та ін.

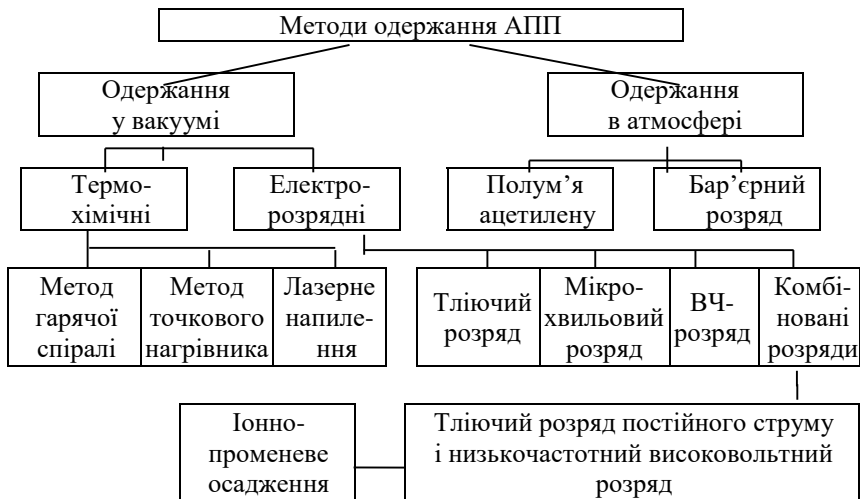


Рисунок 2.1 – Класифікація методів одержання АПП

Робоча суміш містить гази CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 (0,1–15 об. %), водень (10–99 об. %), аргон (0,1–80 об. %), інколи – кисень (до 0,5 об. %), іноді застосовують суміш N_2 і H_2 . Джерело вуглецю повинно забезпечити потік атомів або іонів карбону з густиною струму 0–10 mA/cm^2 з енергією частинок не більше ніж 100 еВ. Матеріалом підкладки можуть бути: кварц, скло, скловуглець, Al_2O_3 , Ge, Si, Mo, Ti, Nb, Ni, GaAs, NaCl та ін. Під час одержання АПП необхідно враховувати вплив не лише складу вихідної суміші (джерела вуглецю) та умов осадження плівки, а також матеріалу підкладки на структуру і склад одержаних плівок.

2.1.1 Термохімічні методи осадження

Суть цих методів одержання АПП полягає в такому. Наприклад, у реакторі з гарячою спіраллю суміш метану (3–7 %) з воднем подається в реактор, температура якого 870–1 070 К і підтримується тиск 9–13 кПа. Нагрівник із W-спіралі встановлюється над підкладкою (0,4–0,5 см), яку

нагрівають до 1 170–2 470 К. Між підкладкою і нагрівником створюється різниця потенціалів 100 В. У результаті розпаду метану в атмосфері водню відбувається конденсація АПП на підкладку.

У методі точкового нагрівника роль точкового джерела відіграє контакт між двома графітовими стрижнями, через які пропускається електричний струм. За температури підкладки до 400 К і тиску атомів карбону 10^{-3} – 10^{-2} Па АПП осаджуються зі швидкістю 0,1–1,0 нм/с. Під час осадження атомів карбону з низькою енергією структура плівки слабовпорядкована і близька до графітної.

Метод лазерного напилення завдяки своїй простоті та відтворюваності результатів набуває все більшого застосування. За густини потоку енергії на поверхню мішені $q \sim 10^9$ Вт/см² метод лазерного напилення за складом та енергією частинок пари близький до методу осадження з іонних пучків.

Серед способів вирощування тонких плівок пучками заряджених частинок певне місце займає розпилення іонним пучком, що передбачає фізичне розпилення мішені, перенесення вибитих частинок до поверхні підкладки та нарощування плівок заданого складу й певної структури.

Фізичне розпилення мішені прискореними іонами відбувається завдяки вибиванню частинок з її поверхні. Потік частинок, що вибиваються з мішені, складається в основному з атомів, включно збуджених та іонізованих, кластерів (багатоатомний або молекулярний комплекс) і електронів. Ефективність розпилення мішені характеризується коефіцієнтом розпилення, що залежить від енергії, заряду, маси йона, кута його падіння на поверхню мішені, кристалічної будови та атомної маси розпиленого матеріалу, забруднення розпиленої поверхні, шорсткості й пористості, складу залишкового газу, його тиску, температури мішені та деяких інших умов розпилення. Процес перенесення вибитих частинок від мішені до поверхні підкладки та острівців росту шару АПП

залежить від середньої енергії частинок, які залишили мішень, їх кутового вильоту, тиску газу, відстані мішень – підкладка і, в деяких випадках, від наявності електричних та магнітних полів, що визначають рух іонізованих атомів із мішені та електронів. Як бачимо, за такої кількості факторів впливу вирощування АПП заданого складу й структури доволі складне.

Сучасний етап розвитку технології вирощування тонких плівок різних структурних модифікацій вуглецю характеризується значною увагою до алмазу як до напівпровідникового матеріалу. Всі процеси вирощування тонких алмазних плівок йонними та електронними пучками можна поділити на три категорії.

До процесів першого типу відносять фізичне розпилення графіту іонним пучком і твердофазове перетворення плівок графіту на алмаз швидким нагріванням, зокрема потужним електронним пучком.

До другого типу належать нерівноважні процеси активування, опромінення та перетворення нарощених плівок графіту на алмаз під дією пучка йонів газів низької енергії, що падають на підкладку безперервно з атомами вуглецю, які переносяться з графітової мішені пучком йонів високої енергії.

І, насамкінець, до процесів третього типу можна віднести процеси нарощення алмазу осадженням йонів вуглецю з уповільнених йонних пучків.

Ростові процеси першого типу можна здійснювати розпилюванням йонами та опроміненням електронними пучками. На першій, довжиною ~ 6 годин, стадії частинки, що вибиваються падаючими на графітову мішень йонами (рис. 2.2), нарощуються на підкладку. Друга стадія (швидка кристалізація) передбачає опромінення вирощених вуглецевих плівок пучком електронів секундної тривалості.

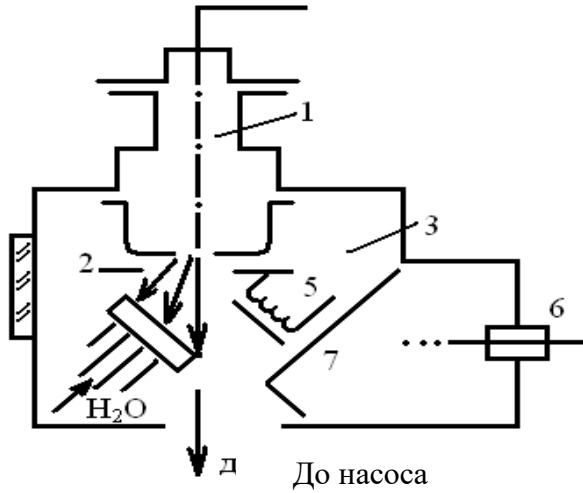
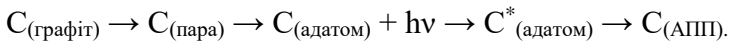


Рисунок 2.2 – Структурна схема розпилення іонним пучком: 1 – плазмове джерело іонів; 2 – прискорювальний електрод; 3 – робоча камера; 4 – тримач графітової мішені; 5 – нагрівник; 6 – привод заслінки; 7 – заслінка

Для оптимізації параметрів процесу нанесення алмазоподібних плівок застосовують активацію підкладки з осадом потоком йонів чи електронів із застосуванням фотоактивації за допомогою магнетронного розпилення графітової мішені. Процес проводиться в атмосфері аргону. Таким чином, для конденсації вуглецю у фазі алмазу бажано застосовувати додатковий енергетичний вплив за допомогою електронного бомбардування чи потоку фотонів із певною довжиною хвилі. Процес утворення АПП можна подати такою схемою:



Необхідно зазначити, що активація атомів вуглецю на підкладці можлива, якщо адатоми зберігають дискретний характер енергетичних рівнів і можливість поглинати

фотони резонансного випромінювання, аналогічно як і вільні атоми в газовому середовищі.

Останнім часом для створення провідних АПП застосовують способи легування донорною або акцепторною домішкою. Ступінь легування АПП визначає її провідність, як легувальні домішки найчастіше використовують бор чи азот. Водночас необхідно враховувати, що бор є шкідливим як для доквілля, так і для людини, хоча технологія легування бором відносно проста. Легування азотом значно безпечніше, тому має кращі перспективи застосування.

Потрібно зазначити, що властивості АПП істотно залежать від матеріалу електрода і підкладки, на яку осідає плівка. Деякі дослідники отримують АПП із газової фази в атмосфері азоту з воднем. Джерелом вуглецю є вакуумно-дуговий випарник із графітовим катодом високої чистоти. Для розщеплення речовин застосовують різні методи: газовий ацетиленовий пальник, електричний розряд, термічні методи, лазерне осадження (хімічне, імпульсне тощо). Під дією високої напруги вуглець із катода створює потік вуглецевої плазми, що очищається й осідає на охолоджену підкладку. Схема такої установки наведена на рисунку 2.3. Перед цим ми розглядали методи одержання напівпровідникових АПП, а для формування електропровідних плівок пропонується легування їх металевими домішками. Легування плівок металами відбувається безпосередньо в процесі їх росту, а для досягнення стабілізації електрофізичних параметрів АПП впроваджено операцію травлення поверхні плівок із подальшим відпалюванням структури за температури 400 °С у вакуумі.

Як вуглевмісну речовину застосовують поліметилсілоксан, а легувальними металами є хром, вольфрам, титан та інші.

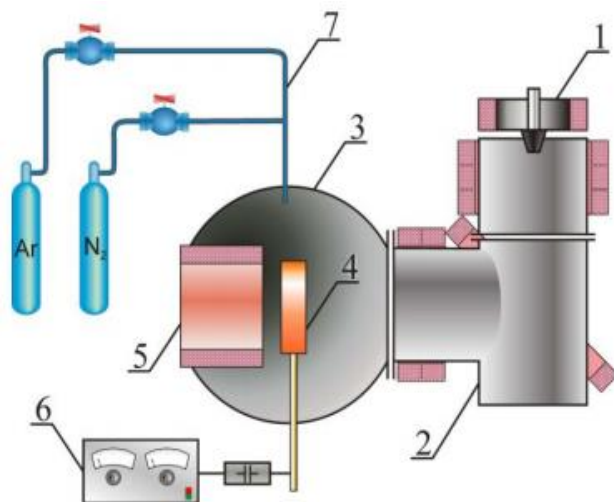


Рисунок 2.3 – Схема установки нанесення АПП осадженням плазми вакуумно-дуговим розрядом:
 1 – вакуумно-дуговий випарник; 2 – очисний фільтр;
 3 – вакуумна камера; 4 – тримач; 5 – котушка магнітного поля; 6 – ВЧ-генератор; 7 – система напускання газів

2.1.2 Електророзрядні методи

Розглянемо досить поширені електророзрядні методи одержання АПП, а саме метод дугового, високочастотного (ВЧ), тліючого розряду, мікрохвильове випромінювання.

Установка для конденсації АПП дуговим розрядом складається з камери, всередині якої підтримується тиск 1–13 кПа. Позитивний і негативний електроди дугового розряду розміщуються по два боки від підкладки. Після того як розряд запалюється в атмосфері Ar, подається робоча суміш вуглецевмісних газів (метан, етан, ацетон, СО та інші гази), і під дією високої температури електричної дуги відбувається термічний розпад молекул компонентів

газової суміші з утворенням вуглецю переважно в алмазній формі, утворюючи АПП на підкладці (параметри розряду: напруга – 20–30 В, струм – 5–100 А).

Під час осадження АПП із використанням тліючого розряду в реакторі установлюється низький тиск (10^{-1} – 10^{-3} Па) і через розрядну трубку ($U = 1$ –4 кВ) пропускають газову суміш. Продукти реакції спрямовуються на підкладку, температура якої – до 1 400 К, оскільки за більш високих температур процес неефективний.

Під час використання мікрохвильового випромінювання для осадження АПП застосовують установку, що складається з реакційної камери, мікрохвильового генератора (2,45 ГГц), системи охолодження. Підкладка нагрівається через підкладкотримач, який за допомогою ІЧ-дзеркала нагрівається до температури 870–1 570 К, необхідної для осадження АПП (оптимальна температура – 1 200 К). Температура підкладки може досягати необхідного оптимального рівня лише за утворення в камері плазми. Після відкачування камери в неї напускають водень до тиску $(1$ – $13) \cdot 10^3$ Па. Через вікно в камеру подають мікрохвильове випромінювання потужністю 50–200 Вт. Водень після іонізації утворює плазму високої густини. Поверхня підкладки очищається під дією високоенергетичних електронів та атомів водню. Оскільки разом із воднем подається й оксид карбону (0,1–5 %), то відбувається його термічний розпад, унаслідок цього на підкладці утворюється АПП.

Часто для одержання АПП використовують ВЧ-розряд. Водночас конденсати утворюються під час осадження з парової фази, що містить вуглецевмісну суміш, у разі застосування тліючого або дугового розряду, який підтримується ВЧ-випромінюванням. Суть цього методу полягає в такому. В реактор подається робоча суміш газів (10^{-3} – 10^3 Па). Одночасно здійснюється нагрівання підкладки до 1 070–1 270 К. Розпад газів відбувається під

дією ВЧ-випромінювання, потужність якого – 50–1000 Вт, частота – близько 13,5 МГц.

2.1.3 Комбіновані розряди та методи одержання алмазоподібних плівок в атмосфері

Методика одержання алмазоподібних плівок (АПП) із застосуванням комбінованих розрядів має два різновиди: йонно-променеве осадження і тліючий розряд постійного струму та низькочастотний високовольтний розряд.

У першому випадку вуглець осаджується з йонних пучків з енергією 20–100 еВ і магнітною сепарацією йонів за масами (тобто застосовується очищення йонного пучка із застосуванням масспектрометра). Сформований пучок йонів перед осадженням уповільнюють, що дозволяє здійснювати процес осадження за невисокої температури підкладки – 300 К.

Як різновид цього методу реалізується під час опромінення сконденсованої плівки вуглецю пучком йонів інертного газу (співвідношення $\text{Ar}^+/\text{C} \approx 5$) з енергії йонів 0–200 еВ і густиною струму $5 \cdot 10^{-5}$ – 10^{-4} А/см².

Відомий також спосіб одержання АПП із використанням комбінованого розряду: тліючий розряд постійного струму плюс низькочастотний (15–20 кГц) високовольтний розряд. У реакторі запалюється тліючий розряд постійного струму (суміш метану, етану (5–35 об. %) та водню), і на один електрод подається низькочастотна напруга до 20 кВ із силою струму 5 мА.

Здебільшого для одержання АПП застосовують вакуумні методи (плазмові, термохімічні, електророзрядні тощо), що потребують дорогого обладнання, тому цікавими є методи одержання АПП за атмосферного тиску. До таких методів ми відносимо полум'яний метод та метод одержання АПП у бар'єрному розряді.

У першому випадку синтез полікристалічних АПП відбувається зі швидкістю близько 25 нм/с під час горіння

ацетилену в кисні за атмосферного тиску. Суть другого методу полягає в такому.

Реакційна камера (рис. 2.4), що складається з двох плоскопаралельних електродів 1 і 2, між якими розміщений діелектричний бар'єр 3 (скляна пластина товщиною 1,5 мм), і вакуумно-ущільненого (6) газового проміжку 4 (товщина 1 мм), через який прокачується (5) реактивний газ (CH_4 , C_2H_2 , $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$).

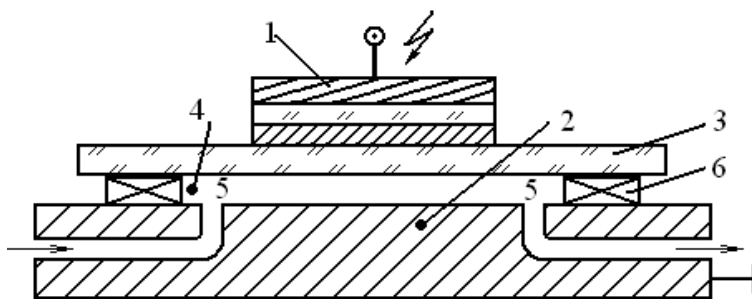


Рисунок 2.4 – Схема нанесення АПП у бар'єрному розряді

Тиск у камері – атмосферний. Під час подачі на високовольтний електрод однополярних мікросекундних імпульсів напруги 100–200 мкс, амплітуди – від -17 до $+17$ кВ і частоти повторення 0,2–3 кГц у газовому проміжку виникає бар'єрний розряд. Реактивний газ дисоціює, а і утворених радикалів на бар'єрі й заземленому електроді осаджується АПП.

2.2 Методи одержання ультрадисперсних алмазів

У попередніх розділах ми розглянули методи одержання АПП. Один із цих методів – одержання в полум'ї ацетилену – успішно застосовують і для одержання плівок з алмазоподібними частинками. Такі плівки одержують на установці, схема якої подана на рисунку 2.5. Із метою газифікації графіту підвищують концентрацію водню (для

цього вводять додаткове джерело). Збільшуючи температуру полум'я, можна реалізувати утворення УДА навіть за $T_{п} \leq 870$ К.

Цей метод дозволяє реалізувати режим максимальної температури в полум'ї (тобто режим повного згоряння ацетилену в кисні). Максимальний розмір алмазних кристалів 40 мкм, мінімальний – порядку 1 мкм. Для одержання УДА або наноалмазів використовуються динамічні методи створення високих тисків, що базуються на використанні енергії вибуху. Розрізняють дві групи методів динамічного синтезу: детонаційне та ударно-хвильове стискання речовини, що містить вуглець.

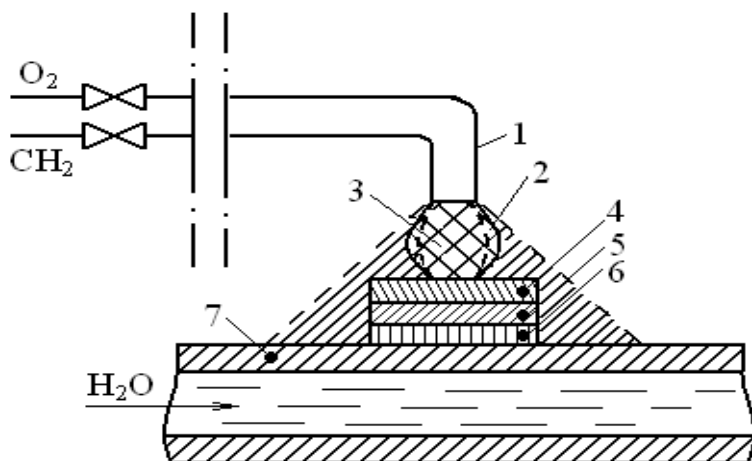


Рисунок 2.5 – Схема установки для одержання плівок з алмазоподібними частинками та УДА:

- 1 – газовий пальник; 2 – сопло; 3 – факел полум'я;
- 4 – підкладка; 5 – шар нікелю; 6 – шар паяння;
- 7 – теплообмінник

Під час детонаційного стискання вуглець знаходиться у вибуховій речовині, і це дозволяє одержувати УДА, а за ударно-хвильового синтезу – переважно НА або

алмази мікронних розмірів, якщо використовувати для стискання вихідний вуглецевографітний матеріал (графіт або сажу). Особливість структури НА в цьому разі полягає в тому, що вони двофазні: в першому випадку алмазолонсдейлітна суміш, а в другому – суміш алмазу й а-С-фази. Різновид детонаційного методу полягає в тому, що вибухова речовина має від’ємний кисневий баланс, тобто речовина (суміш тротилу і гексогену) розкладається з виділенням вільного вуглецю.

Один із методів вирощування УДА базується на так званих температурних ефектах. Для цього використовують пучок іонів Ga^+ (прискорювальна напруга – 50 кВ), що фокусується на відносно велику площу суцільної АПП. У результаті теплової дії йонів відбувається перекристалізація АПП і виростають УДА розміром 30–100 нм. Як зазначалося у вступі, АПП мають унікальні фізико-хімічні властивості: по-перше, надзвичайно велику питому провідність – від 10^3 до $10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ із напівпровідниковим характером стрибкової провідності р-типу. Крім того, багато дослідників відзначають велике значення мікротвердості – від 10 ГПа до 30 ГПа за товщин порядку 1 мкм (в окремих випадках наводиться значення $H_\mu = 35$ і 44,4 ГПа).

Велику увагу дослідники приділяють оптичним властивостям АПП. Це обумовлено реальним використанням їх як покриттів оптичних елементів із Si та Ge. Раніше відзначалося, що спектр комбінаційного розсіювання а-С- та і-С-плівок істотно відрізняється (рис. 2.6). Причина цього полягає у відсутності зв’язку C-H в і-С-плівках, характерного для плівок а-С.

Ці самі автори спостерігали ефект просвітлення від 50 % до 90 % плівок а-С:N на Si та Ge в інтервалі хвильових чисел $4\,000\text{--}1\,000 \text{ см}^{-1}$.

О. О. Дорошенко та ін. спостерігали в АПП, одержаних іонно-променевим методом, електрооптичні та електрострикційні властивості, квадратичні за електричним

полем, що пояснюється дією електричного поля на діелектричну проникливість і деформацією плівки. Однак розділити внески авторам не вдалося. Відомо також, що резистори на АПП порівняно із ситаловою підкладкою більш стабільні та довговічні.

Дослідження вольт-амперної характеристики вольфрамового гострого катоду показали, що після осадження на нього АПП значно збільшується струм емісії і покращується стабільність роботи внаслідок зменшення роботи виходу. На цей час широкомасштабні дослідження дозволяють установити умови, за яких на різних підкладках можна вирощувати а-С-, а-С:Н- та і-С-плівки.

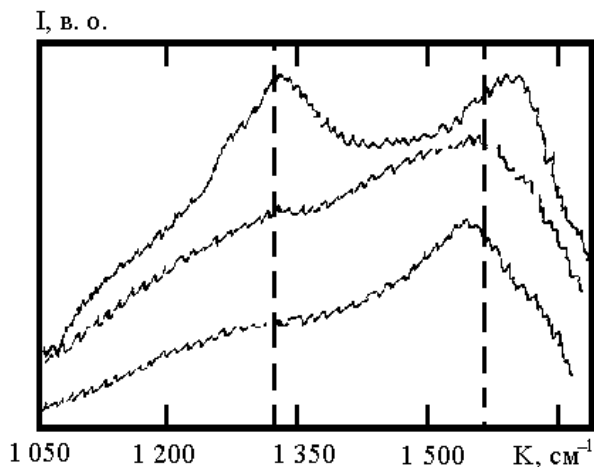


Рисунок 2.6 – Спектри комбінаційного розсіювання для плівок а-С (1, 2) та і-С (3)

Ці умови визначаються процесами на поверхні підкладки і плівки, що залежать від температури, густини потоку й енергії нейтральних та іонізованих частинок (С, С_xН_x, Ar, Н₂, Н, О₂, електронів, фотонів). Найбільш перспективними системами осадження можна вважати системи з комбінованими розрядами, що дозволяють

незалежно регулювати всі технологічні параметри процесу. Необхідно відзначити їх складний взаємний зв'язок, що створює експериментальні труднощі їх оптимізації.

2.3 Наноалмази. Структура та властивості

У сучасному науковому та технологічному світі розвиток нових матеріалів є однією з ключових складових успіху. Відкриття та вивчення нових класів матеріалів, зокрема наноматеріалів, відкривають широкі перспективи для вдосконалення різних галузей науки і промисловості. Одним із найцікавіших і обіцяльних класів наноматеріалів є наноалмази.

Наноалмази – це наноструктуровані форми вуглецю, які мають атомну будову, подібну на традиційні алмази, але з відмінними розмірами та структурою. Вони входять до сімейства карбонових наноматеріалів та є об'єктом інтенсивного наукового дослідження та досліджень у сучасному матеріалознавстві та нанотехнології. Вивчення властивостей, методів одержання та застосування наноалмазів полягає в розширенні наших знань про структуру та характеристики цих наноматеріалів. Вони є складними й унікальними з погляду їхньої атомної будови та властивостей, і їх детальне вивчення робить значний внесок у розвиток науки. Наноалмази – це вуглецеві наноструктури з кристалічною ґраткою, подібною на ґратку алмазу, із розмірами від 1 нм до 10–20 нм. Ця мікроскопічна розмірність надає їм унікальні фізичні та хімічні властивості, які відрізняються від властивостей більших кристалів алмазу. У центральній частині наноалмазів розміром приблизно 4–5 нм міститься ядро, в якому до 90 % атомів складаються з карбону. Навколо цього ядра розміщена проміжна оболонка, в якій може бути до 30 % атомів карбону, властивості яких можуть бути рентгеноаморфними. Схематичне зображення електронних шарів наноалмазів подано на рисунку 2.7. Сучасні

дослідження в галузі наноматеріалів, зокрема наноалмазів, відкривають широкі можливості для взаємодії цих матеріалів із біологічними молекулами і структурами.

Однією з ключових переваг такої взаємодії є високорозвинена поверхня наноалмазів, на якій можуть бути наявні різні хімічні функціональні групи. Це дає можливість для прямої і специфічної взаємодії між наноалмазами та біологічними молекулами.

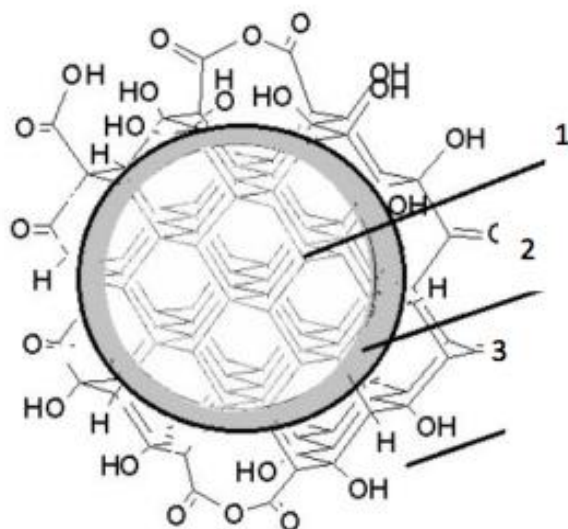


Рисунок 2.7 – Схематичне зображення електричних полів наноалмазу: 1 – ядро; 2 – рентгеноаморфний вуглець; 3 – поверхневий шар

Структура наноалмазів розроблена О. Шендеровою, і її схематичне зображення наведено на рисунку 2.8. Ця структура дозволяє ефективно модифікувати поверхню наноалмазів, приєднуючи до них різні хімічні функціональні групи. Така модифікація може бути виконана з відносною простотою, що відкриває широкі можливості для досліджень у галузі біомедицини, біохімії та інших сферах.

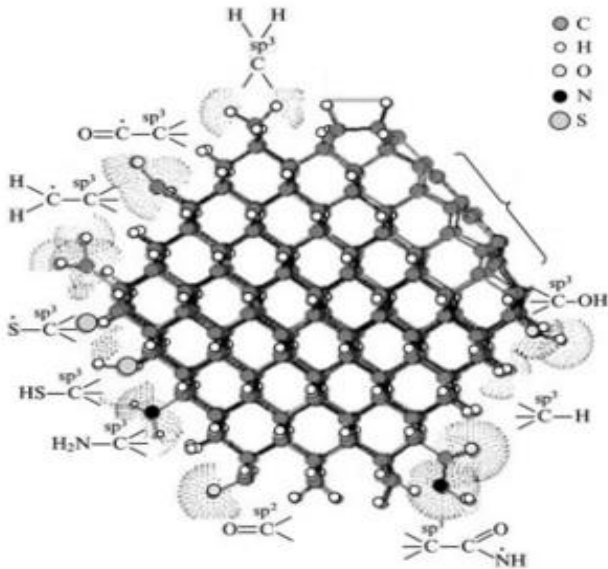


Рисунок 2.8 – Структура наноалмазу

Наноалмази є дуже стабільними матеріалами, і ця стабільність забезпечується їхньою атомною структурою, в якій атоми карбону утворюють міцні зв'язки, а також наявністю нанометрових діаметрів. Вони можуть витримувати високі температури, агресивні хімічні середовища і навіть радіаційну дію. Ця стабільність дозволяє використовувати наноалмази в екстремальних умовах, наприклад, в аерокосмічній техніці та ядерній промисловості. Міцність і стабільність наноалмазів роблять їх ключовими матеріалами для розробки нових технологій і застосувань, де важливо забезпечити тривалу та надійну роботу матеріалу в умовах високого навантаження та агресивного навколишнього середовища. Ці властивості відкривають широкі можливості для використання наноалмазів у виробництві міцних легких композитів, захисних покриттів, а також для розвитку нових технологій

у сферах авіації, космічної промисловості та багатьох інших галузях.

Наноалмази відзначаються унікальною здатністю до структурних модифікацій, що є однією з їхніх ключових властивостей. Ця здатність відкриває безмежні можливості для контрольованої модифікації та налаштування їх властивостей для конкретних застосувань. Наноалмази можуть мати різну морфологію, включаючи наноголки, нитки, волокна, вуси, дроти, прути, джгути, канати, кабелі, конуси, квіти, корали, дендрити та інші структури. Зміна розмірів та форми наноалмазів може значно впливати на їхні властивості, такі як міцність, провідність, абсорбційна здатність та каталітична активність. Хімічний склад наноалмазів може бути модифікований включенням домішок або заміною атомів карбону іншими елементами. Це відкриває можливості для створення гібридних матеріалів з унікальними властивостями, такими як квазі-нульмірні структури, що включають інші хімічні компоненти, наприклад, азот, бор, кремній та інші.

Наноалмази можуть бути перетворені на квантові точки, що мають квантові розміри і властивості. Це відкриває нові можливості для використання наноалмазів у сферах фотоніки, квантових обчислень та біомедицини.

Завдяки унікальним електронним властивостям наноалмазів, їхню діелектричну проникність можна контролювати та налаштовувати. Це важливо для розроблення електронних та фотонних пристроїв. Зміна діелектричної проникності наноалмазів є однією з важливих характеристик, яка визначає їхні унікальні електронні та оптичні властивості. Зміна діелектричної проникності наноалмазів може мати велике значення в різних галузях науки і технології. Це може бути використано для створення оптичних матеріалів, включаючи лінзи, світлодіоди і фотонні кристали.

Електроніка. Змінюючи діелектричну проникність можна впливати на електронні властивості матеріалів.

Наприклад, це може бути використано для створення транзисторів та інших електронних компонентів із покращеними характеристиками. Наноалмази зі змінненою діелектричною проникністю можуть бути використані для створення фотонічних пристроїв, таких як оптичні волокна, світловоди та інші елементи для передавання та оброблення світла.

Флюоресценція – це одна з важливих фізичних властивостей наноалмазів і відзначається їхньою здатністю поглинати світлове випромінювання в одному діапазоні довжин хвиль і випромінювати його у вигляді світла в іншому діапазоні. Наноалмази можуть випромінювати світло від різних діапазонів довжин хвиль, включаючи видиму, ультрафіолетову та інші області спектра, залежно від їхньої структури та складу. Флюоресценція наноалмазів має унікальні спектральні характеристики, такі як довжина хвилі поглинання та довжина хвилі випромінювання. Ці характеристики можуть бути використані для ідентифікації та вивчення властивостей наноалмазів. Флюоресценція наноалмазів може бути квантовою, що означає, що вони випромінюють світло з високою ефективністю та без значної втрати енергії у тепло. Флюоресцентні наноалмази можна застосовувати для маркування та візуалізації біологічних об'єктів в клітинах і тканинах, а також для діагностики, лікування й отримання чітких зображень у медицині.

Застосування в сенсорах, оптиці та електроніці.

Флюоресцентні наноалмази можуть бути застосовані в розробленні сенсорів для виявлення різних речовин та аналізу середовища. Зміна інтенсивності або спектральних характеристик флюоресценції може бути сигналом для виявлення забруднень або реакцій. Флюоресцентні наноалмази можна застосувати для розроблення нових оптичних та електронних пристроїв, таких як світлодіоди, лазери та інші. Загалом, флюоресценція наноалмазів відкриває широкі можливості для їхнього використання в

різних галузях науки та техніки, і це робить їх важливим об'єктом дослідження та розвитку.

Велика питома поверхня є однією з ключових характеристик наноалмазів. Питома поверхня визначається як співвідношення загальної поверхні наноалмазів до їхнього об'єму. У наноалмазів ця характеристика особливо значуща через їхню наномасштабну структуру та атомно-молекулярну природу.

Основні аспекти великої питомої поверхні наноалмазів

Адсорбційна активність. Велика питома поверхня наноалмазів робить їх відмінними адсорбентами для різних речовин, включаючи гази та рідини, що має велике значення в процесах очищення води, забруднення повітря, а також у каталізі хімічних реакцій.

Матеріали для сенсорів. Велика питома поверхня також дозволяє наноалмазам виявляти навіть слабкі зміни в концентрації речовин у навколишньому середовищі. Це робить їх відмінними матеріалами для сенсорів та детекторів, включаючи хімічні, біологічні та газові сенсори. Також наноалмази можна застосувати для накопичення різних речовин, включаючи ліки, молекули-переносники, та інші. Це може бути важливим для контролю вивільнення речовин в організмі людини.

Біосумісність. Біосумісність наноалмазів означає їхню здатність взаємодіяти з біологічними системами без спричинення негативних реакцій або запалювання. Ця характеристика важлива для їхнього використання в імплантатах та біомедичних пристроях.

Каталіз і реакції на поверхні. Велика питома поверхня наноалмазів може підвищувати їхню каталітичну активність у хімічних реакціях, їх можна успішно застосувати для прискорення різних хімічних процесів, включаючи синтез хімічних сполук та очищення газів.

Ефективність та збереження енергії. Наявність великої питомої поверхні може підвищувати ефективність деяких електронних та оптичних пристроїв, таких як

сонячні батареї та сенсори. Вона також може забезпечувати збереження енергії у конденсаторах та батареях. Загалом, велика питома поверхня наноалмазів надає їм унікальні властивості та можливості, які роблять їх важливими для застосування в різних галузях, включаючи матеріалознавство, хімію, біологію, енергетику та електроніку.

2.4 Методи отримання наноалмазів та перспективи їх застосування

Методи отримання наноалмазів включають різноманітні способи та технології, які дозволяють синтезувати алмазні наночастинки з контрольованими характеристиками, такими як розмір, форма і чистота.

Практичне значення наноалмазів виявляється в можливостях використання цих матеріалів у різних галузях науки і промисловості. Вони можуть бути використані в електроніці для створення ефективних напівпровідникових пристроїв, в біології та медицині для розроблення нових методів лікування та діагностики, а також в енергетиці для покращання сонячних елементів та акумуляторів.

Отримання наноалмазів методом фізичного перетворення природних алмазів на наночастинки. Цей процес може включати в себе високотемпературне та високотискове оброблення. Однак цей метод обмежений доступністю природних алмазів та вимагає спеціальних умов тиску та температури. Основна ідея полягає в тому, щоб перетворити природні алмази на менші за розміром наноалмази. Ось деякі основні аспекти цього методу.

Для фізичного перетворення природних алмазів на наноалмази потрібно створити дуже високий тиск і температуру. Це може відбуватися в спеціальних пресах або інших установках, які забезпечують необхідні умови. Під впливом високого тиску і температури кристалічна структура природного алмазу може переходити у більш

стабільну алмазну форму. Цей процес може супроводжуватися розривами та руйнуванням кристалічних структур, що призводить до утворення наночастинок. Важливим аспектом є контроль розміру і форми отриманих наноалмазів. Це може залежати від умов перетворення та параметрів процесу. Отримані наноалмази можуть мати різноманітні застосування, включаючи різноманітні нанотехнології, матеріалознавство, електроніку, каталіз, біологію та інших галузі науки та техніки.

Синтез наноалмазів за надвисоких тисків і температур є одним із найефективніших методів отримання цих матеріалів. У цьому процесі графіт піддають впливу високого тиску і температури, що призводить до переходу графіту у форму алмазу. Цей метод базується на створенні умов, які подібні до тих, що природно властиві для утворення природних алмазів у глибоких шарах Землі. Ось деякі ключові аспекти цього методу.

Синтез наноалмазів за надвисоких тисків і температур вимагає створення дуже високого тиску (зазвичай декілька гігапаскаль) і температури (понад 1 000 градусів Цельсія). Ці умови сприяють перетворенню вуглецю на алмази. Для синтезу наноалмазів використовують вуглецеві джерела, такі як графіт або інші форми вуглецю. Наноалмази, отримані за допомогою цього методу, мають широкий спектр застосувань. Вони можуть використовуватися в електроніці, каталізі, біомедицині, як зміцнювальні добавки до матеріалів та в інших галузях. Синтез наноалмазів за надвисоких тисків і температур вимагає високотехнологічного обладнання та спеціальних умов, але дозволяє отримувати високоякісні наноалмази з унікальними властивостями.

Електронно- та іонно-променеві методи є одними з основних способів отримання наноалмазів і дозволяють контролювати їх розмір і структуру за допомогою променів електронів і іонів. У цих методах електрони або іони спрямовані на вуглецевий матеріал із високою енергією. У

результаті впливу пучка променів відбуваються процеси виробництва та модифікації наноалмазів на поверхні або в масі вихідного матеріалу. У цих методах використовуються високоенергетичні електронні промені, такі як у електронних мікроскопах або лінійчастих електронних прискорювачах. Електрони спрямовуються на вуглецевий матеріал, і внаслідок взаємодії електронів з атомами карбону відбувається утворення наноалмазів або їхнє модифікування. Електронно- та іонно-променеві методи дозволяють контролювати розмір і структуру отриманих наноалмазів регулюванням параметрів променевого оброблення, таких як енергія, інтенсивність, час впливу та інші.

Наноалмази, отримані за допомогою електронно- та іонно-променевих методів, можуть мати різні застосування. Їх використовують у вигляді каталізаторів, сенсорів, зміцнювачів для композитних матеріалів, а також у біомедичних та електронних пристроях. Ці методи мають важливі переваги, такі як висока точність контролю параметрів синтезу і можливість отримання наноалмазів із бажаними властивостями. Однак вони також можуть вимагати складного обладнання та великих енергетичних затрат, що робить їх менш доступними порівняно з іншими методами синтезу.

Детонаційний синтез – метод механічної ударно-хвильової дії, що являє собою швидкоплинний процес, який створює динамічні умови для синтезу кінцевого продукту і його диспергування до порошку з нанометровим розміром частинок.

Схематичне зображення установки детонаційного синтезу подано на рисунку 2.8 а. Детонаційний синтез використовується для отримання різних морфологічних форм вуглецю, переважно нанокристалічного порошку алмазу (наноалмазів), і нанопорошків оксидів різних металів: Al, Mg, Ti, Zr, Zn та ін. Під час отримання алмазних нанопорошків із сумішей графіту з металами тривалість

ударної хвилі варіюється в межах від 10 мкс до 20 мкс, тиск що створюється, досягає 40 ГПа. Отриманий за цих умов алмазний порошок містить поодинокі кристали розміром не більше ніж 50 нм (рис. 2.8 б).

Наноалмази детонаційного синтезу мають як властивості природного алмазу, так і набір унікальних якостей, які сильно залежать від особливостей синтезу та очищення і можуть кардинально відрізнятися. Наноалмази є екологічно чистим матеріалом, вони безпечні для живого організму, мають неймовірну біологічну активність; застосування наноалмазів істотно покращує також якість різноманітних гальванічних покриттів, мембран тощо.

Широкий спектр застосування робить детонаційні наноалмази перспективним матеріалом. Способи синтезу і модифікації постійно вдосконалюють, розробляють нові методи синтезу, тривають дослідження фізичних та фізико-хімічних властивостей наноалмазів із застосуванням новітніх методів і сучасних приладів, постійно з'являються нові галузі використання.

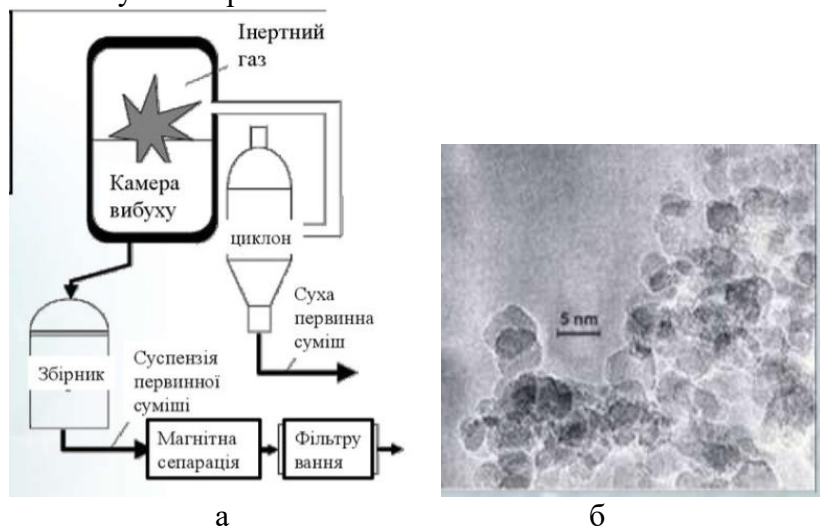


Рисунок 2.8 – Схематичне зображення детонаційного синтезу наноалмазів (а) і кристали наноалмазів (б)

Перспективи застосування наноалмазів.

Наноалмази застосовують для покращання якості зображень в інженерії тканин. Так, наноалмази можуть бути використані для покращання методів зображення, таких як магнітно-резонансна томографія (МРТ) і комп'ютерна томографія (КТ). Вони можуть бути контрастними агентами для поліпшення якості зображень.

Доставлення ліків. Наноалмази можуть бути носіями для лікарських речовин, що дозволяє точно транспортувати ліки до конкретних клітин або органів в організмі. Це може покращити ефективність лікування та зменшити побічну дію в організмі людини.

Діагностика. Наноалмази можуть використовувати як сенсори для виявлення біомолекул та патологічних тканин. Їхні поверхні можуть бути модифіковані для специфічного зв'язування з молекулами-мішенями, що дозволить створювати сенсори для діагностики різноманітних захворювань.



Дослідження клітин і генетики. Наноалмази можуть бути використані для маркування та відстеження клітин та генетичних матеріалів. Це допоможе більш якісно і глибоко вивчати процеси в клітинах і геномі людини.



Біосенсори. Наноалмази можуть бути використані в біосенсорах для вимірювання різних біохімічних параметрів, таких як концентрація глюкози в крові, рівень різних білків і лікарських речовин.

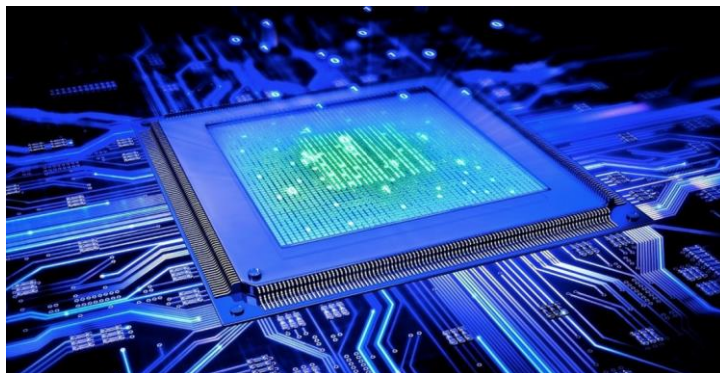
Терапія раку. Використання наноалмазів для магнітної гіпертермії та доставлення ліків може допомогти в боротьбі з раковими пухлинами.

Застосування наноалмазів як **каталізаторів** у хімічних реакціях має значний потенціал і може бути важливою галуззю використання цих матеріалів. Основними аспектами та перевагами використання наноалмазів як каталізаторів є те, що вони можуть бути функціоналізовані таким чином, щоб забезпечувати вибірковість у реакціях, тобто сприяти утворенню певних продуктів, інгібувати побічні реакції, тим самим підвищуючи виходи продуктів і чистоту реакцій.

Їх активно можна застосовувати в різних хімічних реакціях, включаючи окиснювальні та відновні процеси, гідрогенізацію, дегідрогенізацію, полімерізацію і багато інших.

Електроніка і мікроелектроніка. Наноалмази вже застосовують у виробництві мікрочипів і різноманітних мікроелектронних пристроїв для полірування та оброблення поверхонь кремнію і напівпровідників. Вони можуть бути використані в електроніці для створення ефективних напівпровідникових пристроїв, можуть бути

матеріалом для сенсорів і різноманітних датчиків, для створення транзисторів та інших електронних компонентів із покращеними, наперед запрограмованими і заданими характеристиками.



2.5 Наносрібло. Властивості, методи синтезу та застосування

Останнім часом унікальні властивості наночастинок благородних металів привертають дедалі більшу увагу дослідників. Сучасні можливості та досягнення в синтезі наноматеріалів викликають значний інтерес та зумовлюють широке застосування наночастинок практично в усіх сферах діяльності людини. Завдяки цікавим фізико-хімічним, біологічним, каталітичним та бактерицидним властивостям наночастинки срібла використовують не лише для розв'язування задач електроніки, а й енергетики, фотоніки, екології та біомедицини.

Наносрібло (наночастинки срібла) – це частинки срібла розміром 1–100 нм. Наносрібло може набувати різних геометричних форм, що має великий вплив на властивості цієї речовини. Зазвичай маються на увазі наночастинки срібла сферичної форми, проте значного

поширення також набули трикутні, кубічні, пірамідальні та інші форми наночастинок, навіть у вигляді дротів (рис. 2.9).

Вітчизняні й зарубіжні вчені інтенсивно проводять дослідження з вивчення фізико-хімічних, біологічних, біохімічних, токсикологічних механізмів дії нанорозмірних матеріалів. Це прискорить розроблення нових нанопрепаратів для профілактики, діагностики і лікування різних захворювань, а також створення сучасних економічно вигідних та екологічно безпечних нанотехнологій одержання наноструктурних матеріалів.

На цей час спостерігається інтенсифікація досліджень із вивчення нових явищ, характерних для наноматеріалів: гігантський магнітний опір, ефекти розмірного квантування тощо. Також створюють нову сучасну апаратуру для дослідження наночастинок розміром 0,1–100 нм (електронний мікроскоп, фазово-контрастний мікроскоп, сканувальний тунельний мікроскоп та ін.).

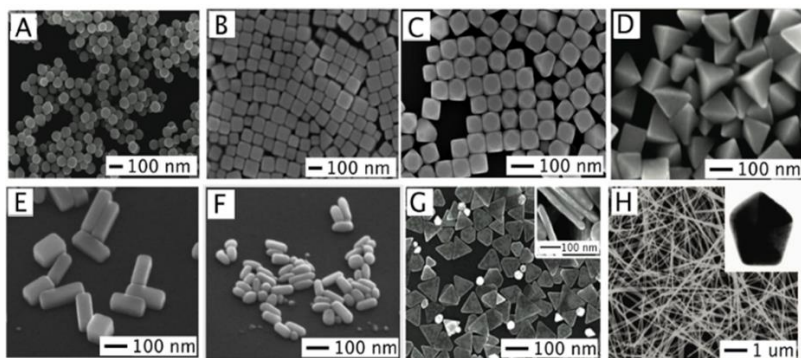


Рисунок 2.9 – Наночастинки срібла: сфери (А); куби (В); усічені куби (С); конуси (D); біпіраміди (Е); сфероїди (F); плоскі трикутники (G); дроти (H)

Особливої уваги також заслуговують дослідження з вивчення токсичності наноматеріалів органічної і неорганічної природи. Токсичність наноматеріалів

залежить від їх способу отримання, розмірів, структури, фізичної природи, а також біологічних структур, на які вони впливають. Важливим науковим і соціальним напрямом досліджень також є проведення досліджень із вивчення можливого токсичного впливу наноструктур на живі клітини та довкілля і розроблення методів запобігання чи зменшення негативної дії наноматеріалів на довкілля. Наночастинки металів (срібла, міді, заліза) можуть бути субстанціями для створення оригінальних лікарських препаратів, високочутливих діагностичних засобів, медикаментів для лікування та профілактики багатьох інфекційних та неінфекційних захворювань. Серед наноструктур металів із вираженими біоцидними властивостями найбільш вивченими є наночастинки срібла і міді, які активно застосовують під час розроблення нових лікарських засобів, створення виробів медичного призначення, синтетичних тканин та пакувальних матеріалів із протимікробною активністю тощо. Відомо, що наночастинки срібла є перспективним протимікробним, протизапальним та імуномодельючим агентом. У медицині також застосовують наночастинки міді та заліза.

Оптичні властивості наносрібла – це властивості, пов’язані із взаємодією світла з наночастинками. Оскільки срібло, як і інші благородні метали, демонструє залежний від розміру та форми оптичний ефект, відомий як **локалізований поверхневий плазмовий резонанс (LSPR)** на нанорозмірі. LSPR залежить від розміру, форми та середовища, де знаходяться наночастинки. Змінюючи ці параметри, можна керувати оптичними властивостями наночастинок Ag, зміщувати сам резонанс у потрібну спектральну область для отримання максимального оптичного відгуку металевих наноструктур у діапазоні «біологічного вікна прозорості» живих тканин.

Електричні властивості. Наночастинки срібла як відомо мають високу електропровідність і залежать від розміру, форми, концентрації та середовища. Змінюючи ці

параметри, можна керувати їх електричними властивостями та змінювати в межах широкого діапазону. Наприклад, стабілізовані наночастинки срібла істотно впливають на електричні властивості полімерів за відносно низьких концентрацій нанонаповнювача (~ 1 %). Водночас електропровідність проявляє екстремальну поведінку зі збільшенням вмісту наповнювача в системі.

Методи синтезу наносрібла. На даний час застосовують різноманітні методи синтезу нанометалів і, зокрема, наносрібла. Найпоширенішими є такі. Наприклад, такий метод, як **волога хімія** (Wet Chemistry), передбачає зародження наночастинок у спеціальному розчині, який містить розчинні комплекси іонів аргентуму, наприклад, AgNO_3 або AgClO_4 , які відновлюються до колоїдного срібла за допомогою відповідних підібраних відновників. За збільшення концентрації наночастинок у розчині утворюється кластер, і коли він досягає певного розміру, відомого як критичний радіус, він стає енергетично сприятливим і, отже, достатньо стабільним, щоб продовжувати рости. Потім кластер (колоїдна частинка) і далі росте, оскільки більше атомів аргентуму дифундує через розчин і приєднується до поверхні колоїдної частинки. Але, що цікаво і важливо, ріст і, отже, розмір наночастинок контрольований, тому що за збільшення розміру наночастинок, зменшується концентрація йонів аргентуму в розчині до певного порогу. На цьому порозі нові наночастинки припиняють утворюватися, а інші молекули в розчині дифундують і прикріплюються до поверхні. Цей процес стабілізує поверхневу енергію частинки та блокує нові іони аргентуму від зв'язування з поверхнею. Прикріплення блокувальних, стабілізуювальних агентів, лігандів уповільнює і зрештою зупиняє ріст частинки за певного заданого розміру.

Біологічний синтез (Biological Synthesis) наночастинок забезпечує засоби для вдосконалення техніки синтезу наночастинок порівняно з традиційними методами,

які вимагають використання шкідливих відновників. Проблеми з хімічним виробництвом наночастинок срібла зазвичай пов'язані з високою вартістю, а довговічність частинок невелика через можливу агрегацію. Пошук заміників стандартним хімічним методом із доволі агресивними розчинами спричинив появу застосування біологічних організмів для відновлення іонів аргентуму в розчині до колоїдних наночастинок. Бактеріальний і грибовий синтез наночастинок є практичним, оскільки бактерії та гриби легко обробляти, і їх можна легко модифікувати генетично. Це надає засоби для розроблення біомолекул, які можна синтезувати у вигляді різних форм і розмірів із високим виходом. Наприклад, грибові штами, такі як *Verticillium*, і бактеріальні штами, такі як *Klebsiella Pneumoniae*, можна використовувати для синтезу наночастинок срібла. Також для інтесифікації і стабілізації процесу відновлення іонів аргентуму із розчину з утворенням наночастинок срібла можна застосовувати витяжки деяких рослин, наприклад, листя герані, камелії, сосни, хурми, гінко, магнолії та ін. Водночас установлено, що додавання екстракту листя герані до розчинів нітрату аргентуму призводить до швидкого відновлення їх іонів, а отримані наночастинок є особливо стабільними і мають нанорозмір 16–40 нм.

Крім відомих методів синтезу наночастинок благородних металів різної конфігурації, на перший план виходить проблема вдосконалення цих методів, розроблення нових, що дасть можливість керованого синтезу наночастинок певного заданого розміру і форми, їх стабілізація. Це відкриває нові можливості та перспективи використання таких нанооб'єктів. Досі відкритим питанням є вдосконалення умов і методів синтезу наночастинок срібла та стабілізації їх колоїдів. Так, останніми роками проводять дослідження із впливу різноманітних опромінь на розчини електролітів у процесі синтезу наночастинок. Наприклад, цікавим є вплив електромагнітного

випромінювання на утворення наночастинок срібла та зміну їх геометричної форми за допомогою методу фотостимульованого відновлення іонів срібла із сольового розчину. Застосування світла для контролю процесу керованого утворення та росту наночастинок доволі перспективне. Оскільки наноб'єкти мають здатність поглинати випромінювання певної довжини хвилі, то використання фотонних потоків є ефективним засобом для модифікації просторової форми наночастинок. Фотостимульоване відновлення порівняно з хімічними методами синтезу має певні переваги. Утворені колоїдні розчини відрізняються вищою чистотою синтезованих наночастинок та не потребують охолодження. Крім того, у разі фотостимульованого відновлення можливий синтез наночастинок і в твердих середовищах і за низьких температур.

РОЗДІЛ 3

МАТЕРІАЛИ, СПОРІДНЕНІ З АЛМАЗОПОДІБНИМИ

До алмазоподібних матеріалів (порошків, плівок, покриттів відносять не лише матеріали на основі карбону з кристалічного решіткою ґраткою, подібною до алмазу, а й багато інших матеріалів, до складу яких не входить карбон. Традиційно до алмазоподібних матеріалів належать усі матеріали, що мають дуже велику твердість, тобто подібну до алмазу (алмаз за шкалою Мооса (мінералогічною) має максимальну твердість 10).

До матеріалів із високою твердістю можна віднести нітриди перехідних металів – Ti, Nb, Zr та ін.; бориди – Ti, Zr, Y, W; карбідів – W, Zr та ін. Більш детально ми розглянемо методи одержання та властивості матеріалів, споріднених з алмазоподібними, на прикладі нітридів, боридів та карбідів металів.

3.1 Методи отримання

Умовно всі методи отримання матеріалів, споріднених з алмазоподібними, можна класифікувати на фізичні (термічне випаровування, йонне осадження) та хімічні (осадження з газової фази, термічне розкладання, нітрування). Їх можна узагальнити у вигляді таблиці 3.1.

Розглянемо фізичні методи осадження матеріалів.

Термічне випаровування. У зв'язку з високою температурою плавлення більшості карбідів, нітридів та боридів цей метод використовують рідко. Суть методу полягає в електронно-променевому або лазерному випаровуванні речовин (наприклад, боридів, нітридів) за одночасного нагрівання підкладки до 920–1 870 К.

Таблиця 3.1 – Основні методи отримання плівок (покриттів)

Метод	Основний різновид	Сполука
Фізичні методи		
Термічне випаровування	Активоване реактивне розпилення (АРР)	Нітриди, карбіди
	Електронно-променеве нагрівання	Бориди, карбіди
	Лазерне оброблення	Нітриди, карбіди
Іонне осадження	Іонно-дугове розпилення	Нітриди, карбіди
	Магнетронне розпилення (МР)	Нітриди, бориди, карбіди
	Іонно-променева оброблення	Нітриди, бориди
	Імплантація	Нітриди, бориди, карбіди
Хімічні методи		
Осадження з газової фази	Плазмово-активовані процеси	Нітриди, бориди, карбіди
Термічне розкладання	Газоподібні та конденсовані прекурсори (сполуки)	Нітриди, бориди
Азотування (нітрування)	Низькотемпературні методи, імплантація	Нітриди

Іонне осадження (PVD або технологія плазмо-активованих процесів. Існує декілька різновидів йонного осадження:

- йонно-дуговий розряд (ЙДР);
- магнетронне розпилення (МР);
- йонно-променеве оброблення (ЙПО).

Йонно-дуговий розряд утворюється в атмосфері азоту чи вуглецевій атмосфері (метан, етан та ін.). Найчастіше використовують реактивні середовища з $\text{Ar} + \text{N}_2$ під час одержання нітридів або $\text{Ar} + \text{C}_n\text{H}_m$ (метан, етан) – під час одержання карбідів за тиску 10^{-3} мм рт. ст. Також використовують металеві катоди (Ti, Ir, Mo, W, Cr) залежно від поставленого завдання.

За *магнетронного* розпилення можна використовувати не лише катоди з металів і сплавів, а й катоди з різних сполук (TiN, ZnN та ін.). До того ж температуру підкладки можна знизити до 370–470 К. Ці фактори значно розширюють можливості одержання плівок в аморфному і нанокристалічному станах.

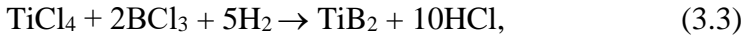
Існує багато варіантів магнетронного розпилення: розпилення за постійного струму, високочастотне розпилення і т. д. Однак ступінь іонізації, кінетична енергія іонів та швидкість осадження майже в усіх випадках нижчі, ніж за йонно-дугового розпилювання (ЙДР).

За йонно-променевого оброблення відбувається вибивання атомів мішені за рахунок бомбардування її поверхні йонними пучками. На рисунку 3.1 подана схема йонно-стимульованого осадження нітридних плівок.

Перейдемо до розгляду хімічних методів осадження.

Осадження з газової фази. Традиційно CVD-технологія (хімічне осадження) пов'язана з високотемпературними газовими реакціями таких типів:





і давно застосовується для одержання зносостійких захисних шарів, плівок і покриттів. Здебільшого температурний інтервал осадження CVD-плівок становить 1 173–1 373 К, швидкість осадження – 0,03–0,2 мкм · хв⁻¹.

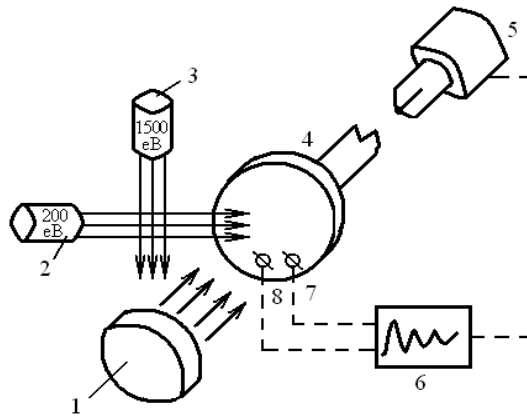


Рисунок 3.1 – Схема бінарного йонно-стимульованого осадження нітридних плівок: 1 – мішень (Ti, Zr, Hf); 2 – джерело йонів азоту, суміші йонів; 3 – джерело йонів аргону, ксенону, для мішені; 4 – підкладка; 5 – механізм кутового обертання; 6 – фіксатор координат; 7 – лічильник густини струму; 8 – лічильник швидкості осадження

Пошук можливостей зниження температури процесу, обумовлений переважно вимогами електроніки та машинобудування, привів до створення різних варіантів фізично стимульованих режимів, у яких використовуються плазмова і лазерна техніка, електронний циклотронний резонанс. Для цих варіантів характерні такі особливості:

- температура осадження знижується до 500–800 К;

– швидкість осадження становить 10^{-3} –
0,2 мкм · хв⁻¹;

– використовуються металоорганічні прекуртори тиску тетрадиметил(етил)амідів – $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Ti}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4$ та ін., що мають високий тиск пари;

– порівняно зі звичайною CVD-технологією ці методи вимагають особливих приладів, тому їх використання здебільшого економічно доцільне лише в електроніці.

Вищеописаними методами можна отримати за відносно низьких температур (500–700 К) такі нітриди: TiN , Zr_3N_4 , Hf_3N_4 , VN , Nb_3N_4 та Ta_3N_5 .

Термічне розкладання. Термоліз газоподібних і конденсованих прекурсорів для одержання плівок використовують доволі рідко. Щодо плівок нітриду і карбонітриду титану, то можна отримувати термічним розкладанням металоорганічних сполук типу тетрадіалкіламідів титану.

Осадження плівок боридів титану, цирконію і гафнію термолізом гідридів бору можна провести за досить низьких температур розкладання (400–550 К) і водночас відбувається утворення як аморфних, так і кристалічних плівок, що мають достатню металічну провідність. Остання властивість особливо важлива для використання цих плівок в електроніці як дифузійних бар'єрів.

Нітрування. Нітрування можна провести різними методами:

– йонною і лазерною імплантацією азоту в тонкі металеві плівки або поверхневі шари;

– низькотемпературним (673 К) нітруванням гідразином.

Водночас порівняно з методами осадження з газової фази і термічного розкладання метод нітрування не має особливих переваг.

3.2 Хімічний склад і кристалічна структура

Склад і структура плівок та покриттів деякою мірою залежать від методу їх отримання. Особливо це стосується вивчення складу і дефектності, для цього застосовують багато методів: РФА, електронну оже-спектроскопію (ЕОС), сканувальну та просвічувальну електронну мікроскопію (СЕМ, ПЕМ), спектроскопію оберненого резерфордівського розсіювання (СОРР), електронний мікрозондовий аналіз (ЕМА), вторинну йонну мас-спектроскопію (ВІМС), сканувальну тунельну та атомно-силову мікроскопію (СТМ, АСМ), електронний циклотронний резонанс (ЕЦР) та ін. Для достовірності результатів застосовують два і більше методів. Склад та структуру плівок нітридів і карбідів розглянемо на прикладі нітриду титану та карбиду вольфраму.

3.2.1 Нітрид титану

У процесі становлення технології отримання нітриду титану використовували різні методи: конденсацію плівок Ті в атмосфері азоту, хімічні методи, метод імплантації йонів N^+ у масивний матеріал чи тонку плівку (див. табл. 3.2). На цей час набули великого поширення декілька варіантів йонно-плазмового осадження: АРР, йонне розпилення, плазмове осадження та осадження з йонних пучків. Із цих чотирьох методів ефективним є метод плазмового осадження. Дані таблиці 3.2 дають уявлення про фазовий склад покриттів Ті залежно від параметрів осадження методом вакуумного дугового розряду (ПВДР).

Таблиця 3.2 – Фазовий склад покриттів Ti залежно від умов осадження

p_N , Па	I, А	U, В	Фазовий склад
0	60	50	α -Ti
0	60	200–250	α -Ti
0,08	60	200	δ -TiN + α -Ti
0,56	60	190	δ -TiN
0,08	140	100	δ -TiN + α -Ti
0,30	75	250	δ -TiN + ϵ -Ti ₂ N + α -Ti
0,56	60	210	α -Ti

На основі електронографічних і рентгенографічних даних були встановлені типи й параметри ґраток деяких нітридів титану: ϵ -Ti₂N має тетрагональну ґратку з $a = 0,4943$ – $0,4946$ нм; TiN_x; TiN_y, TiC_yN_x мають ГЦК-ґратку з параметрами $a = 0,444$; $0,431$ та $0,425$ нм.

Здебільшого синтез плівок супроводжується утворенням надстехіометричних сполук (тобто x і y – не цілі числа). Необхідно відзначити, що різні методи іноді дають різні результати відносно складу плівок. Домішка кисню – одна з найпоширеніших домішок, наявність якої залежить від «вакуумної гігієни». Наприклад, на рисунку 3.2 показана концентраційна залежність домішкових елементів від парціального тиску кисню. Залежність побудована за результатами досліджень, отриманих методом оже-електронної спектроскопії.

Аналіз свідчить про те, що за парціального тиску кисню вище ніж $\sim 10^{-4}$ Па (загальний тиск $\sim 10^{-1}$ Па) спостерігаються зниження концентрації азоту й підвищення вмісту кисню.

Структура. Структура нітриду титану досліджена досить детально. Відзначено зменшення періоду ґратки за відхилення від стехіометрії як для звичайних, так і для плівкових зразків нітриду титану. Абсолютні значення періодів ґраток у плівках зазвичай більші, ніж у масивних

зразках. Характерно, що період ґратки залежить від товщини плівки.

Морфологія структурних особливостей плівок TiN може бути охарактеризована як стовпчата і хаотична з широкою гамою проміжних варіантів.

Акцентуємо увагу на деяких властивостях плівок TiN. Зміна електроопору (ρ) в області гомогенності не є монотонною. Збільшується ρ за відхилення від стехіометрії в менший бік ($n < 1$), що пов'язано з розсіюванням носіїв на структурних вакансіях у неметалевій ґратці.

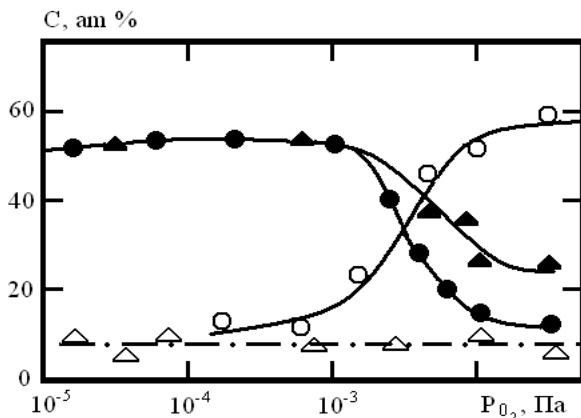


Рисунок 3.2 – Залежність концентрації кисню (1), азоту (2), вуглецю (3) і титану (4) на поверхні плівок TiN від парціального тиску кисню

Таблиця 3.3 – Питомий опір і мікротвердість деяких нітридів

Нітрид	Метод отримання	$\rho \cdot 10^8$, Ом · м	Метод отримання	H_c , ГПа	Товщина, мкм
1	2	3	4	5	6
Ti _x N ($x \cong 2$)	MP	~ 200	–	–	–
TiN _{0,86}	Електрон. циклотрон. резонанс	45	Йонно-дугувий розряд	21,2 ± ± 0,5; ~28	20–25 5

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6
TiN _{0,98}	APP	110	MP	~24	5
TiN _{1,06}	APP	82	Вакуум- не осад- ження	32,4 ± ± 3,7	5
TiN _x (x ≅ 1) (монокр.)	MP	18	–	–	–

Значне зростання ρ за $n > 1$ обумовлене переходом до сполук із неметалевою провідністю. У таблиці 3.3 подана інформація про електропровідність нітридів титану.

Нітриди титану в області гомогенності мають різний колір: TiN $\sim 0,5$ – металево-сірий; TiN $\sim 0,8$ – яскраво-жовтий; TiN_{0,95–0,97} – золотаво-жовтий; TiN $\sim > 1,0$ – коричневий.

Твердість плівок TiN залежить від багатьох факторів, насамперед від методу отримання плівки, стехіометричного відношення Ti/N, товщини плівки тощо. Так, твердість TiN може мати значення (17–35) ГПа.

Дослідження структури і властивостей TiN-плівок і покриттів засвідчили, що їх службові характеристики визначаються хімічним і фазовим складом, мікроструктурою, кристалографічною орієнтацією, дефектами кристалічної ґратки тощо.

3.2.2 Карбід вольфраму

Систематичні дослідження умов утворення пліткових карбідів вольфраму (α -W₂C, β -W₂C і WC) та їх кристалічної структури проведені в праці В. М. Ієвлева.

Синтез карбідів здійснювався термовідпалюванням або за фотонного оброблення (ФО) пліткових систем W/C, C/W/C, C/W/W/C. Кристалічну структуру і фазовий склад досліджували методами ПЕМ і рентгенографії. Товщина багат шарових зразків мала такі значення: 0,1 (W/C, C/W/C)

та 0,5 мкм (W/C і C/W.../W/C). Аналіз елементного складу здійснювали методом ОЕС.

Оскільки фазові перетворення за двох методів відпалювання майже ідентичні, то можна говорити лише про субструктурні відмінності – щодо двох методів термооброблення. Наведені в таблиці 3.4 дані дозволяють зрозуміти, в чому полягає відмінність фазового складу за ФО чи швидкого термічного відпалювання.

Таким чином, за ФО фаза WO_3 не утворюється, а за швидкого термооброблення ($\tau_b \cong 2c$) фаза ОЦК W не повністю карбідизується, хоча за збільшення τ_b до 10 с з'являється карбід WC разом із W_2C (відзначимо, що за ФО вдається синтезувати однофазний нанокристалічний карбід WC). Рентгенографічні дослідження дозволяють визначити тип і параметри ґратки карбідних фаз. Фаза W_2C має дві поліморфні модифікації з орторомбічною (часто її називають ромбічною) ($a = 0,472$; $b = 0,603$ та $c = 0,518$ нм) та гексагональною ($a = 0,299$ та $c = 0,472$ нм) ґратками. Оскільки у цих двох фазах міжплощинні відстані практично однакові, то їх ідентифікацію необхідно здійснювати шляхом додаткового аналізу інтенсивностей дифракційних ліній. Карбід WC має гексагональну ґратку з параметрами $a = 0,291$ та $c = 0,284$ нм.

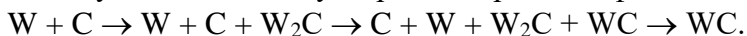
Таблиця 3.4 – Фазовий склад за термо- і фотонного оброблення

Багато-шарова система	Режим синтезу, Дж · см ⁻²	Фазовий склад	T _n , K	Час відпалювання, с	Фазовий склад
1	2	3	4	5	6
W/C	260	W ₂ C	–	–	–
	450	W ₂ C			
	450	WC			
C/W/C	–	–	970	2	W
			1 270	2	W + WO ₃
			1 350	2	W + W ₂ C
			1 350	10	W ₂ C + WC

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4	5	6
C/W/.../W	200	W ₂ C	–	–	–
/C	260	W ₂ C			
	260	WC			

Якщо узагальнити результати досліджень, то можна подати таку послідовність утворення карбідних фаз:



Поряд із цим у товстих плівкових системах спостерігаються деякі відхилення від цієї схеми.

Семінарські заняття
Семінар на тему
«Алмазні та алмазоподібні матеріали
на основі карбону»

1 Історія розвитку хімічного синтезу алмазів, сировина та умови синтезу.

2 Методи і суть механізму синтезу алмазів.

3 Будова та структурні характеристики полікристалічних алмазних плівок.

4 Загальна характеристика методів одержання АПП, їх класифікація і характерні особливості.

5 Особливості електрохімічних і електророзрядних методів одержання АПП.

6 Особливості атмосферних методів одержання АПП, умови синтезу, вихідна сировина, будова реакційної камери.

7 Емісійні властивості алмазоподібних плівок.

8 Одержання гідрогенізованих аморфних алмазоподібних a-C:H-покриттів.

9 Застосування легувальних елементів для синтезу АПП та їх вплив на провідні властивості плівок.

10 Одержання ультрадисперсних та наноалмазів, особливості технології.

Список літератури

1. Поликристаллические алмазные пленки, выращиваемые методом химической транспортной реакции на чужеродных подложках / Н. Д. Самсоненко, Н. И. Носанов, С. Н. Самсоненко и др. // Proceedings of 4th International Symposium on Diamond Films and Related Materials. – Kharkov : NSC «КНІРНТ», 1999. – Р. 27–35.

2. Аксенов И. И. Синтез безводородных пленок алмазоподобного углерода / И. И. Аксенов, В. Е. Стрелецкий // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2001. – С. 97–105.

3. Эмиссионные свойства алмазных пленок / Ю. П. Топоров, Л. Л. Буйлов, А. Е. Алексенко и др. // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2002. – С. 157–161.

Задачі та вправи

Задача 1 Викласти фізико-хімічні основи методу йонно-стимульованого осадження нітридних плівок.

Задача 2 Електронографічні дослідження ГЦП-фази W_2C свідчать, що найбільш інтенсивні лінії (002) і (110) мають міжплощинні відстані 0,235 нм і 0,177 нм. На основі цих даних оцінити величину параметрів a і c ГЦП-гратки.

Задача 3 Згідно з довідниковими даними плівковий нітрид титану має ГЦК-гратку з параметром $a = 0,424$ нм, причому радіус іона Ti має величину $r^+ = 0,147$ нм. Зважаючи на ці дані, оцінити величину радіуса (r^-) іона азоту.

Задача 4 Зважаючи на довідникові дані, зазначити фізичні й хімічні методи отримання нанокристалічних нітридів і карбідів.

Список літератури

1. Васильев М. А. Покрытия из TiN, осажденные методом вакуумного дугового разряда (обзор) / М. А. Васильев, В. Е. Панарин, А. А. Ткачук // Металлофиз. новейшие технологии. – 2000. – Т. 22, № 11. – С. 58–71.

2. Синтез пленок карбидов W при быстром фотонном отжиге пленочных гетероструктур W/C / В. М. Иевлев, О. В. Сербин, С. Б. Куцев и др. // Алмазные пленки и пленки родственных материалов. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 2003. – С. 302–309.

Семинар на тему

«Графен як перспективний матеріал електроніки»

1 Історія відкриття і методи отримання графену.

2 Властивості графену (електронна структура, механічна міцність, теплопровідність).

3 Графен як алотропна форма карбону, його гібридизація.

4 Застосування графену в електроніці (сонячні батареї, фотоелектронні датчики, сенсорні екрани, світлодетектори тощо).

5 Перспективи застосування графену як суперконденсатора, акумуляторів тощо.

Список літератури

1. Graphene-clad textile electrodes for electrocardiogram monitoring / М. К. Yapici, Т. Alkhidir, Y. A. Samad, K. Liao // Sens. Actuators B Chem. – 2015. – P. 221.

2. Фейк: Оксид графену входить до складу вакцини від COVID-19 [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://www.stopfake.org/uk/fejk-oksidi-grafenu-vhodit-do-skladu-vaktsini-vid-covid-19/>.

3. Perspective of graphene-based electronic devices: Graphene synthesis and diverse applications [Electronic resource]. – Access mode : <https://pubs.aip.org/aip/apm/article/7/2/020901/150768/>.

ЧАСТИНА 2 НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ

РОЗДІЛ 4 ФУЛЕРЕНИ І МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ

4.1 Загальна інформація та історія відкриття фулеренів

Фулерени – одна з кількох **алотропних модифікацій карбону**. Найвідоміший фулерен – молекула C_{60} , яка має ідеальну форму **футбольного м'яча**. У попередніх розділах розглянуто такі алотропні модифікації карбону:

- алмаз (sp^3 -гібридизація);
- лонсдейліт (sp^3 -гібридизація);
- графіт (sp^2 -гібридизація);
- аморфний вуглець;
- карбін – лінійна форма (sp -гібридизація);
- графен.

У цьому розділі подана інформація про фулерени та їх похідні, вуглецеві нанотрубки й інші матеріали на основі фулерену:

- вуглецеві нанотрубки (sp^2 -гібридизація);
- фулерени, зокрема C_{60} , C_{70} та ін. (sp^2 -гібридизація).

Уперше можливість існування високосиметричної молекули карбону, що нагадує футбольний м'яч, була передбачена японськими вченими Є. Осава, і З. Йошида у 1970 р. Фулереном називають замкнені молекули типу C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , в яких усі атоми карбону знаходяться на сферичній чи сфероїдальній поверхні. Центральне місце серед фулеренів займає молекула C_{60} , що характеризується високою симетрією і високою стабільністю. Структурно кластер C_{60} являє собою усічений ікосаедр з атомами карбону в кожній вершині, які утворюють по три зв'язки один з одним.

Відмітимо, що в 1984 р. українські вчені Л. Палатник та ін. спостерігали нову модифікацію карбону з металевою

провідністю, яку вони назвали γ -C. Параметр ґратки γ -C $a = 0,357$ нм і утворюється він у процесі низькотемпературного відпалювання аморфних плівок C, які в процесі отримування опромінювалися іонами аргону. γ -C стійкий до температури 1070 °C, а за подальшого нагрівання переходить у графіт. Історія відкриття фулерену виявилася ефектною і повчальною: у ній пересіклися геометричні міркування, квантово-хімічний розрахунок й астрономічні спостереження, що передували лабораторному хімічному експерименту.

Починаючи з 1966 року, Е. Донс, А. Бочвар, Г. Крото та ін. дослідники передбачали, що C може формувати об'ємні замкнені структури у вигляді багатошарових кластерів, які потім почали називати *фулеренами* (Ф). Відзначимо найбільш важливі моменти історії відкриття фулеренів.

По-перше, деякі лінії у спектрах червоних гігантів (астрофізичні дослідження 80-х ХХ ст.) можна було пояснити, зважаючи на гіпотезу про існування відносно стійких кластерів C із декількох десятків атомів (виявлені смуги в спектрах зірок свідчили про існування чисто вуглецевих молекул різного розміру).

У 1985 англійські вчені Харольд Крото і Річард Смоллі почали проводити дослідження вже в «земних» умовах. Вони вивчали маспектри випарювань графіту, одержаних під ударом лазерного променя, і виявили, що в спектрах є два сигнали, інтенсивність яких набагато вища, ніж усіх інших. Сигнали відповідали масам 720 і 840, що свідчило про існування великих агрегатів із вуглецевих атомів – C_{60} і C_{70} . Маспектри дозволяють установити лише молекулярну масу частинки і не більше того, однак цього виявилось досить, щоб фантазія вчених запрацювала. Під час подальших досліджень до них приєднався Роберт Керл. У підсумку була запропонована структура багатогранника, зібраного з п'яти- і шестикутників.

По-друге, як стійка модифікація (фаза) карбону фулерен був відкритий у 1991 році (Г. Крото, Р. Смоллі і Р. Керл, Великобританія, Нобелівська премія з хімії в 1996 р., рис. 4.1). Спочатку в маспектрах спостерігався характерний пік для C_{60} . Було висунуто припущення, що кластер має форму усіченого ікосаедра, який складається із 12 п'ятикутників і 20 шестикутників. Атоми С утворюють своєрідний каркас.



Рисунок 4.1 – Нобелівські лауреати Г. Крото, Р. Керл і Р. Смоллі

Фулерен C_{60} є найсиметричнішим і найбільше вивченим із сімейства фулеренів. Товщина сферичної оболонки – 0,10 нм, радіус молекули C_{60} – 0,357 нм. Доведено, що за кімнатної температури молекули C_{60} обертаються навколо осі рівноваги з частотою 1 012 об/с. За зниження температури обертання сповільнюється. Фулерени відрізняються високою хімічною інертністю стосовно процесу мономолекулярного розпаду. Молекула C_{60} зберігає свою термічну стабільність до 1 700 $^{\circ}C$. Однак за наявності кисню, зокрема на відкритому повітрі,

окиснювання цієї форми вуглецю спостерігається за значно більш низьких температур.

У 2000 р. був винайдений найменший із фулеренів – кластер C_{20} , у якому зв'язок С–С утворює лише п'ятикутники, а шестикутники відсутні. Приклади моделей фулеренів показано на рисунку 4.2.

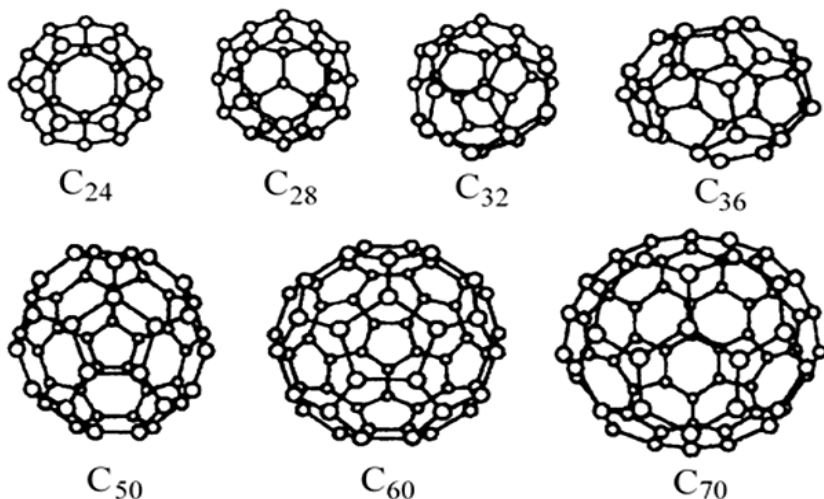


Рисунок 4.2 – Моделі фулеренів

Дослідження показали, що фулерени становлять ціле сімейство:

C_{20} , C_{28} , C_{32} , C_{50} ; C_{60} , C_{70} , C_{82} , C_{96} ; C_{240} , C_{540} , C_{960} і т. д.

___Малі___ || ___Середні___ || ___Гіганти___ |

Виявлено, що високу стабільність має також і молекула C_{70} , форма якої – замкнений сфероїд. У цей час встановлено, що елементарний вуглець здатний утворювати складні ввігнуті поверхні, які складаються з п'яти-, шести-, семи- і восьмикутників. Найбільш стабільними є ті

фулерени, для яких виконується правило ізольованих пентагонів, тобто кожний пентагон оточений п'ятьма гексагонами. Першим представником цього сімейства є фулерен C_{60} , другим – фулерен C_{70} (рис. 4.3). Усі наступні фулерени мають хоча б один ізомер, що підлягає правилу ізольованих пентагонів.

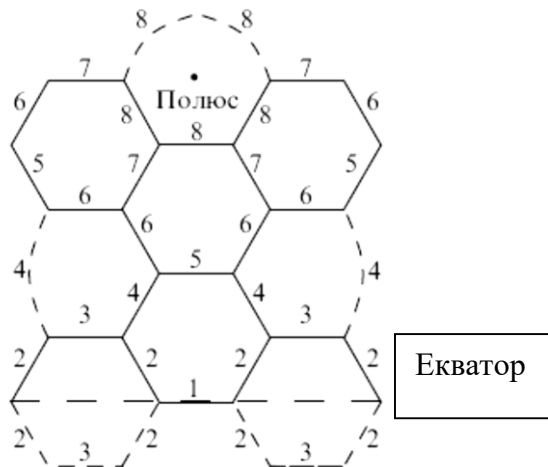


Рисунок 4.3 – Структура та зв'язки в молекулі C_{70}

Згідно з рекомендаціями IUPAC, фулерени визначаються як замкнені сферичні багатогранники, побудовані з трічі координованих атомів карбону, які мають 12 пентагональних і $(n/2 - 10)$ гексагональних граней, де $n > 20$. Інші замкнені сферичні багатогранники, побудовані з трічі координованих атомів карбону, називають квазіфулеренами.

Одним із сімейств складних і незвичайних вуглецевих кластерів є *тороїдальні* форми карбону. Такого виду молекули були експериментально зафіксовані в 1992 році. Вони являють замкнені поверхні, що складаються з вуглецевих багатокутників (п'яти-, шести- і семикутників). Наявність у їх сполуці п'ятикутників

спричинює позитивне скривлення поверхні, у той час як семикутники, навпаки, забезпечують негативну кривизну.

Подібні молекули мають досить складну форму. Вони можуть містити різну кількість атомів (від 80 до декількох тисяч, рис. 4.4).

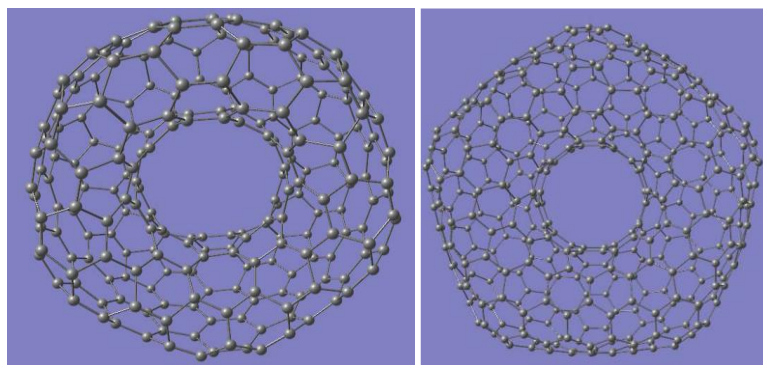


Рисунок 4.4 – Фулерен C_{240} (а) та C_{400} (б)

Свою назву фулерени одержали за прізвищем архітектора Бакмінстера Фулера, який сконструював купол і павільйон США на виставці у Монреалі у 1967 році у вигляді сполучених пентагонів та гексагонів (рис. 4.5).

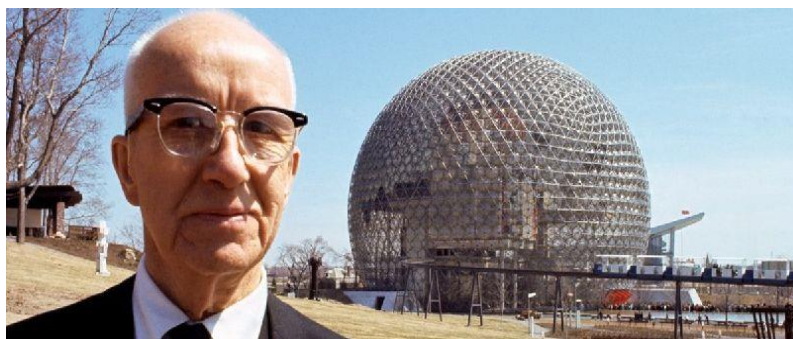


Рисунок 4.5 – Бакмінстер Фулер

А. Ейлер одержав формулу для різних поверхонь:

$$N_n \cdot 6 - n = 12 s, \quad (4.1)$$

де n – розмірність; N_n – кількість багатокутників розмірності n ; s – характеристика кривизни поверхні. Оскільки для кулі $s = 1$ і для площини $s = 0$, то з формули випливає, що для утворення сферичної поверхні (поверхні фулерену) необхідно 12 пентагонів ($n = 5$) та довільну кількість гексагонів ($n = 6$).

Більше ніж третина елементів періодичної системи можуть бути розміщені всередині молекули C_{60} . Фулерени можуть використовуватись як сорбенти, оскільки мають високу сорбційну здатність, про що свідчить зміна їх властивостей у різних газових середовищах.

Особливості будови визначають «аномальні» фізико-хімічні властивості фулеренів. Найбільше досліджений фулерен C_{60} має чорний колір і є найбільш «чистим» з алотропів карбону. Густина фулерену становить $1,7 \text{ г/см}^3$, тобто значно менша від густини графіту й алмазу, що обумовлено порожнистістю молекул фулерену.

Фулерен нерозчинний у воді, однак, на відміну від алмазу і графіту, розчиняється в деяких органічних розчинниках, що використовується під час виробництва й очищення фулеренів. Фулерени є «сировинним» матеріалом для утворення наноструктур («фулеренових речовин») із різними властивостями – кристалів, покриттів, полімерів, що є перспективними для застосування в електроніці, оптоелектроніці, енергетиці, матеріалознавстві, біотехнології, медицині та інших галузях. Кількість варіантів фулеренових матеріалів уже сьогодні становить більше ніж 10 000.

Одним із напрямів є впровадження всередину молекули фулерену атомів (чи молекул) різних елементів (металів, неметалів) без порушення її цілостності. Такі фулерени називають ендофулеренами чи легованими

фулеренами. Крім ендофулеренів, фулерени здатні утворювати екзоедричні сполуки (екзофулерени), в яких атоми інших елементів, іони чи молекули містяться зовні вуглецевої оболонки.

4.2 Методи одержання фулеренів

Якийсь час фулерен був доступним лише в кількостях, достатніх для спектральних досліджень, але не хімічних. Одержати фулерен у помітних кількостях вдалося Д. Хаффману і В. Кретчмеру в 1990 р. Принципова схема їх установки подана на рисунку 4.6.

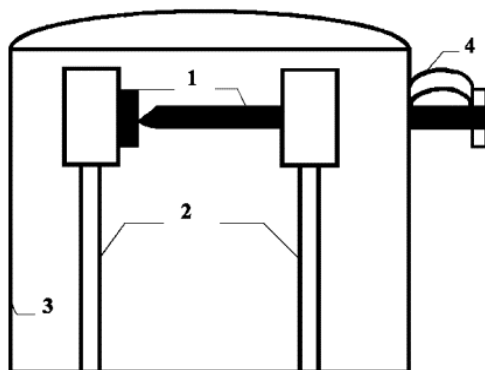


Рисунок 4.6 – Схема установки В. Кретчмера та ін.:
1 – графітові електроди; 2 – мідна шина (охолоджується);
3 – мідний кожух; 4 – пружини

Установка працює таким чином. Розпилення графіту відбувається під час пропускання $I = 100 - 200$ А за $U = 10 - 20$ В ($\omega \cong 60$ Гц). За допомогою пружини регулюється інтенсивність дуги і швидкість розпилення графіту (швидкість досягає 10 г/год). У результаті горіння дуги впродовж декількох годин поверхня кожуха 3 покривається сажею, яку зчищають і впродовж 3 годин кип'ятять у толуолі.

Унаслідок цього одержуємо 1 г конденсату, що складається із C_{60} (90 %) та C_{70} (10 %). Описаний спосіб одержання фулерену з тими чи іншими технологічними варіаціями на сьогодні все ще залишається основним. Вміст фулеренів у сажі, яка утворюється, досягає 44 %.

Для одержання фулеренів найчастіше використовують такі методи: розпилення (сублімація) графіту та піроліз вуглеводнів. Для того щоб розпилити графіт, його необхідно нагріти до температур, вищих за 2 000 К. Для цього використовують такі методи нагрівання:

- метод електричної дуги (дуговий);
- резистивне нагрівання;
- нагрівання за допомогою лазера;
- електронно-променевого бомбардування;
- плазмовий метод;
- індукційне розігрівання (із використанням струмів високої частоти);
- магнетронне розпилення.

Найбільш ефективний спосіб одержання фулеренів ґрунтується на термічному розкладанні графіту (рис. 4.7). За оптимальних умов генерації молекул фулеренів нагрівання графіту повинне бути помірним, у результаті чого продукти його розпаду будуть складатися із фрагментів, що є елементами структури молекул фулерену. Водночас руйнуються зв'язки між окремими шарами графіту, але не відбувається розкладання вуглецю, що випаровується, на окремі атоми. За цих умов випаровується графіт, пара складається із фрагментів, що включають шестикутні конфігурації атомів вуглецю. Із цих фрагментів і відбувається збірка молекули C_{60} й інших фулеренів. Для розкладання графіту під час одержання фулеренів використовується як електричне нагрівання графітового електрода, так і лазерне опромінення поверхні графіту.

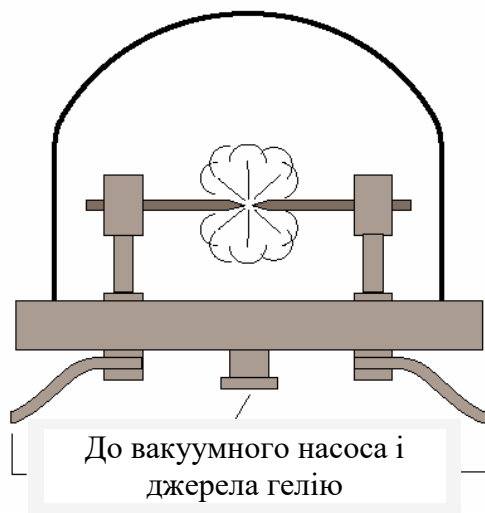


Рисунок 4.7 – Схема установки термічного розкладання графіту

На рисунку 4.8 схематично показано об'єднання двох фрагментів під час синтезу фулерену. Великий фрагмент, що складається із семи шестикутників (30 атомів), згортається в об'ємну структуру, так що штрихові лінії замикають відповідні сторони п'ятикутника. Далі фрагмент, що складається із двох шестикутників (10 атомів), утворить із більшим фрагментом шестикутник (замикається стрілками) і два п'ятикутники (замикаються штриховими лініями). Таким способом із цих фрагментів створюється частина кластера C_{60} , що містить 40 атомів, шість замкнених п'ятикутників і десять замкнених шестикутників. Фулерен C_{60} можна одержати із цього фрагмента додаванням до нього ще двох фрагментів, що становить подвійні шестикутники.

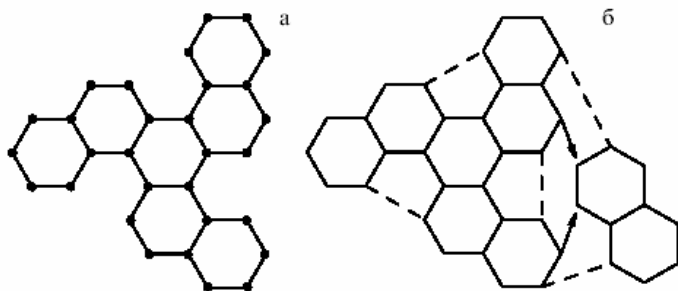


Рисунок 4.8 – Можливий шлях синтезу молекули C_{60} із фрагментів графіту: фрагмент графіту, що може бути основою для синтезу половини фулерену C_{60} (а) та можливий спосіб формування частини замкнутого кластера вуглецю із фрагментів графіту (б)

Процес проводиться в буферному газі гелії. Основна роль гелію, очевидно, пов'язана з охолодженням фрагментів, які мають високий ступінь коливального порушення, що перешкоджає їх об'єднанню в стабільні структури. Крім того, атоми гелію несуть енергію, що виділяється під час об'єднання фрагментів. Перевага гелію перед іншими типами буферного газу пов'язана з характерною для цього атома високою ефективністю гасіння коливально збуджених молекул.

Зазначимо, що, крім розглянутих проблем одержання фулерену, в полі зору науковців перебуває питання про механізм його утворення. Вважається, що такого роду дослідження були започатковані Дж. Гізом (США) у 1991 р. Суть моделі Гіза, після доповнення її ідеями інших дослідників, може бути подана схемою, яка одержала назву «шлях фулерену». Вузловим моментом є утворення фулерену C_{20} , який є термодинамічно стійким.

Вважається, що C_{20} утворюється за схемою $C_{10} + C_{10}^* \rightarrow C_{20}$ (за $T < 2\ 300\ K$), де C_{10}^* – метастабільний Ф. Після утворення C_{20} ріст фулерену здійснюється за рахунок приєднання C_{10} , а після C_{30-40} – за рахунок приєднання C_2 .

На рисунку 4.9 це схематично показано. Хоча це не кінцевий варіант «шляху фулерену».

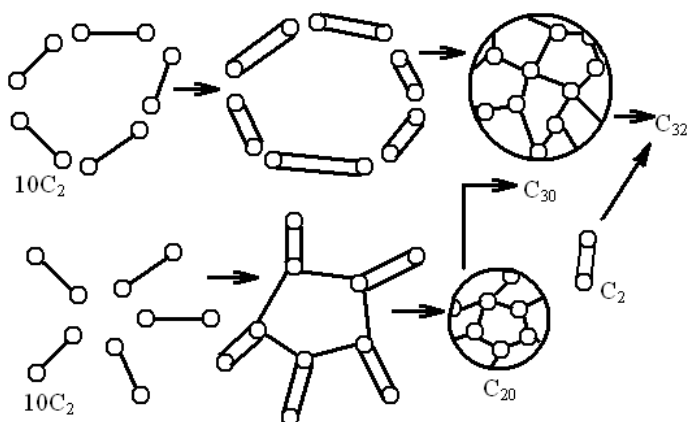


Рисунок 4.9 – Можливий «шлях фулерену»

Найбільш зручний і значно поширений метод екстракції фулеренів із продуктів термічного розкладання графіту (фулереновмісної сажі), а також подальшої сепарації й очищення фулеренів ґрунтується на використанні розчинників і сорбентів. Цей метод передбачає кілька стадій. На першій стадії фулереновмісну сажу обробляють за допомогою неполярного розчинника, за який використовують бензол, толуол та інші речовини. Водночас фулерени, що мають значну розчинність у зазначених розчинниках, відокремлюються від нерозчинної фракції, вміст якої у фулереновмісній фазі становить звичайно 70–80 %. Випаровування одержаного таким чином розчину фулеренів приводить до утворення чорного полікристалічного порошку, що є сумішшю фулеренів різного сорту.

Масспектр подібного продукту показує, що екстракт фулеренів на 80–90 % складається із C_{60} і на 10–15 % – із C_{70} . Сепарація фулеренів, що входять до складу екстракту, базується на принципі рідинної хроматографії. Екстракт

фулеренів, розчинений в одному з розчинників, пропускається через сорбент (алюміній, активоване вугілля), з якого фулерени потім екстрагуються чистим розчинником. Якщо для одержання чистого C_{60} можна обмежитися використанням електродугового розрядника, то одержання вищих фулеренів вимагає наступної досить складної процедури екстракції. Цей спосіб дозволяє не лише відокремити C_{60} від C_{70} , а й нагромадити більші за масою фулерени, що рідко трапляються C_{76} , C_{84} , C_{90} і C_{94} . Ці процеси йдуть паралельно одержанню фулерену C_{60} , відділення якого дозволяє збагатити суміш вищими фулеренами. Відзначимо, що масова частка вищих фулеренів C_{76} , C_{84} , C_{90} і C_{94} у вихідному вуглецевому конденсаті, що використовується для одержання фулеренів C_{60} і C_{70} , не перевищує 3–4 %. Цей метод дозволяє вимити із цього конденсату фулерени C_{60} і C_{70} й одержати таким способом екстракт, що містить вищі фулерени.

Продуктивність кращих хроматографічних установок не перевищує декількох міліграмів за годину, що явно недостатньо для забезпечення потреб дослідників. Вартість вищих фулеренів, (C_{76} , C_{84}) на світовому ринку становить тисячі доларів за грам, що робить їх важкодоступними для наукових лабораторій. У зв'язку з цим відбувається інтенсивний пошук нових, більш дешевих методів одержання вищих фулеренів.

Також цікавими є кінетика і механізм утворення фулеренів у дуговому розряді (рис. 4.10) за наявності водню і кисню. Передбачається, що в каналі дуги водень і вуглець перебувають в атомарному стані. У міру віддалення від каналу за зниження температури газу спочатку відбувається утворення малих (до 10 атомів) чисто вуглецевих комплексів. Вуглецеві комплекси, що надалі ростуть, служать ядрами частинок сажі. Підвищення виходу фулеренів можливе в системах із поданням дрібнодисперсного вуглецю за регулювання параметрами дугового розряду.

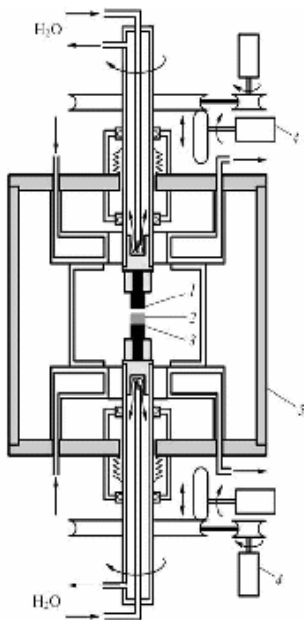


Рисунок 4.10 – Схема
електродугової установки
для синтезу фулеренів:
1 – графітовий анод;
2 – катодний осад;
3 – графітовий катод;
4 – пристрій для переміщення
анода і катода;
5 – камера

Найбільших успіхів у цій галузі досягла фірма «Міцубісі», якій вдалося налагодити промисловий випуск фулеренів методом спалювання вуглеводнів у плазмі.

Необхідно зазначити, що високу вартість фулеренів визначає не лише їх низький вихід під час спалювання графіту, а й складність виділення, очищення й розділення фулеренів різних мас із вуглецевої сажі. Звичайний підхід полягає в такому: сажу, одержану під час спалювання графіту, змішують із толуолом або іншим органічним розчинником (здатним ефективно розчиняти фулерени), потім суміш фільтрують чи відділяють на центрифугі, а розчин, що залишився, випаровують. Після видалення розчинника залишається темний дрібнокристалічний осад – суміш фулеренів (фулерит).

До складу фулериту входять різні кристалічні утворення: дрібні кристали з молекул C_{60} і C_{70} і невелика кількість вищих фулеренів (до 3 %).

Розділяють суміші фулеренів на індивідуальні молекулярні фракції за допомогою рідинної хроматографії на колонках і рідинної хроматографії високого тиску (РХВТ). Останню використовують переважно для аналізу чистоти виділених фулеренів, оскільки аналітична чутливість методу РХВТ дуже висока (до 0,01 %). Нарешті, останній етап – видалення залишків розчинника з твердого зразка фулерену. Він здійснюється витримуванням зразка за температури 150–250 °С в умовах динамічного вакууму (близько 0,1 тора).

4.3 Природні фулерени

Перше повідомлення про виявлення природних земних фулеренів було зроблено у 1992 році. Вони були виявлені у так званих шунгітових породах (шунгітах), що залягають біля селища Шуньга в Карелії. Поклади шунгіту були знайдені в найдавніших шарах земної кори. За словами вчених, ці поклади сформувалися в той час, коли на нашій планеті не існувало жодних живих організмів. Як же тоді утворився шунгіт? У пошуках відповідей на це запитання виникло кілька гіпотез. За однією з них шунгіт – це осколок гігантського метеорита, можливо, частини зруйнованої давньої планети, на якій могли існувати кисневі форми життя.

Крім теорії про космічне походження шунгіту, є й інші, більш «земні». За однією з них, шунгіт – це порода вулканічного походження. Інша теорія, до якої більш схиляються вчені, засвідчує утворення шунгіту з органічних донних осадів. Ці осади ущільнювалися, припадаючи новими нашаруваннями, занурювалися в надра землі, де під впливом високої температури та тиску перетворилися з часом на шунгітову породу. Можливо, справжнє походження шунгіту все ще чекає на своє відкриття, в той час як триває дослідження дивовижних властивостей цієї породи.

Шунгіт – це природний композит із таким мінеральним складом: 70 % вуглецю; 30 % золи, з якої: 40–50 % – оксид силіцію, 12–25 % – оксид алюмінію, інша частина мінеральної золи містить оксиди понад 20 макро- і мікроелементів: феруму, магнію, купруму, сульфуру, калію, натрію, кальцію, ніколу, молібдену, вольфраму та інших. Шунгіт є природним фільтром, здатним затримувати на своїй поверхні понад 94 % різних шкідливих домішок із води.

Шунгітову воду п'ють, застосовують під час готування їжі, використовують у косметичних цілях, роблять інгаляції, компреси та ванни. Нею корисно поливати квіти і давати тваринам, її лікувальні властивості допомагають зняти похмільний синдром. Для профілактики корисно щодня випивати 3 склянки води, настояної на мінералі.

4.4 Похідні фулеренів

4.4.1 Фулерити

Фулерити – молекулярні кристали, продукти об'ємної полімеризації сферичних вуглецевих молекул фулеренів C_{60} і C_{70} за тиску понад 90 тисяч атмосфер і температури більшої ніж 300 °С. Отриманий матеріал повністю зберігає жорстку структуру фулеренів, які під час полімеризації з'єднуються між собою міцними алмазоподібними зв'язками (рис. 4.11). Це призводить до появи просторових каркасів, що мають аномально високу жорсткість і твердість. Уперше твердий фулерит спостерігали В. Кретчмер і Д. Хаффман у травні 1990 року в одній із лабораторій Інституту ядерної фізики у м. Гейдельберг (Німеччина). Фулерит є також алотропною формою чистого вуглецю, що принципово відрізняється як від алмазу, так і від графіту. Є відомості щодо можливості утворення фулеритів у природних умовах (фулерити додано до класифікації мінералів, до класу самородних елементів

групи вуглецю). Фулерит має високий ступінь кристалічного порядку молекули C_{60} , за кімнатної температури конденсується в структуру зі щільним пакуванням, де кожна молекула має 12 найближчих сусідів.

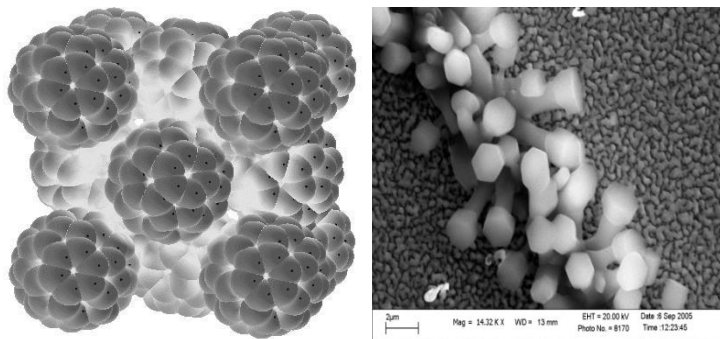


Рисунок 4.11 – Структура фулериту

Чистий фулерит (кристал із молекул фулерену) є напівпровідником із шириною забороненої зони 2 eВ і $\sim 1,5\text{--}1,95$ eВ. C_{60} має високу пружність та міцність. Максимальна температура переходу в надпровідний стан для лужних металів дещо вища ніж 30 K, однак для фулеритів, які містять декілька металів, вона становить 49 K, а фулерит міді переходить у стан надпровідності за температури 120 K.

Відомі дві щільно упаковані структури – гранецентрована кубічна (ГЦК) і гексагональна ґратка. У кристалічному фулериті молекули фулеренів утворюють ГЦК-ґратку. Оскільки 60-атомна молекула має діаметр 0,71 нм, розміри елементарної комірки ГЦК-ґратки значні: кожна сторона куба дорівнює 1,42 нм, а відстань між найближчими сусідами становить близько 1 нм. У кристалах, що складаються з атомів і мають ГЦК-ґратку,

сторона куба зазвичай не перевищує 0,4 нм, а відстань між найближчими сусідами – 0,3 нм.

Згідно з даними В. Кретчмера та ін. фулерит C_{60} за кімнатної температури має ГЦК- або ГЦП-гратку з параметрами $a = 1,417$ нм та $a = 0,990$ і $c = 1,675$ нм. Деякі автори, зокрема Ю. Созін і М. Кацай (ІНТМ НАНУ, м. Київ), поставили під сумнів результат В. Кретчмера та ін. і можливість існування ГЦП-фази в C_{60} . Основним запереченням було те, що на рентгенограмах відсутня сильної інтенсивності лінія (101) ГЦП і практично не фіксувалася лінія (100). У зв'язку з цим деякі автори спробували розшифрувати дифракційну картину від фулериту (рис. 4.12) у рамках кубічної сингонії (ГЦК-гратка із $a_{\text{сер}} = 1,419$ нм).

Із цього приводу можна зробити такі зауваження.

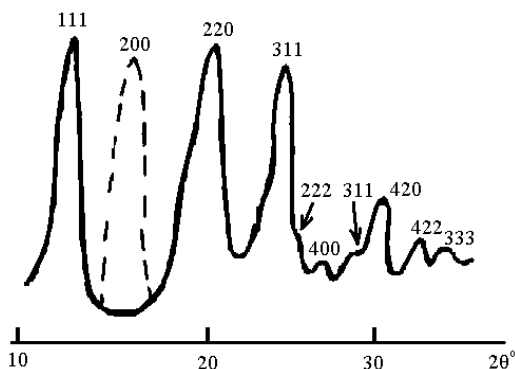


Рисунок 4.12 – Дифракційна картина від фулериту C_{60}

Як і у випадку інтерпретації в рамках гексагональної сингонії, привертає увагу повна відсутність лінії (200) і практична відсутність ліній (222) і (311), а також відносно великі значення параметра ґратки $a_{400} = 1,440$ нм і $a_{420} = 1,435$ нм стосовно до $a_{\text{сер}}$. Але подальші дослідження засвідчили, що лінія (200) проявляється в експериментах, у

яких C_{60} перебував під тиском. Це дозволило противникам існування ГЦП-фази заявити, що ГЦК-фаза C_{60} за кімнатної температури недосконала, що і спричинює зникнення лінії (200), зменшення інтенсивності інших ліній і відхилення двох міжплощинних відстаней d_{400} , d_{420} від рівноважного значення. На наш погляд, ці аргументи досить переконливі.

Подальші дослідження кристалічної структури показали, що за зниження температури до $T = 260$ К відбувається структурний фазовий перехід до простої кубічної (ПК) ґратки з $a = 1,410$ нм (рис. 4.14). Цей перехід спостерігається як у масивному фулериті, так і тонких плівках товщиною 3–30 нм. Плівкові зразки одержували методом конденсації у вакуумі 10^{-3} Па під час випарування із кварцевого тигля монокристаліків C_{60} (маса одного такого кристаліка $\sim 10^{-3}$ г) за $T_{\text{п}} = 290\text{--}400$ К. Із рисунка 4.13 випливає, що результати для тонких плівок майже повністю відповідають аналогічним для масивних полікристалічних зразків і дуже мало відрізняються від даних для масивних монокристалів C_{60} .

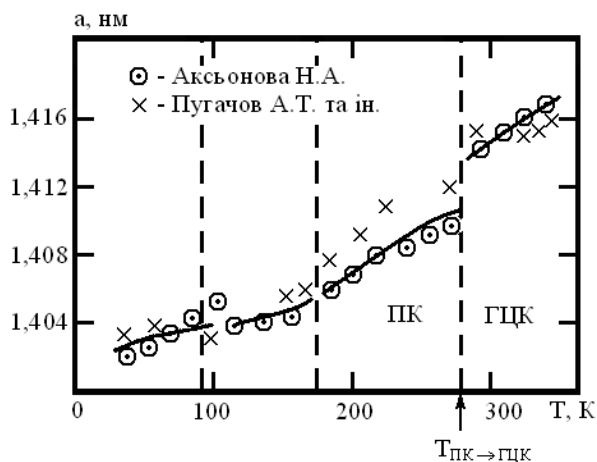


Рисунок 4.13 – Температурна залежність параметрів ГЦК і ПК ґраток фулериту C_{60} :

○ – масивні зразки; × – тонкі плівки

Фазовий перехід за $T = 260$ К має структурний характер, за якого відбувається зміна обертання молекул C_{60} у вузлах ґратки: в ГЦК-фазі це – орієнтаційно-розупорядковане обертання, а в ПК-фазі – упорядковане. Унаслідок упорядкування молекул виникає два енергетичних стани, що відрізняються взаємною орієнтацією сусідніх молекул (пентагонні (Р) та гексагонні (Н) орієнтації). Такі особливості орієнтаційного упорядкування C_{60} призводять до переходу в склоподібний стан за $T_0 \cong 155$ К (початок переходу) і $T_g = 95$ К (кінець скління). В інтервалі 260–155 К концентрація Р і Н конфігурацій приблизно однакова.

Але за подальшого зниження температури концентрація гексагонів зменшується і за $T_g = 95$ К вони практично зникають (за $T \leq 95$ К співвідношення Р- і Н-конфігурацій становить 80:20). Таким чином, формується фаза скла, в якому обертання молекул заморожені в енергетично більш вигідних пентагонних конфігураціях. Структурні аномалії проявляються на температурній залежності термічного коефіцієнта лінійного розширення α (рис. 4.14), теплоємності, мікротвердості та ін. характеристик.

З погляду електричних властивостей вони самі різноманітні. Наприклад, фулерит – діелектрик із $\Delta\epsilon = 2$ eВ (тобто слабкий н/п), але фулерити на основі ендофулеренів – н/п, метали або надпровідники (якщо ендофулерен утворився на основі C_{60} і лужного металу, наприклад, Me_3C_{60} , де Me – К, Rb, Cs) із $T_C = 1,9$ –40 К. Це перші органічні напівпровідники, які за низкою надпровідних характеристик нагадують високотемпературні надпровідники типу $YBaCuO$. Плівка Cu_nC_{60} має $T_C > 77$ К (1994 р.). Отже, відзначимо також, що Ф – термічно стабільні в інертному середовищі до 1 700 К, під час окиснення одна молекула C_{60} може приєднати до 12 атомів кисню. Атоми в C_{60} зв'язані між собою ковалентним

зв'язком sp^2 за допомогою валентних електронів (стан електронів такий самий, як і їх стан у графіті). Молекули C_{60} взаємодіють між собою силами Ван-дер-Ваальса.

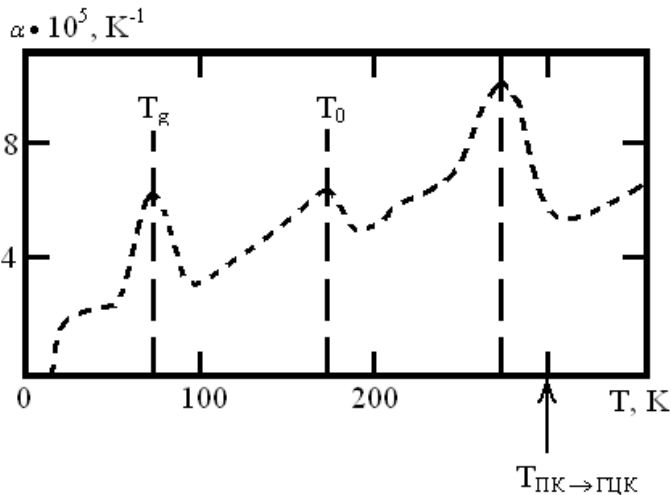


Рисунок 4.14 – Залежність α від температури для фулериту C_{60}

Методом ЯМР доведено, що молекули C_{60} , займаючи певні місця в гранецентричних ґратках, за кімнатної температури постійно обертаються навколо положення рівноваги з частотою $10^{12}, c^{-1}$. Таке обертання є значною перешкодою, якщо потрібно визначити положення атомів карбону в самій молекулі C_{60} . Але в міру зниження температури обертання молекул сповільнюється і за дуже низької температури повністю припиняється.

Твердість фулеритів порівняна з твердістю алмазу, а модуль усебічного стиску фулеритів доходить до 1 300 ГПа, істотно перевищуючи цю характеристику алмазу (445 ГПа). Одночасно було виявлено, що швидкість подовжніх акустичних хвиль у фулеритів надзвичайно висока: 19,5–22,3 км/с за відносно невеликої швидкості поперечних хвиль – 7–8,5 км/с (ці значення зазвичай розрізняються не більше ніж удвічі). Кристал фулериту має густину

$(1,7-2) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, що значно менше від густини графіту ($2,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$) і тим більше алмазу ($3,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$).

Фулерит не відрізняється високою хімічною активністю. Молекула C_{60} зберігає стабільність в інертній атмосфері аргону до температур близько 1 200 К. Однак за наявності кисню вже за 500 К спостерігається значне окиснення з утворенням CO і CO_2 . Фулерити достатньо легко розчиняються в неполярних розчинниках. Твердий фулерит є напівпровідником із шириною забороненої зони 1,5 еВ.

Властивості фулеритових плівок. Фулерити привертають дедалі більшу увагу як новий клас молекулярних матеріалів, що можуть стати компонентами нанорозмірних приладів. Структура та властивості фулеритових плівок, які отримують за різних технологічних умов можуть істотно відрізнитися. Численні дослідження свідчать про наявність сильної кореляції між кристалічною структурою фулеритових плівок C_{60} та їх оптичними й електричними властивостями.

Властивості фулеритових плівок можуть змінюватися залежно від методу їх отримання. Методом імпульсної лазерної маспектрометрії були досліджені властивості фулеритових порошків і плівок, нанесених різними способами. Досліджували три типи зразків: вихідний порошок фулериту чистотою 99,92 %, фулеритові плівки, нанесені методом термічного осадження (ТО-плівки), і фулеритові плівки, нанесені за допомогою надзвукового молекулярного пучка інертних газів, збагачених молекулами C_{60} (НМП-плівки). Результати засвідчили, що в маспектрах плівок, нанесених на алюмінієву фольгу термічним осадженням і методом надзвукового молекулярного пучка, під час десорбції лазерним випромінюванням незалежно від довжини хвилі ($\lambda = 259 \text{ нм}$ і 518 нм) спостерігається невелика зміна розподілу масових піків в області димарів C_{120} порівняно з вихідним порошком фулерену. Для фулеритових плівок,

нанесених на кремнієву підкладку методом НМП, під дією лазерного випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 259$ нм також спостерігається невелика зміна розподілу масових піків в області димарів C_{120} . Для $\lambda = 518$ нм розподіл масових піків в області димарів зсувається помітно в бік менших мас так, що максимум інтенсивності припадає на масове число 102.

Застосування фулеритових плівок. Відомо, що тонкі плівки C_{60} з товщиною від 10 нм до 100 нм можуть сприяти адгезії між тонкою плівкою Au, нанесеною на слюду, осаджену з розчину еластомеру полідиметилсилаксану (ПДМС). Така молекулярна адгезія покращує видалення золотої плівки зі слюди та забезпечує новий підхід, що виключає використання звичайних клейових шарів. Шар фулериту може бути використаний для видалення органічних моношарів і тонких плівок, а також двовимірних полімерів, які попередньо сформовані на поверхні золота і мають товщину моношару. Використання цього молекулярного шару забезпечує новий шлях для передавання полімерних плівок із металевих підкладок до інших поверхонь. Для того щоб перевірити можливість використання адгезивних властивостей фулеритів як засіб для передавання органічного матеріалу, були введені тестові шари тонких плівок порфірину аж до рівня моношару між золотом і фулеритовим шаром, як показано на рисунку 4.15 а. Процес передавання було реалізовано з (неполімеризованих) шарів порфірину товщиною від 0,5 нм до 5 і 15 нм накладенням фулериту. Цей процес схематично показано на рисунку 4.15, де шар порфірин/ C_{60} /ПДМС (полідиметилсилоксан) формується на поверхні золота.

Загальна мета їх підходу полягає в тому, щоб відшарувати органічний шар (тонку плівку порфірину) від плівки золота. Плівки фулериту з товщиною від 5 нм до 100 нм наносили за допомогою сублімації на золото з використанням швидкості осадження 1 нм/хв. Зразки були

згодом вилучені з надвисокого вакууму, й опорний шар (ПДМС) із товщиною ≈ 1 мм осаджували із розчину на зразки. Механічне відшарування ПДМС-шару видаляє золото зі слюди, як показано на рисунку 4.15 б, зазначаючи, що адгезійні властивості виникають із фулеритового шару.

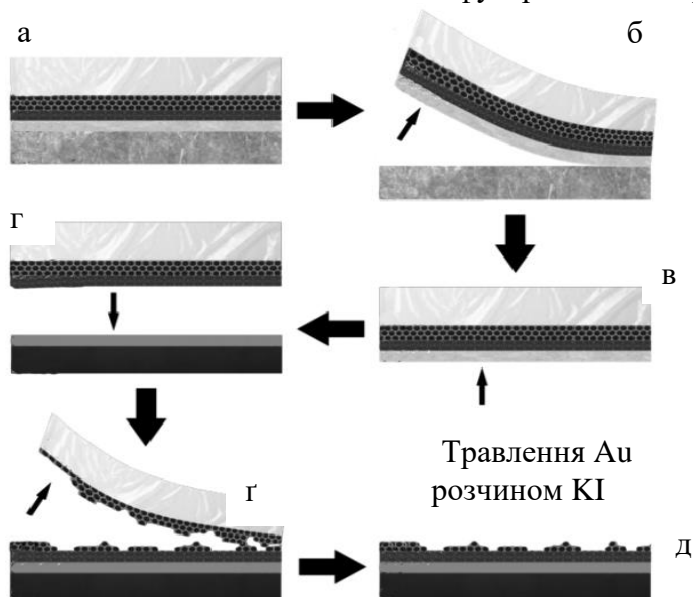


Рисунок 4.15 – Схематичне зображення процесу перенесення порфірину, використовуючи C_{60} як адгезійний та захисний шар

Золото може бути згодом витравлене з використанням водного розчину йодиду калію (рис. 4.15 в). Фулеритовий шар потім механічно переносять на поверхню SiO_2 (рис. 4.15 г) товщиною 90 нм. За рахунок делікатного пілінгу в процесі штампування фулеритів на підкладку шар ПДМС відшаровується (рис. 4.15 г). Було встановлено, що фулерит C_{60} показує несподіване механічне зчеплення, яке є досить сильним, щоб сприяти видаленню металевої плівки від підкладки слюди. Крім того, цю технологію можна буде використовувати для видалення молекулярних тонких

плівок із металевої підкладки за допомогою процесу механічного видалення з подальшим травленням, а також переносити їх на поверхні діелектрика.

4.4.2 Фулериди

Фулерени хімічно-нейтральні, і можуть лише вступати в реакції приєднання. У середину молекули C_{60} можуть поміститися деякі атоми металів (La, Gd, Be, Ca) та інертних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe), такі молекули називаються ендофулеренами (ендоендральне з'єднання, ендоеендрал) – це фулерен, що вміщує один або кілька атомів або молекул. Синтезовані ендофулерени мають сегнетоелектричні, парамагнітні та діамагнітні властивості, завдяки цьому їх застосовують в електроніці. Поєднання фулеренів із металами називають **фулеридом** (позначають $M@C_{60}$), або інтеркальованим фулереном; у більш широкому розумінні – це солі (комплекси з перенесенням заряду), аніонами в яких є фулерени (рис. 4.16).

Завдяки порівняно великим розмірам молекул фулеренів у їх твердих фазах утворюються порівняно великі міжмолекулярні порожнини. Так, у фулериті C_{60} наявна одна октаедрична і дві менших тетраедричних порожнини на кожну молекулу. Ці порожнини можуть бути заповнені невеликими молекулами або, що набагато більш цікаво, атомами металів. Оскільки міжмолекулярні зв'язки у фулерені досить слабкі, можуть бути досягнуті досить високі ступені інтеркаляції, за яких початкова ґратка фулериту C_{60} розсувається під дією впроваджених атомів.

У 1991 р. було встановлено, що легування твердого фулериту C_{60} невеликою кількістю лужного металу призводить до утворення матеріалу з металічною провідністю, який за низьких температур переходить у надпровідник. Відомі фулериди таких металів – натрію, калію, цезію, магнію, кальцію, стронцію, барію, ітербію, самарію, європію та ін.

Одержання фулеридів може ґрунтуватися на безпосередній взаємодії фулериту (або розчинів фулеренів) з лужними металами, часто – під тиском, за електрохімічного впровадження атомів металу у фулерит,

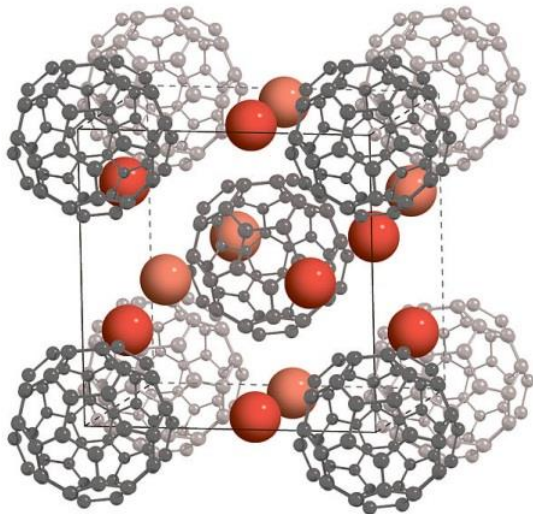


Рисунок 4.16 – Структура фулериду

співосадження парів металу та фулериту із газової фази і т. ін.

Потім для одержання рівноважних фаз можуть бути застосовані різні режими температурного оброблення (відпалювання).

4.4.3 Гіперфулерени

Гіперфулерени – високосиметричні фулерени C_{240} , C_{540} , C_{960} , які містять всередині більш дрібні фулерени C_{60} , C_{70} , та інші (рис. 4.17). Такі сполуки називають «цибулиною», а також «екзофулереном». Позначають $C_{60}@C_{240}$. Чудові можливості надають гідрофулерени (різні типи сполук фулерену з воднем). Завдяки компактному і безпечному зберіганню водню в цих матеріалах стає

можливим перехід до епохи сонячно-водневої енергетики. Гідрофулерени дають можливість безпосереднього перетворення сонячної енергії та застосування водню як екологічно чистого палива та енергоносія.

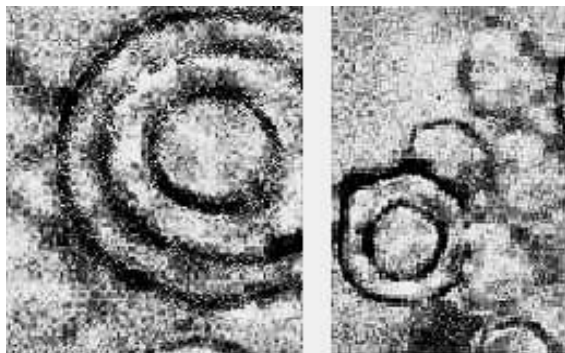


Рисунок 4.17 – Мікрофотографія гіперфулерену

Теоретично фулерен можна нагідризувати до 7,7 мас. % H_2 . На практиці отримують з'єднання $C_{60}H_2$, що містить 0,28–6,25 мас. % H_2 . Гідрофулерени – це коричневий порошок із ГЦК- ґраткою, збільшення кількості водню приводить до формування ОЦК-ґратки.

4.5 Властивості й застосування фулеренів та їх похідних

Вуглецеві наноструктури через свої розміри фактично є перехідним містком між окремими молекулами й кристалами. Зараз у літературі активно обговорюється можливість застосування різних вуглецевих наноструктур в електроніці (ансамблі квантових точок, одноелектронні транзистори, комірки пам'яті на один електрон, найменші провідники струму, квантові нитки й ін.), під час створення квантових комп'ютерів, у спектроскопії та енергетиці, під час конструювання різних композиційних матеріалів.

Провідність і надпровідність. Молекулярний кристал фулериту є напівпровідником із забороненою зоною близько 1,5 eV, і його властивості багато в чому аналогічні властивостям інших напівпровідників. Тому низка досліджень була пов'язана з питанням використання фулериту як нового матеріалу (діод, транзистор, фотоелемент і т. ін.) Тут його перевагою порівняно із традиційним кремнієм є малий час фотовідгуку (одиниці – нс). Однак істотним недоліком виявився вплив кисню на провідність плівок фулериту і виникла необхідність у захисних покриттях.

У цьому разі більш перспективно використати молекулу фулерену як самостійний нанорозмірний пристрій й, зокрема, підсилювальний елемент.

На початку 1991 року було встановлено, що легування твердого C_{60} невеликою кількістю лужного металу приводить до утворення матеріалу з металічною провідністю, що за низьких температур переходить у надпровідник. Легування C_{60} проводять обробленням кристалів парами металу за температури кілька сотень градусів Цельсія.

Водночас утвориться структура типу X_3C_{60} (X – атом лужного металу). Першим інтеркальованим металом виявився калій. Перехід сполуки K_3C_{60} у надпровідний стан відбувається за 19 К. Незабаром установили, що надпровідність мали багато фулеридів, легованих атомами лужних металів у співвідношенні або X_3C_{60} , або XY_2C_{60} (X, Y – атоми лужних металів). Рекордсменом серед високотемпературних надпровідників зазначених типів виявився $RbCs_2C_{60}$.

Особливо важливим є те, що фулериди є ізотропними надпровідниками, що набагато спрощує й розширює можливості практичного використання явища надпровідності в цих матеріалах.

Адсорбційні властивості. Фулерити мають високу адсорбційну здатність, і як сорбенти, за ефективністю,

набагато перевищують широко використовуваний сорбент активоване вугілля. Гарні адсорбційні властивості дають можливість створювати на основі фулеритів ефективні фільтри різного призначення, а також відкривають нові перспективи широкого використання екологічно чистого джерела водню, тому що на основі фулеритів можливе створення високоємних гідрогенакумулювальних матриць. Відповідно до теоретичних розрахунків після гідрування всіх подвійних зв'язків фулерид $C_{60}H_{60}$ міг би містити до 7,7 мас. % водню, що вивільняється легко за певних умов. Одержані практично вже зараз гідриди фулеренів $C_{60}H_{36}$ містять до 6 мас. % водню.

Оптичні властивості. Фулерити, фулериди мають фотопровідність. Обнадійливих результатів досягнуто під час використання фулереновмісних матеріалів в органічних фотоелектричних перетворювачах. Сонячні батареї на основі двошарових структур фталоціаніну купруму (FcCu)/ C_{60} показали високу ефективність перетворення (~ 3,6 %). У зазначеній структурі фулерен C_{60} виконує дві функції акцептора електронів, а також служить для транспорту носіїв струму. Експериментально показана можливість застосування цього матеріалу на довжині хвилі 532 нм. Малий час відгуку дає шанс використати фулерени як обмежувачі лазерного випромінювання й модулятори добротності. Однак через низку причин фулеренам важко конкурувати тут із традиційними матеріалами. Висока вартість, складності з диспергуванням фулеренів, здатність швидко окиснюватися на повітрі, зовсім не рекордні коефіцієнти нелінійної сприйнятливості, високий поріг обмеження оптичного випромінювання (не придатний для захисту очей) створюють серйозні труднощі в боротьбі з конкурувальними матеріалами. Нелінійні оптичні властивості фулеритів дозволяють використати їх під час створення, наприклад, оптичних цифрових процесорів, пристроїв захисту оптичних сенсорів й інших перетворювачів від інтенсивного випромінювання.

Механічні й трибологічні властивості. Молекули фулеренів мають високу механічну міцність. Теоретичне оцінювання модуля об'ємного стиску B для окремої молекули фулерену C_{60} дають величини 720–900 ГПа. У кристала алмазу $B \sim 450$ ГПа, тобто він удвічі більш легко стискається, ніж окремі молекули фулерену C_{60} . Однак унаслідок слабких ван-дер-ваальсівських міжмолекулярних зв'язків у кристалі фулериту C_{60} , що має за звичайних умов ГЦК-гратку (рис. 4.18), модуль U в ньому становить лише 18 ГПа, тобто в 50 разів менше, ніж в окремої молекули.

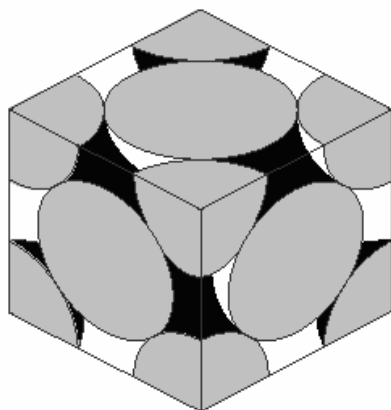


Рисунок 4.18 – Елементарна комірка ГЦК-гратки фулериту

Важливою властивістю кристалічного фулериту є можливість його структурної перебудови за підвищених температур і тисків зі зменшенням міжмолекулярної відстані й утворенням водночас міцних ковалентних зв'язків між атомами вуглецю сусідніх молекул. Такий модифікований фулерит має високу твердість до скручуваної деформації, що навіть перевищує відповідне значення для алмазу.

Ще одним напрямком досліджень є можливість одержання з фулеренів штучних алмазів. Водночас потрібні істотно більш низькі температури й тиски, ніж під час

одержання штучних алмазів із полікристалічного графіту. Фулерени, переважно C_{60} , відкривають більші перспективи створення вискоєфективних мастильних матеріалів, як у вигляді твердих плівкових покриттів, так й у вигляді різних розчинних композицій. Цьому ідеально сприяють сферична форма молекул C_{60} , а також їх висока міцність на стиск і слабкі міжмолекулярні зв'язки в кристалі.

Такі властивості фулерену C_{60} дають усі підстави говорити про нього як про молекулярний підшипник. Уже досягнуто покращання на порядок і більше від трибологічних характеристик фулереновмісних змащень порівняно з кращими з раніше розроблених традиційних змащень.

Застосування фулеренів та їх похідних у медицині. Величезні можливості й перспективи має застосування фулеренів та їхніх похідних у медицині для діагностичних і лікувальних цілей. Ендофулерени, що містять усередині молекули атоми радіоактивних елементів, використовуються в діагностиці як радіоактивні маркери. Аналогічно всередині фулеренових молекул можуть бути розміщені атоми різних рентгено- і магнітоконтрастних речовин, які вводяться в організм під час рентгенівських досліджень або магніторезонансної томографії. Оболонки з атомів вуглецю навколо цих матеріалів виключають можливість їх безпосередньої взаємодії з біохімічними субстанціями людського організму, що має місце під час використання традиційних речовин і досить часто викликає шкідливі побічні ефекти.

Унаслідок здатності проникнення крізь клітинні мембрани багато водорозчинних похідних фулеренів мають біологічну активність. Це відкриває широкі можливості створення на їх основі нових ефективних лікарських препаратів. На сьогодні широко досліджують можливості застосування фулереновмісних сполук і матеріалів у медицині, що безсумнівно, уже в недалекому майбутньому буде значним досягненням.

Таким чином, фулерени C_{60} виявляють унікальні фізико-хімічні властивості, які відкривають можливості їх медичного застосування. Хоча C_{60} та його похідні зазвичай не виявляють гострої та хронічної токсичності, накопичення їх в організмі є негативним чинником.

РОЗДІЛ 5 НАНОТРУБКИ: ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ

5.1 Загальна характеристика вуглецевих нанотрубок

У 1991 році відбулося не лише відкриття Крото, Саллі та Керлом фулеренів, а й відкриття Кретчменом ще більш складного вуглецевого каркасного об'єкта циліндричної форми під назвою «вуглецева нанотрубка» (ВНТ). Зазначимо, що це чисто експериментальне відкриття, оскільки теоретики його не передбачали.

Вуглецеві нанотрубки являють собою протяжні структури у вигляді порожнього циліндру, які складаються з одного чи декількох згорнутих у трубку графітових шарів із гексагональною організацією атомів карбону. Діаметр вуглецевих нанотрубок становить 1–150 нм, а довжина вимірюється десятками і сотнями мікрометрів та постійно зростає з удосконаленням технології їх отримання. На поверхні трубки атоми карбону розміщені у вершинах правильних шестикутників. Кінці трубки закриті за допомогою шести п'ятикутників. Фактично нанотрубки можна представити як лист графіту, згорнутий у безшовний циліндр.

Візуально структуру ВНТ можна подати так. Беремо графітову сітку і склеюємо її в циліндр (рис. 5.1). На кінцях закритої одностінної ВНТ (ОВНТ), крім шестикутних елементів, типових для графіту, є також і п'ятикутні. ВНТ можуть бути порожнинними або заповненими ланцюжками ендофулеренів. ВНТ – це унікальний елемент електроніки майбутнього. Залежно від геометрії ВНТ (це називається «хіральністю») електричні властивості можуть змінюватися в 10^5 разів (від *n/p* до металу). Існують три форми НТ (рис. 5.2): ахіральні типу «крісло» (дві сторони кожного шестикутника орієнтовані перпендикулярно до осі НТ), ахіральні типу «zigzag» (дві сторони кожного шестикутника

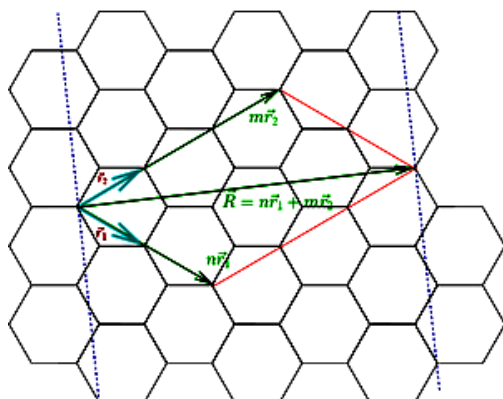


Рисунок 5.1 – Згортання графітової сітки в одностінну вуглецеву нанотрубку

орієнтовані паралельно осі НТ) і *хіральні* або спіралеподібні (кожна пара сторін шестикутників розміщена до осі НТ під кутом, відмінним від 0° й 90°). Ідеальна нанотрубка, природно, не утворює швів під час згортання й закінчується півсферами фулерену, які, крім шестикутників, включають п'ять п'ятикутників.

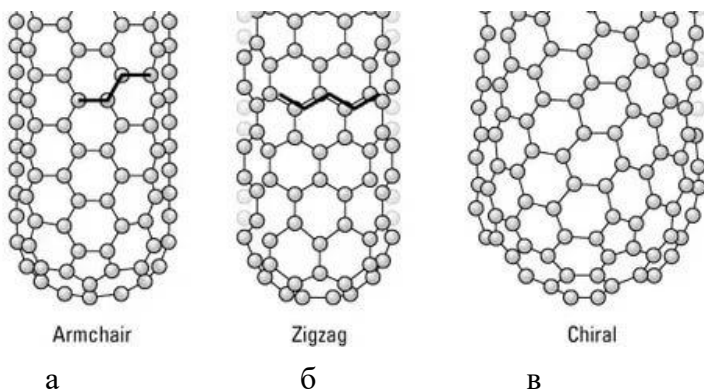


Рисунок 5.2 – Вуглецева НТ типів «крісло» (а), «зигзаг» (б), хіральна (в)

Хіральність нанотрубок позначається числами (m, n) , що зазначають координати шестикутника, якими під час згортання площини графіту повинен збігтися із шестикутником, який перебуває на початку координат. Деякі з таких шестикутників позначені на рисунку 5.1. Інший спосіб позначення хіральності пов'язаний із позначенням кута згортання. Індeksi хіральності одностінної нанотрубки однозначнo визначають за її діаметром D :

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \frac{\sqrt{3d_0}}{\pi},$$

де $d_0 = 0,142$ нм – відстань між сусідніми атомами вуглецю в графітовій площині. Зв'язок між індексами хіральності й кутом згортання такий:

$$\sin \alpha = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}.$$

Одностінні нанотрубки (ОНТ) – це замкнені сітки, побудовані з квазі- sp^2 -гібридизованих вуглецевих атомів. Сітки складаються з гексагональних комірок на бічній поверхні циліндра й пентагональних і гексагональних комірок на торцевих півсферах. Діаметр одностінних НТ становить 0,7–5,0 нм, а довжина – 1–500 мкм. Вуглецеві одностінні НТ характеризуються відносно вузьким розподілом за діаметром, що контрастує з активованим вугіллям, у якого розміри макро-, мезо- і мікропор розрізняються сотнями разів. Одностінні нанотрубки типів «крісло» і «зигзаг» мають різні фізичні властивості. У нанотрубки типу «крісло» з хіральністю $(10,10)$ два із С-С-зв'язків орієнтовані паралельно поздовжній осі нанотрубки і вони мають металічну провідність. Подібні трубки утворюються згорнутими в джугти з діаметром 5–20 мкм, які ще згорнуті в клубки і заплутані. Нанотрубки зі структурою типу «зигзаг» мають напівпровідникові властивості. ВНТ можуть бути закритими і відкритими, а

також прямими або спіральними, одно-, двостінними або багатостінними, причому число стін теоретично не обмежене, але звичайно не перевищує декількох десятків (рис. 5.3). Відстані між сусідніми стінками близькі до міжшарової відстані в графіті (0,34 нм), тому найменший діаметр вуглецевих НТ становить $\sim 0,7$ нм.

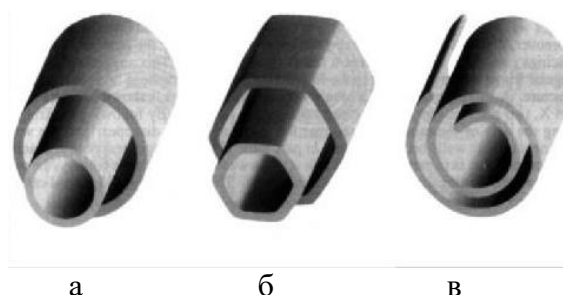


Рисунок 5.3 – Моделі поперечних структур багатостінних нанотрубок: а – матрьошка; б – шестикутна призма; в – сувій

Із ВНТ можна виготовляти високоефективні холодні катоди, плоскі дисплеї, основою яких буде матриця із ВНТ (розмір елемента зображення – 1 мкм), пристрої для запису та зчитування інформації щільністю 250 Гбіт/см². Сучасні методи дозволяють одержувати не лише одиночні НТ, а й упорядковані пучки (снопи), колонії і тросои. НТ мають дуже високу міцність як на розтягання, так і згинання. Модуль Юнга ОВНТ має величину 1–5 ТПа, що в 10 разів більше, ніж у сталі. НТ вже використовуються як голки для атомно-силових мікроскопів, якими можна підхоплювати атоми або молекули і переносити їх із місця на місце. Незвичайні їх електричні властивості роблять НТ одним із основних матеріалів наноелектроніки. Уже зараз створені лабораторні зразки польових транзисторів на основі однієї НТ (за допомогою напруги запирання декілька вольтів провідність НТ змінюється у 10⁵ разів). Багатостінні

нанотрубки (БНТ) складаються від декількох до десятків ОНТ, усталених коаксіально одна в іншу. Мінімальний діаметр ОНТ $d_{\min} = 0,7$ нм, а d_2, d_3 і т. д. задається величиною d_1 . У результаті внутрішній і зовнішній діаметри БНТ мають відповідно величину 0,7–4 і 5–40 нм. Довжина НТ $l = 0,5$ –10 мкм, хоча З. Пан та ін. (1998 р., США) повідомляли про синтез БНТ із $l = 2$ мм. Можна чекати появу БНТ із $l = 0,01$ –1 м у найближчий час.

Зараз відомі результати про електричні властивості НТ, всередину яких інтеркалюється (впроваджується) ланцюжок ендофулеренів. Вони значно відрізняються від аналогічних для ОНТ, що свідчить про широкі можливості цих наноматеріалів. Для таких НТ використовується таке позначення: $Me@C_{60}@SWNT$ (Single Wall) (рис. 5.4).

Нанотрубки – унікальні квантові об'єкти, оскільки їх діаметр менший від довжини хвилі електрона, а довжина – макроскопічна, що є основою для їх використання як квантових кілець і нанокатушок, циліндричних резонаторів лазерів ультрафіолетового діапазону. Аналогічно фулеренам у порожнинах всередині нанотрубок можна розмістити атоми інших речовин.

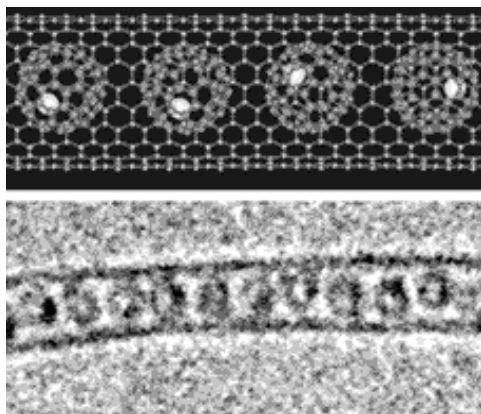


Рисунок 5.4 – Будова $Gd@C_{60}@SWNT$

Легування нанотрубок домішками заміщення чи впровадження дозволяє керувати в широкому діапазоні електричними, оптичними, механічними та іншими властивостями, і має велике значення для прикладних завдань, оскільки нанотрубку, заповнену провідним чи надпровідним матеріалом, можна розглядати як найбільш мініатюрний із відомих до даного часу елементів мікроелектроніки.

Незвичайні властивості передбачають широке практичне застосування нанотрубок – як самостійного матеріалу (мікроелектроніка, електротехнічна, хімічна промисловість, біологія та медицина), і як елементарного об'єкта нанотехнологій за утворення покриттів, композиційних матеріалів граничної міцності (машинобудування, будівництво, медицина і т. ін.).

У полі зору дослідників постійно перебуває питання про механізм утворення НТ. Виявляється, що вони починають із «шляху фулерену», але процес може закінчитися на C_{60} або C_{70} , якщо в плазмі відсутній виділений напрям. Якщо за рахунок спеціальної форми електродів є виділений напрям процесу, то будуть рости НТ.

5.1.1 Піподи

Фулерени і нанотрубки можуть реагувати один з одним, формуючи нові унікальні симбіозні структури – нанотрубки, усередині яких знаходяться фулерени. Уперше таку структуру побачили за допомогою високороздільної електронної мікроскопії в 1998 році. Це був матеріал, одержаний під час лазерного випромінювання графіту з металевими каталізаторами. Нові наноструктури почали називати *вуглецевими піподами* (reapods – горошини в стручках), і позначати, наприклад, $C_{60}@НТ$ (фулерен C_{60} усередині нанотрубки).

Виявилося, що діаметри трубок для синтезу піподів із фулеренами C₆₀ не можуть бути будь-якими, вони повинні потрапити в діапазон від 1,3 нм до 1,5 нм (рис. 5.5).

Відстань між центрами сусідніх фулеренів становить близько 0,97 нм, а відстань між фулереном і стінкою трубки – 0,35 нм. Піподи незвичайні не лише своєю формою, а й властивостями.

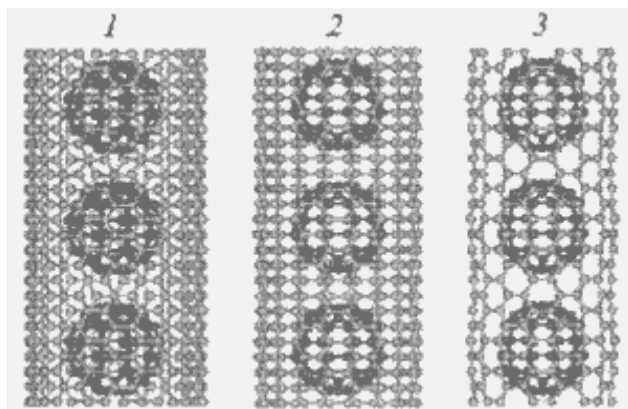


Рисунок 5.5 – Структура піподів: фулерен C₆₀ в нанотрубі різних діаметрів (1–3)

Під час нагрівання структура C₆₀@НТ не змінюється до 800 °С, потім сусідні фулерени злипаються й утворюють димери, тримери, а потім перетворюються у витягнуті нанокапсули і трубчасті фрагменти. Коли температура досягає 1 200 °С, окремі фулерени C₆₀ практично повністю зникають, а піпод перетворюється на дві вуглецеві трубки, вкладені одна в іншу. Діаметр внутрішньої трубки, вирощеної з фулеренів, повністю контролюється діаметром зовнішньої (фотополімеризація в трубці), під дією електронного пучка, за наявності каталізатора (калію).

Усе це може відбуватися не лише під час відпалювання піподів, й і під час їх опромінення лазером.

Дуже важливо, що перетворення фулеренів у піподах можуть відбуватися лише всередині трубки (стручка), яка є унікальним нанореактором. На рисунку 5.6 зображено сценарії формування піподів.

Піподи на сьогодні – дуже перспективний матеріал для мікро- та наноелектроніки (нанодіодів, транзисторів, елементів пам'яті, логічних схем), акумуляторів водню, високотемпературних надпровідників.

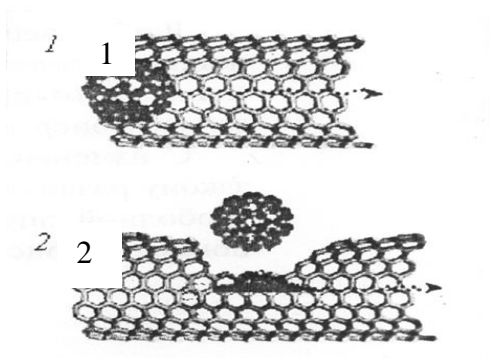


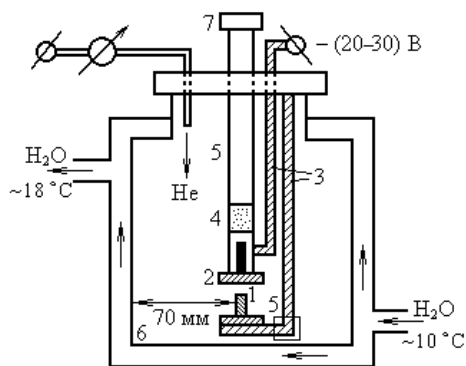
Рисунок 5.6 – Дифузія фулеренів через відкритий кінець (1) або дефект стінки нанотрубки (2)

5.2 Методи синтезу ВНТ

Історично першим методом одержання ВНТ був метод Кретчмера та ін. у плазмі дугового розряду в атмосфері. Не на тих самих установках, що і для одержання Ф. Хоча, для одержання ВНТ необхідно використовувати інший режим горіння дуги ($P_{\text{He}} = 5 \text{ Па}$), катоди великого діаметра, низьку густину струму дугового розряду, зміну тиску He у процесі осадження і для збільшення виходу НТ використання каталізаторів, які розміщуються в графітовому стрижні (ефективні каталізатори – суміш металів групи Fe).

У катодному осаді вміст НТ досягає 60 %, ростуть вони перпендикулярно до поверхні катода й об'єднуються в пучки циліндричної форми з діаметром близько 50 мкм. Для прикладу розглянемо принцип роботи електродугової установки для синтезу ВНТ, запропонованої авторами. На рисунку 5.7 подана схема реактора цієї установки. Анод виготовляють із графітового стрижня ($d_a = 8$ мм, $l_a = 155$ мм), в якому просвердлено канал ($d_k = 4$ мм, $l_k \approx l_a$), заповнений сумішшю графіту і каталізатора (це можуть бути порошки $W + Co$, Fe , Ni , $NiCo$, Cu). Катод виготовляють також із графітового стрижня ($d_{кат} = 12-18$ мм). У процесі синтезу $P_{He} = 5-7$ Па (перед заповненням $He - 1$ Па), $I = 60-120$ А, $U = 20-30$ В, міжкатодний проміжок змінюється від 1 мм до 4 мм. Продукти синтезу конденсуються на катоді, стінці реактора та біля катода.

Відомі результати про більшу ефективність YNi_2 каталізатора порівняно з $3Co/Ni$ (від 2 до 5 більший вихід ВНТ). У літературі відомий метод одержання ВНТ у плазмі високовольтного розряду за атмосферного тиску з вихідною сировиною у вигляді суміші метану з повітрям.



6

Рисунок 5.7 – Загальний вигляд реактора для електродугового синтезу: 1, 1' – анод із каталізатором; 2 – катод; 3 – струмовводи; 4 – ізолятор; 5 – Мо-тримачі; 6 – стінка реактора; 7 – кроковий двигун

На рисунку 5.8 подана схема експериментальної установки високовольтного розряду. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що під час використання металевих катодів утворюються БВНТ (їх ще називають багат шаровими), в той час як за графітового катода – графітові волокна й мікросфери. Крім електродугового синтезу, використовують також метод електролізу і лазерного випаровування.

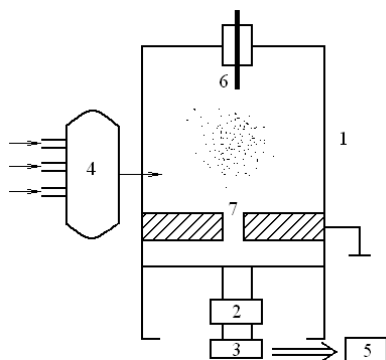


Рисунок 5.8 – Схема установки високовольтного розряду: 1 – плазмово-хімічний реактор; 2 – холодильник; 3 – конденсаторзбірник; 4 – система напускання газу; 5 – хроматограф; 6 – катод; 7 – анод

Отже, зазначимо, що весь час проводять пошук нових методів синтезу НТ. До таких можна віднести метод, що базується на надшвидкому нагріванні парів етанолу. Нагрівання газової суміші здійснюється за допомогою резистивного графітового нагрівника, розміщеного всередині реактивної зони.

Робочим газом може бути або сам етанол, або його суміш з H_2O , гліцерином і фероценом (останній як каталізатор). Було встановлено, що за $T_{\text{нагрів}} = 1\,500\text{--}2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $T_{\text{п}} = 600\text{--}2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ продуктами

синтезу є вуглецеві нановолокна ($d = 30\text{--}150$ нм, $l = 100$ мкм) і НТ ($d = 20\text{--}50$ нм, $l \sim 100$ мкм).

Цікаві результати одержали китайські вчені. Вони за $T = 1\ 300$ °С і $P = 4,5$ ГПа одержали із ВНТ (каталізатор NiMnCo) алмаз, хоча за таких самих умов із графіту алмаз не утворювався.

Група київських дослідників Д. Щур та ін. з ІПМ НАНУ запропонували метод одержання НТ каталітичним розкладенням вуглеводнів, зокрема ацетилену за $T = 400\text{--}1\ 200$ °С на Fe-, Ni-, Co-, Zn- і Cu-каталізаторах. На частинках зазначених каталізаторів, окрім Cu, одержували ВНТ із $d = 7\text{--}10$ мкм або пучки волокон. У випадку Cu каталізатора $d = 2\text{--}15$ нм, $l = 1,5$ мкм.

Інша група вчених із ІПМ НАНУ (А. Харламов та ін.) запропонували новий спосіб одержання ВНТ, що полягає в такому. Беруть порошок V_2O_5 і механічно розмелюють в органічному розчиннику (автори назвали спосіб механохімічним). Розчинниками є спирт, бензол та ін., а металеві наночастинки – каталізаторами. Під час розмелювання V_2O_5 його каталітична активність сильно зростає, що сприяє зародженню і росту ВНТ, довжина яких досягає 300–400 нм.

Д. Щур та ін. освоїли методику наповнення ВНТ металевими частинками різного складу заповненням їх безпосередньо в процесі синтезу (відома й інша методика – заповнення готових ВНТ різними елементами). Наповнення здійснювалося під час синтезу ВНТ в установці дугового розряду, що використовується для одержання Ф. Для цього у вуглецевому аноді просвердлюють отвір у вигляді циліндра ($d = 4$ мм), який заповнюється сумішшю графіту, каталізатора і наповнювача у вигляді маленьких частинок: Co + W, Ni + Fe, Co + Ni, Co + Ti, Mg + Co, Ti + Zr, Co + Zr, Zr + Ni, Zr + Cu, Zr + Fe, Zr + Ti + Mn, Al + PЗМ + Fe, Hf + Fe. НТ одержували в дузі за $I = 100\text{--}150$ А та $U = 25$ В у середній точці розміщення гелію.

Група вчених із ІХП НАНУ (м. Київ) запропонували метод синтезу ВНТ із азотом (N@C₆₀@ОВНТ) із $d = 10\text{--}250$ нм і $l \leq 500$ мкм. Суть методики полягає у використанні матриці Al₂O₃ (мембрана), яка має гексагональні канали ($d_{Al_2O_3} = 25\text{--}100$ мкм) і синтезувалася анодним оксидуванням Al. Синтез N-ВНТ проводився в кварцовому реакторі, заповненому мембранами, за $t = 500\text{--}1100$ °С в інертній атмосфері (CH₃CN). Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що НТ – багатошарові із зовнішнім $d = 60 \pm 1,5$ нм і товщиною стінки ~ 4 нм.

5.3 Невуглецеві НТ

Фізичні властивості НТ стали предметом експериментальних досліджень після того, як В. Кретчмер (1991 р.), а потім Р. Смоллі та ін. (1995 р.) у камері дугового розряду або в установці лазерної абляції відповідно довели вихід НТ до 80 %, що дозволило вирощувати в достатніх кількостях не лише одиночні НТ, а й упорядковані в'язанки, пучки (снопи), колонії та трости. Крім того, легування НТ домішками заміщення з утворенням змішаних НТ або домішками проникнення з утворенням інтеркальованих НТ з домішками між стінками НТ або всередині каналу дозволяє в широких межах змінювати електричні, оптичні, механічні та інші властивості НТ.

Відзначимо обставину, про яку раніше не йшла мова. Графітна сітка є двовимірною 2D-ґраткою, при згортанні якої (або декількох таких 2D-листів) утворюється одновимірна (1D) НТ. Перехід 2D – 1D може трактуватися як фазовий перехід, аналогом якого є перехід Пайєрлса «метал – діелектрик» за зниження розмірності в 1D-квазідротах. Цей перехід істотно змінює квантові властивості НТ. Підґрунтям для створювання неуглецевих НТ (Н-НТ) стали деякі речовини, які можуть утворювати 2D-кристалічні структури, аналогічні до графітових сіток.

Це насамперед MoS_2 , NiCl_2 , V_2O_5 , BN , BC , BC_2N (інколи, так: $\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z$), MeMoS_2 ($\text{Me} = \text{Au}, \text{Ag}$), TiO_2 . Зазначені речовини є матеріалом для створення Н-НТ. Із неуглецевих нанотрубок найбільше вивчені НТ із BN і BC_2N . Найбільш характерні типи НТВН, хоча ці характеристики більшою чи меншою мірою властиві іншим Н-НТ:

- циліндричні НТ, які мають такі різновиди: строго прямолінійні, плавно зігнуті, ті, що утворюють зломи, спіралеподібні, у формі зрощень по зовнішній поверхні, трійників, у сполученні з наночастками округлої форми;

- у вигляді послідовного сполучення одиничних циліндричних НТ із «вузловою» (замкнена оболонка кінця НТ) або «бамбуковою» (розімкнена оболонка кінця) структурами. Найбільш часто цей різновид трубок утворюється у вигляді пучків або грон; у вигляді зрізаних конусів, які вставлені один в інший.

На рисунку 5.9 схематично показані ці типи НТ. Було встановлено, що мінімальний діаметр НТВН – $d_{\min} = 10\text{--}20$ нм, а максимальний – $d_{\max} \approx 500$ нм. Із збільшенням d фактор форми l/d зростає: $l/d_{\min} \approx 3\text{--}5$, а $l/d_{\max} = 10\text{--}30$, але за збільшення l діаметр завжди зменшується, чим і пояснюється збільшення фактора форми. Було помічено також, що усі три типи НТ BN формуються за одних і тих самих умов, центрами їх росту є наночастинки круглої форми (їх називають аніонами). Оскільки ВНТ також починають рости на аніонах у вигляді фулеренів, то можна прийти до висновку, що аніони НТВН – це молекули фулборенів (ФБ). Методами молекулярної динаміки змодельовані ФБ 24, 48 і 120. Найбільш проста структура ФБ 24, який має формулу $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$, і його поверхня складається із 6 квадратів (у кожному по два атоми B і N) та 8 гексагонів (по три атоми B і N), а $\text{B}_{24}\text{N}_{24}$ – із 8 квадратів, 8 гексагонів та 6 октагонів.

Харламов та ін. (ІПМНАНУ, КНУ) уперше здійснили низькотемпературний синтез порожнистих НТ та ниткоподібних наноструктур V_4C .

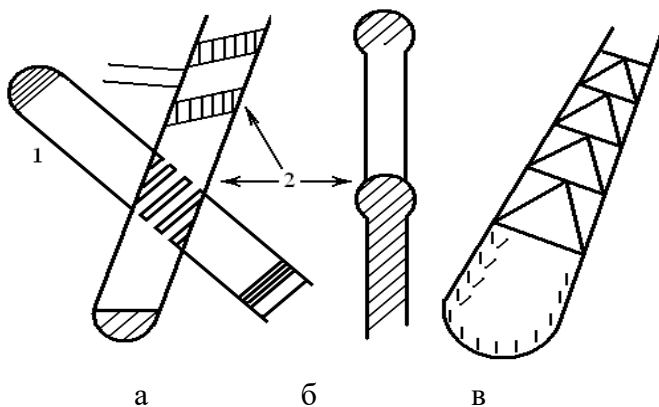


Рисунок 5.9 – Типи НТВН: а, б – з вузловою (1) і бамбуковою (2) та у вигляді усічених конусів (в)

5.4 Властивості НТ

Електронні властивості НТ мають величезне значення для наноелектроніки.

Зона Брилюєна 1D-НТ становить сукупність 1D-відривків усередині гексагональної 2D-зони Брилюєна (рис. 5.10) для графітної сітки (2D-листка). Число відривків дорівнює числу гексагонів N на одну колову комірку НТ, а число точок у відривку дорівнює $2\pi/l$ (хвильове число лежить у межах $0 \leq k \leq 2\pi/l$). Зонна структура виникає в результаті блохівської трансляції вздовж осі НТ.

Електронна хвильова функція квантується, виходячи з умови періодичності вздовж кола НТ: $\pi d = l' \cdot \lambda_e$, де $\lambda_e = h/(m_e \cdot v_\phi)$ (l' – орбітальне квантове число). Зміна положення атомів під дією хвиль електронної густини приводить до появи енергетичної забороненої зони (НТВН – діелектрики або н/п; НТВС₃ – метали або н/п; В-НТ – метал або н/п і т. ін.). Ширина забороненої зони $\Delta \epsilon_3 = 2\gamma_0 a_0/d$, де γ_0 – стала величина (~ 1 еВ) для даного

матеріалу НТ; a_0 – відстань між найближчими сусідами ($\sim 0,1$ нм).

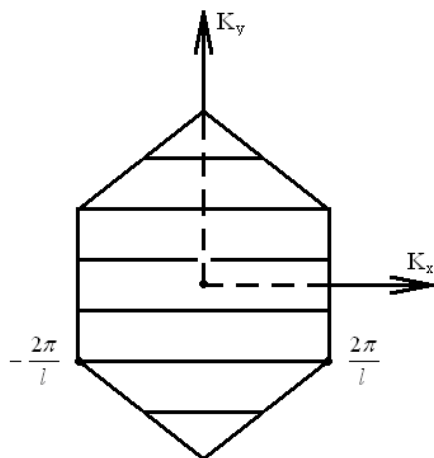


Рисунок 5.10 – Перша зона Брилюєна для Н-НТ

За збільшення діаметра $\Delta\epsilon_3$ зменшується до асимптотичного значення для 1D-листа. Транспортні властивості Н-НТ на відміну від ВНТ, майже не вивчені.

Термодинамічні властивості як ВНТ, так і Н-НТ маловивчені. Із загальних міркувань можна зробити висновок про велике значення питомої теплоємності (c_v), оскільки фоновий спектр дуже широкий ($(\hbar\omega_{\max}) / k = \theta_D \approx \approx 2\,000$ К для Н-НТ) і велику швидкість (v) уздовж ∇T мають носії тепла (електрони, фонони, магнони).

У результаті коефіцієнт теплопровідності $K = c_v \rho v l$ буде також високим ($K \sim 6 \cdot 10^3$ Вт / (м · К) для В-НТ, що втричі більше ніж K для графіту й алмазу). Таким чином, 2D-покриття із НТ є дуже перспективним теплопровідним матеріалом. Цікавий ефект спостерігали М. Ремскар та ін. (1992 р.): у НТ утворюються потрійні сполуки $MeMoS_2$ і $MeWS_2$ ($Me = Au, Ag$), які в 2D-структурах не існують. Це означає, що енергія деформації за скручування 2D-листа

змінює фізико-хімічні властивості й умови фазової рівноваги (своєрідний фазовий деформаційний ефект).

Механічні властивості НТ перебувають постійно в полі зору дослідників, оскільки їх можна охарактеризувати як унікальні. Зокрема, модуль Юнга має такі величини: $E = 900$ (BC₃), $1\,220$ (BN), 600 (C₃N₄) ГПа, що сумірне з $E = 1\,200$ ГПа для В-НТ. У так званих кріслоподібних НТ зменшення E відбувається за зменшення діаметра, хоча в деяких інших НТ спостерігається протилежна закономірність. Усі НТ зберігають свою форму під час згинання до 120° , а під час закручування – стають гелікоїдальними стрічками. Руйнуються НТ лише за деформації $\varepsilon \geq 5\%$. ВНТ рвуться як крихкі речовини, оскільки напрям С-С зв'язку в них паралельний осі НТ. НТ-BN – ідеальний катод для АСМ.

Дослідження Н-НТ лише починається, багато із можливих НТ ще не синтезовані. Поява нових НТ служить стимулом для розвитку мікроелектронних систем.

5.5 Нанопристрої на основі ВНТ

Наноелектроніка. Незвичайні електричні властивості нанотрубок роблять їх одним із основних матеріалів наноелектроніки. Уже зараз створені дослідні зразки польових транзисторів на основі однієї нанотрубки: прикладаючи запірну напругу кілька вольт, вчені навчилися змінювати провідність одношарових нанотрубок на 5 порядків. Співробітники Нагойського університету (Японія) та Університету ім. Аалто (Фінляндія) виготовили високоякісні тонкоплівкові транзистори на вуглецевих нанотрубках (рис. 5.11).

Виготовлено на основі графенової плівки новий тип суперконденсатора, який може зберегти в перерахунку на одиницю маси стільки само енергії, скільки й нікелево-гідридні акумуляторні батареї. Але на відміну від акумуляторів суперконденсатор може бути заряджений або

розряджений лише за декілька секунд. Новий суперконденсатор має щільність зберігання енергії 85,6 Вт/год/кг за кімнатної температури і 136 Вт/год/кг – за температури 80 °С. Такі значення роблять ці суперконденсатори рекордсменами серед суперконденсаторів, виготовлених із застосуванням вуглецевих наноматеріалів. Також передбачається розроблення плат пам'яті принципово нового зразка, створених на основі нанотехнологій. Так, компанія ТОВ Nantero активно займається розробленням 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 із товщиною стінок 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.

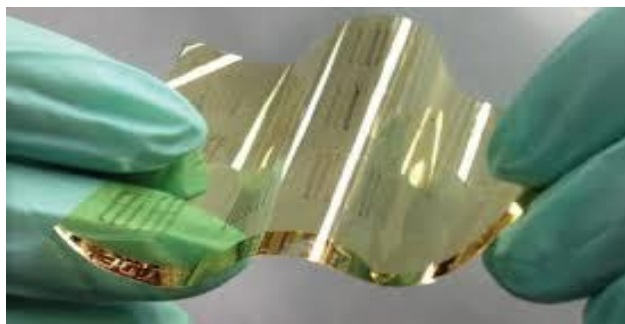


Рисунок 5.11 – Тонкоплівкові транзистори на вуглецевих нанотрубках

У початковому стані, що відповідає логічному нулю, нанотрубки не стикаються між собою і відстань між ними становить декілька нанометрів. Проте прикладена до них

різниця потенціалів призводить до їх зіткнення, і знаходяться вони в такому положенні до того часу, поки на них не подадуть протилежну напругу. За рахунок того, що в двох протилежних станах ці елементи мають різний електричний опір, можливе створення інтерпретатора двійникової системи числення. Причому, за словами фахівців, для досягнення надмірності і запобігання втрати даних в одному біті бере участь значна кількість таких пар. Про перспективи технології NRAM свідчать такі дані: щільність запису інформації в пристроях NRAM може досягати 5 млрд біт на квадратний сантиметр (що в декілька десятків разів більше, ніж у сьогочасних високоємних мікросхемах пам'яті), а частота обміну даними може становити 2 ГГц. Крім того, створені і випробувані прототипи тонких плоских дисплеїв, що працюють на матриці з нанотрубок. Розглянемо вуглецеву нанотрубку, закріплену на катоді й орієнтовану в напрямку анода. Якщо на електроди подати напругу відповідної полярності, нанотрубка заряджається негативно, лінії електричного поля поблизу зарядженої нанотрубки викривляються і в околі вістря нанотрубки напруженість поля стає величезною, причому тим більшою, 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 одержати зображення, на аноді закріплюють люмінофор. Електронний удар збуджує молекули люмінофора, які потім переходять в основний стан, випромінюючи фотони. Наприклад, за використання як люмінофора сульфїду цинку з добавками міді та алюмінію спостерігається зелене світіння, а за додавання срібла – синє. Червоний колір отримують за допомогою легованого європієм оксиду ітрію. Водночас зерно зображення буде дуже малим: порядку мікрона.

Сфери, способи та можливості застосування нанотрубок численні й широкі. Навіть беручи до уваги те, що більша частина результатів останніх досліджень може бути невідомою 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 місткості 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.

На основі НТ створюються експериментальні прилади. Це електроди хімічних джерел струму, безпечні джерела водню у транспортних пристроях, оптичні фільтри, високоміцні композити, напівпровідникові прилади, польові емітери, зонди тунельних мікроскопів, «квантові дроти» й ін. Унікальні властивості нанотрубок дозволяють використовувати їх як основні елементи нанопристроїв в електронних і світлових пристроях, таких як діоди, польові транзистори, холодні катоди і дисплеї.

Холодні катоди на основі ВНТ. Емісійні властивості ВНТ стали основою для створення нанопристроїв, які містять електронні дисплеї, люмінесцентні джерела світла, джерела рентгенівського випромінювання та ін., що відрізняються зниженими напругами живлення, потужністю, малою масою і розмірами. Ці пристрої повинні мати високу стабільність емісійного струму та яскравість, однорідність емісійних – катод і анод, причому катод складається із нанотрубок, з яких відбувається емісія електронів. За зміни напруги емісія не відбувається, оскільки дисплей має діодну структуру. Для одержання

кольорових дисплеїв застосовуються люмінофори. На рисунку 5.12 показана схема пристрою кольорового дисплея.

ВНТ діаметром 1,4 нм і довжиною від 0,5 нм до 2 нм синтезуються в дуговому розряді із графітовими електродами. Добре дисперговані ВНТ змішуються з ультрадисперсним металевим порошком й в'язучим матеріалом. Одержану суміш наносять на підкладку, після цього в'язучий матеріал відділяється після термооброблення.

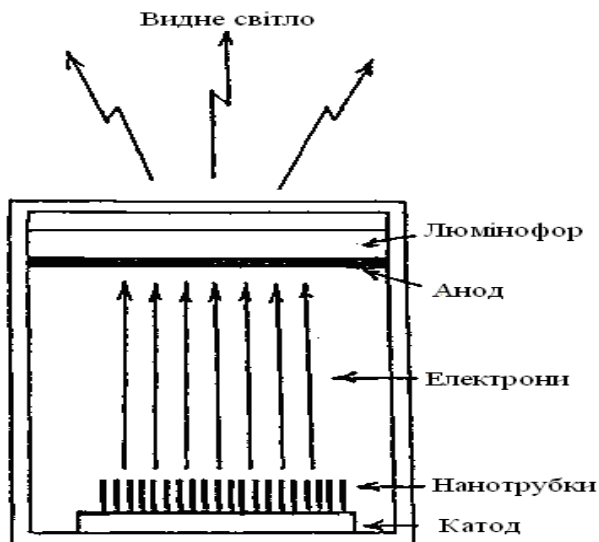


Рисунок 5.12 – Схема дисплея з використанням нанотрубок і люмінофора

Поверхня анода містить частини люмінофора $Y_2O_3:Eu$, $ZnS:Cu$ і $ZnS:Ag, Cl$, товщиною 6–10 мкм, для відтворення червоного, зеленого і блакитного кольорів відповідно. Панель монітора відкачують до 10^{-5} Па і запаюють. Традиційно джерелом електронів для одержання люмінесценції є гарячий катод, який має термоелектронну емісію, що неминуче призводить до збільшення

енергоспоживання та ускладнює конструкцію. Цих недоліків можна уникнути, якщо вводити в ужиток холодний катод, що включає нанотрубки. Таким пристроєм є люмінесцентна лампа, показана на рисунку 5.13. У цій лампі катод має циліндричну форму. Підкладкою для ВНТ служить дрiт діаметром 1 мм і довжиною 7 см зі сплаву Fe-Al-Cr. На неї наносять багатостінну ВНТ вигнутої форми діаметром 20 нм. Одержаний емітер використовують як люмінесцентну освітлювальну лампу.

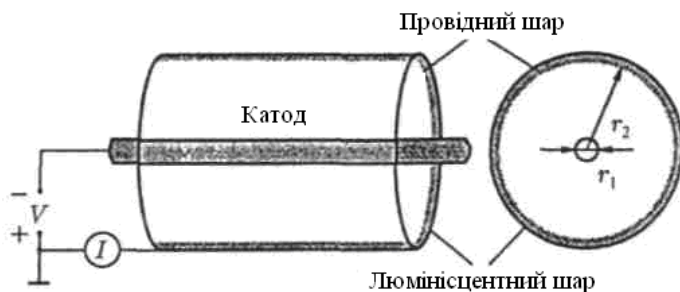


Рисунок 5.13 – Схема циліндричної катодолюмінесцентної лампи з катодом на основі ВНТ

Анодом є циліндрична скляна трубка, покрита зсередини люмінофором. Ще одне застосування катодів на УНТ пов'язане з генерацією рентгенівського випромінювання.

Тут немає традиційного підігрівання катода, що полегшує створення компактних пристроїв. Пристрій дозволяє одержувати енергію рентгенівського випромінювання 10 кеВ і давати дуже якісне зображення.

Семінарські заняття

Задачі і вправи

Задача 1 Оцініть тиск Лапласа на стінку ВНТ. Питома поверхнева енергія вуглецю – $\sigma = 0,47 \text{ Дж/м}^2$. Радіус НТ – $R = 10 \text{ нм}$.

Примітка. Вираз для лапласівського тиску, що діє на бокову поверхню НТ, одержали самостійно.

Задача 2 Оцінити величину діаметра ВНТ, за якого її енергонасиченість призведе до випаровування. Питома теплота пароутворення вуглецю – $5 \cdot 10^6 \text{ Дж/кг}$.

Задача 3 Як можна пояснити той факт, що за збільшення довжини НТ-ВН її фактор форми різко збільшується?

Задача 4 Показати схематично будову ФБ 24.

Задача 5 Оцінити величину $\Delta \epsilon_3$ для НТ-ВН мінімального і максимального діаметра. Сталу величину γ_0 взяти такою, що дорівнює 2,5 еВ.

Задача 6 Виготовити модель ВНТ із нульовим індексом m .

Список літератури

1. Нанотрубки графітоподобного ВН / Т. С. Бартницкая, Г. С. Олейник, В. В. Покропивный и др. // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 6. – С. 71–74.

Семінар на тему «Будова і властивості НТ»

- 1 Загальна характеристика ВНТ.
- 2 Методи одержання ВНТ.
- 3 Невуглецеві НТ, їх особливості та властивості.
- 4 Назвіть нанопристрої на основі ВНТ?
- 5 Принцип роботи діода на основі ВНТ.
- 6 Принцип роботи польового транзистора на основі ВНТ.
- 7 Принцип роботи холодного катода на основі ВНТ.
- 8 Властивості і застосування ВНТ.

Семінар на тему
«Конструктивні особливості
та застосування наносенсорів»

- 1 Особливості будови і виготовлення наносенсорів.
- 2 Принцип дії наносенсорів (хімічні наносенсори, оптичні наносенсори, електронні наносенсори та ін.).
- 3 Застосування наносенсорів в електроніці та інформаційних технологіях.
- 4 Застосування наносенсорів в інших галузях (медицині, біології, екології тощо).

Список літератури

1. Suresh Kaushik. Nanosensors for Futuristic Smart and Intelligent Healthcare Systems / Suresh Kaushik, Vijay Soni, Efstathia Skotti. – Boca Raton : CRC Press, 2022. – 414 p.
2. Electronic Nanosensors Based On Nanotransistor With Bistability Behaviour [Electronic resource]. – Access mode : https://www.researchgate.net/figure/The-construction-diagram-for-a-electronic-nanosensor-devices-The-function-base-is-a_fig3_226433187.
3. Adil Denizli. Nanosensors for Smart griculture [Electronic resource] / Adil Denizli, Tuan Anh Nguyen, Ashok Kumar Nadda. – Kidlington: Elsevier, 2021. – 824 p. – Access mode : https://books.google.com.ua/books?id=iCMZEAAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=ru&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.

РОЗДІЛ 6 ФОТОННІ КРИСТАЛИ, НАНОМЕМБРАНИ, НАНОПЛІВКИ І НАНОДРОТИ

6.1 Уявлення про фотонні кристали, наномембрани і нанодрооти

Фотонні кристали, наномембрани і нанодрооти – це досягнення останніх років в електронному матеріалознавстві, і всі вони об'єднуються, як і Ф, НТ, спільною назвою «наноструктурні матеріали» (НМ). Але НМ – це дуже широке поняття, і ми із нього виділяємо більш вузький клас матеріалів – двовимірні наноконкомпозити (2D-НК), які складаються із квазіодновимірних (квазі-1D) наноканалів, НТ або нанострижнів (НС), однорідних в одному напрямку, які утворюють у перпендикулярному перерізі періодичну 2D-гратку. Вони мають принципово відмінну структуру порівняно з давно відомими волоконними чи шаруватими композитами (рис. 6.1). Довжина НК, НТ або НС має величину $\sim 1\text{--}100$ нм, у той час як довжина нановолокна може бути набагато більшою.

Фотонні кристали (ФК) – це 2D-НК, в яких періодично змінюється діелектрична проникність, має місце гранично висока локалізація світла, що дає можливість створювати оптичні інтегральні схеми. Унікальним відкриттям 2000 р. є ефекти в ФК. Так, деякі ФК мають $\epsilon < 0$ і $n < 0$, в інших – $\chi < 0$. У таких середовищах повинні проявлятися нові фізичні явища, зокрема, обернений ефект Доплера (синє, а не червоне зміщення світла), обернений закон заломлення (заломлення в інший бік від нормалі), обернений закон Черенкова – Вавілова та ін. Незважаючи на це, ніякі нові фізичні закони не потрібні для вивчення ФК. Для цього достатньо рівнянь Максвелла, але із складними граничними умовами.

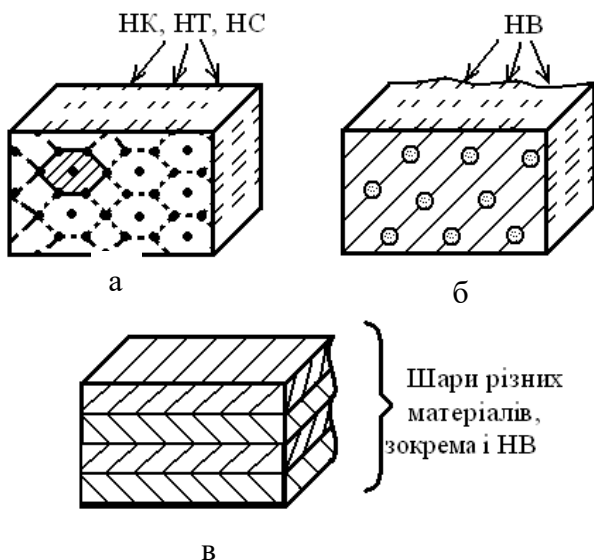


Рисунок 6.1 – Схематична будова 2D-НК (а), волоконного композиту (б) чи шаруватого композиту (в)

Періодична ґратка ФК формує періодичний «потенціал» для фотонів за аналогією до кристалічної ґратки стосовно електронів. Характерною властивістю ФК є сильна взаємодія світла з ґраткою 1D-елементів, унаслідок цього когерентна суперпозиція хвиль обумовлює утворення оптичної зонної структури з провалом у спектрі пропускання світла, який за аналогією до н/п названий оптичною забороненою зоною (рис. 6.2). Заборонена зона – це інтервал частот, в якому поширення електромагнітних хвиль заборонено або дуже сильно ослаблено.

Наноканальні 2D-кристали, або наноканальні мембрани, бувають різних типів: цеоліти, мезопористі матеріали, полімерні мембрани, високоупорядковані наноканальні метали і н/п.

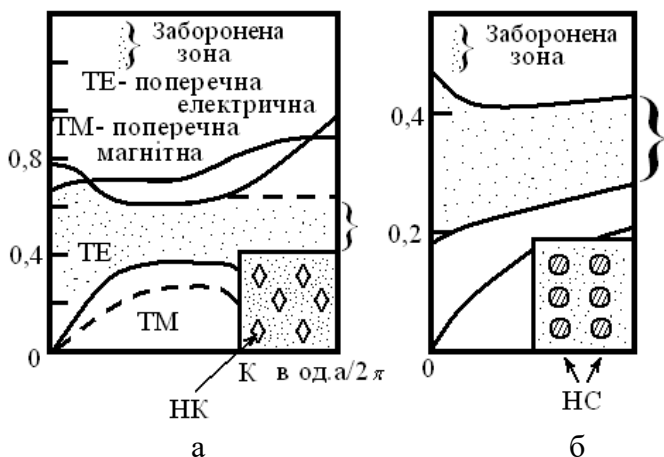


Рисунок 6.2 – Фотонна зонна структура для ґратки повітряних наноканалів (а) з $\epsilon = 13$ і для ґратки нанострижнів (б); a – параметр ґратки ФК

Цеоліти (природні або штучні) утворюють тривимірні нанопористі каркаси із наноканалів (вони можуть взаємно пересікатися), вони побудовані із тетраєдрів SiO_4 (силікати), $\text{AlO}_4 + \text{SiO}_4$ (алюмосилікати) і т. ін., на вершині яких міститься атом Me або H^+ для балансу від'ємного заряду.

Мезопористий матеріал (мембрану) можна отримати шляхом анодування Al до складу корунда (Al_2O_3) або шляхом реплікації шаблонної мембрани (див. підрозділ 6.2). Параметри пор такі: $d = 5\text{--}500$ нм, $\rho = 10^{15}$ $1/\text{м}^2$.

Полімерні (ПМ) або трекові мембрани (ТМ) отримують бомбардуванням певного матеріалу прискореними іонами для утворення треків, після травлення яких утворюються пори. Такі мембрани мають паралельні канали $3d \leq 15\text{--}1\,000$ нм та $\rho = 10^{11}\text{--}10^{13}$ $1/\text{м}^2$. Їх недолік – випадковий розподіл пор.

Нанодроти (НД) становлять величезний інтерес для наноелектроніки, яка зароджується. Під час отримання НД

користуються як шаблонами, так і наномембранами. Метали осаджуються всередині пор електрохімічним або хімічним відновленням відповідних металевих іонів. Електрохімічне осадження завершується покриттям однієї грані мембрани металевою плівкою. Водночас ріст НД починається на кінцях пор на дні отвору, в той час як за хімічного осадження (CVD) – навпаки. Довжина НД і фактор форми можна контролювати масою осадженого металу. Методом шаблонного синтезу всередині пор одержані волокна і НД із полімерів, металів (Cu, Pt, Au, Ag, Ni) та н/п (CdSe, CdTe).

Нанотрубчасті 2D-кристали як різновид НД вдалося отримати після вдалого вибору каталізатора і спецпідкладок. Гратка розподілених ВНТ синтезується методом хімічного осадження із газової фази (CVD) всередині мезопористого кремнезему з Fe каталізатором на дні пор. НТ ростуть перпендикулярно до поверхні Si і утворюють гратку з $a \approx 100$ нм. Ефект шаблону полягає в тому, що мембрана заставляє НТ рости вздовж осі пори. Подібні НТ мають $d = 20\text{--}400$ нм та $l = 0,1\text{--}50$ мкм.

6.2 Методи одержання 2D-НК та НД

Як відзначалося раніше, мезоскопічний матеріал (мембрану) можна одержати анодування Al (Р. Госіл та ін., 1998 р.). На рисунку 6.3 показана схема цього процесу. Суть його полягає в такому. Фольгу з Al обезжирюють в ацетоні й очищають розчином $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:10:20:69$. Al відпалюють у потоці N_2 за 400 °C ($\tau = 3$ год), потім електрополірують у розчині HClO_4 (25:75). Водночас розмір зерен – $L = 100\text{--}200$ мкм із шорсткістю $h = 3$ мм – 3 мкм. Анодування здійснюють у водному розчині сульфатної, фосфатної або інших кислот за постійного потенціалу електролітичної комірки 25–160 В. Спочатку пори зароджуються випадково, але в процесі

самоорганізації спостерігається ріст періодичної ґратки пор у вигляді циліндрів із напівсферичним дном.

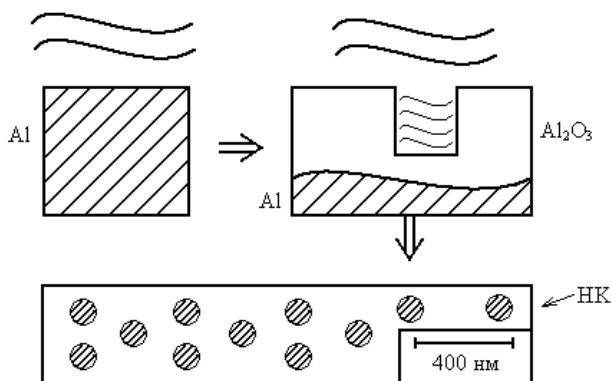


Рисунок 6.3 – Наноканальний корунд, одержаний методом анодування Al

Діаметр пор і міжпорова відстань визначаються анодною напругою ($d \sim U$). За окиснення Al до курунду (Al_2O_3) обсяг фольги збільшується майже вдвічі, що призводить до появи напружень стиснення, під дією яких виникають сили відштовхування між сусідніми порами, і це сприяє утворенню гексагональної упорядкованої ґратки пор полікристалічної структури з розміром доменів $L \sim 1$ мкм. У фользі корунду з $d \approx 120$ мкм отримується гексагональна ґратка з відстанню між номерами 50–425 нм. Істотно покращити методику анодування запропонували Г. Масуда та ін. (1997 р.). Нововведення дозволяє контролювати й керувати діаметром і розподілом пор із фактором форми $l/d \approx 150$. Суть його полягає у попередньому формуванні шаблонного зразка за такою схемою: виготовлення електронно-променевою літографією вихідної форми SiC (4x5 мм) з контрольованою гексагональною ґраткою випуклостей; формування

SiC-форми на місці Al (ґратка ямок); подальше анодування дає ґратку каналів ($\rho \sim 10^{14} \text{ 1/м}^2$).

Двостадійною реплікацією анодного корунду можна одержати періодичну ґратку нанотворів у Pt, Au та інших металах (рис. 6.4). Про методику виготовлення трекових мембран ми говорили раніше.

На даний момент добре освоєна методика виготовлення н/п ФК, яка подібна до методики виготовлення планарних інтегральних схем. Коротко зупинимося на методиці виготовлення 2D-кристалів із нанотрубок і НД.

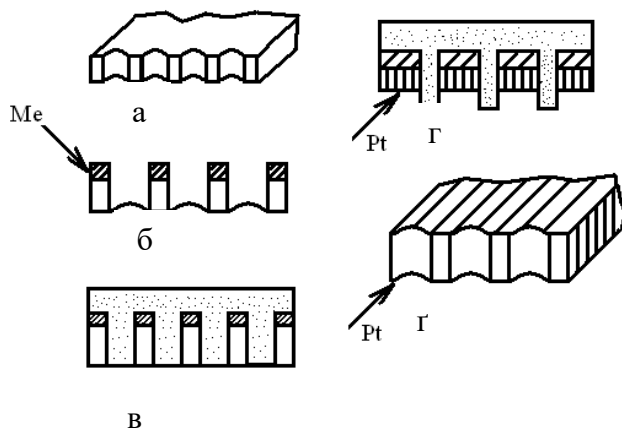


Рисунок 6.4 – Схема процесу виготовлення металевої 2D-ґратки високоупорядкованих отворів методом реплікації шаблонної мембрани: а – мембрана із мезапористого Al_2O_3 ; б – хімічне осадження Me; в – полімеризація метилметакрилату; г – осадження Pt на репліку; ґ – ґратка Pt-отворів

Спочатку вдавалося синтезувати неоднорідні квазі-2D-скупчення ВНТ, і лише після вдалого підбору каталізатора й підкладки вдалося одержати 2D-ґратку із

ВНТ. Кристалічні джгути ВНТ одержують також лазерною абляцією суміші С, Ni та Со на підкладку за $T_{\text{п}} \approx 1470$ К.

Рентгенівський аналіз і ПЕМ свідчать про те, що ВНТ із $d = 1,38$ нм *самоорганізуються* в жгутоподібні кристали (троси) з $d = 5\text{--}20$ нм та $l = 10\text{--}100$ нм. Ці троси містять до 100–500 ВНТ, зв'язані силами Ван-дер-Ваальса, і утворюють трикутну 2D-ґратку з $a = 1,7$ нм.

Щіткоподібні квазі-2D-ґратки паралельних вуглецевих НТ із $d = 10\text{--}100$ нм та $l \leq 100$ мкм вирощували Ц. Парадополус та ін. шляхом піролізу ацетилену на Со-каталізаторі всередині наноканалів корундового шаблону за 920 К (рис. 6.5). На першому етапі формується гексагональна ґратка НК із $d = 32$ нм і $l = 6$ мкм методом анодування Al фольги в 33%-му розчині щавлевої кислоти за $T = 288$ К і $U = 40$ В. На другому етапі осаджується електрохімічним методом невелика кількість Со на дно наноканалів. На третьому етапі розкисляється каталізатор за $T = 920$ К ($\tau = 4\text{--}5$ год) у потоці СО (100 см³/хв), а потім синтезуються ВНТ у потоці 10%-ї суміші ацетилену в азоті ($\tau = 2$ год). Після цього шаблони з ВНТ відпалюються за 920 К ($T = T_{\text{s}}^{\text{Al}}$) в N₂ упродовж 15 год.

Для ґратки ВНТ характерними є такі особливості:

- усі НТ паралельні й орієнтовані перпендикулярно до площини мембрани;
- усі НТ відкриті зверху і мають однакову довжину;
- кожна пора заповнюється однією ВНТ, товщина якої 4–5 нм (приблизно 12 шарів), густина – $\rho \approx 10^{15}$ 1/м², $d = 10\text{--}100$ нм, $l \approx 100$ мкм.

Описаний метод сумісний із стандартною літографією, що дозволяє інтегрувати такий ФК у кремнієву мікроелектроніку. Цей метод можна використовувати для осадження металевих, н/п і діелектричних НТ у мембранних порах. НТ із Ag і Au одержані електролізною металізацією трекових мембран. Коротко опишемо методику одержання Ag-НТ.

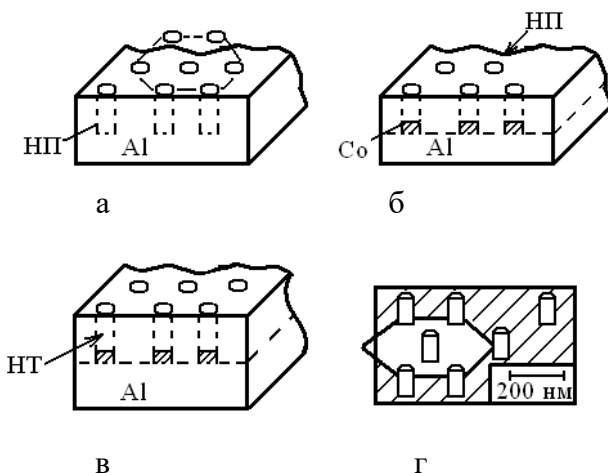


Рисунок 6.5 – Шаблонний метод виготовлення 2D-ґратки ВНТ каталітичним піролізом: а – корундовий шаблон; б – осадження Со-каталізатора; в – утворення ВНТ; г – 2D-ґратка із ВНТ

Сенсибілізовані Sn^{2+} -мембрани занурюють у розчин AgNO_3 , в якому відбувається осадження на стінках пор Ag^+ , що в кінці-кінців призводить до утворення НТ (за 48 год осадження товщина стінок досягає ~ 300 нм). Au-НТ одержують із Ag-НТ за витримки останньої у розчині формальдегіду, в результаті цього йони Ag^+ заміщуються більш сильним відновлювачем Au^+ .

Відзначимо, що описані методики дозволяють одержувати або ґратку (відносно малий час осадження) або із НД (стрижнів) (відносно великий час осадження). Хоча були розроблені оригінальні методи отримання ґраток із НД, розглянемо деякі із них. На рисунку 6.6 показана схема процесу виготовлення 2D-ґратки із Ni НД-методом імпульсного електроосадження, що дозволяє одержати високоупорядкований ансамбль НД.

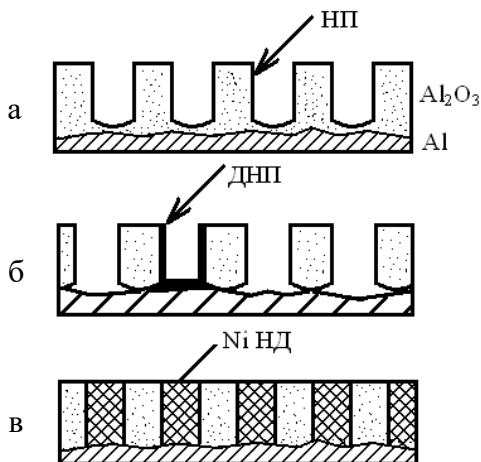


Рисунок 6.6 – Схема процесу виготовлення 2D-кристала із Ni НД: а – високоупорядкована ґратка НП у корунді; б – утворення дендритних НП після другого анодування; в – 2D-кристал із НД

Ц. Хубер та ін. (1994 р.) запропонували свій метод одержання ґратки із НД. Суть його полягає в інжекції металевого розплаву в наноканали мембрани ($d \sim 200$ нм, $l \sim 50$ мкм, $\rho \sim 5 \cdot 10^{12}$ 1/м²). Інжекція здійснюється за $T > T_s$ металу підвищенням тиску на розплав, у результаті цього метал заповнює пори. Таким методом одержали НД із In, Sn, Al, Se, Te, GaSb, Bi₂Te₃ та інші.

Найбільші досягнення в технології НД має швейцарська група Д-Ф. Ансермета (Jean-Philippe Ansermet) та співробітників. Названа група працює в Політехнічній федеральній школі Інституту експериментальної фізики м. Лозани (Швейцарія). До цієї групи входить велика група технологів і дослідників: Б. Доудін (B. Doudin), Б. Войгелі (B. Voegeli), А. Блондел (A. Blondel), Дж. Мейер (J. Meier), С. Е. Гілберт (S. E. Gilbert), Дж.-Є. Вегрове (J.-E. Wegrove), В. Скарані (V. Scarani), Д. Келлі (D. Kelly), Ф. Гюттієн (Ph. Gnittienne), Л. Гравієр (L. Gravier), К. Гоффе

(X. Hoffer), А. Саллін (A. Sallin), А. Фабіан (A. Fabian), Дж.-М. Бонард (J.-M. Bonard), Т. Ваде (T. Wade) та ін.

Основну свою увагу вони приділяють дослідженню гальваноманітних властивостей (зокрема, магнітоопір, гігантський магнітний опір (ГМО)) в плівкових і гранульованих НД. Рисунок 6.7 ілюструє схематично морфологію електрохімічно осаджених НД, які найбільш широко досліджує група Ансермента.

Більш детально характеризуємо четвертий тип НД Ансермента. Спочатку під тиском упроваджуються НЧ Со або С зазначених розмірів усередину корундової (Al_2O_3) нанопори. НЧ Со були у феромагнітному стані і в окремих випадках покривалася тонкою плівкою вуглецю (в обох випадках покриття поверхні НП $\sim 1\%$). Після цього електрохімічним методом осаджувався НД із НЧ Со у неферомагнітному стані ($l = 50$ мкм, площа перерізу $S = 12,5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$, $l/s = 4 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$).

Відзначимо, що другий і третій тип НД Ансермента відносять до плівкових матеріалів, в яких спостерігається так званий ефект ГМО, тобто відношення $(R(H) - R(O)) / R(O) \geq 10-30\%$ (відомо, що рекордсменом ГМО є багат шарова плівкова система на онові $[Co/Cu]_n$, в якій ГМО $\geq 30\%$). Згідно з літературними даними, у трьох типах НД Ансермента має місце ефект ГМО, але значно менший порівняно із багат шаровими плівковими системами $[Co/Cu]_n$ (наприклад, у зразках третього типу ГМО $\leq 0,5\%$, а зразках четвертого типу ГМС = $0,5-3\%$, якщо температура зменшується від 300 К до 10 К).

Але, як ми побачимо далі, перспектива використання НД із ГМО у мікрофізиці значно більша порівняно із багат шаровими плівковими матеріалами.

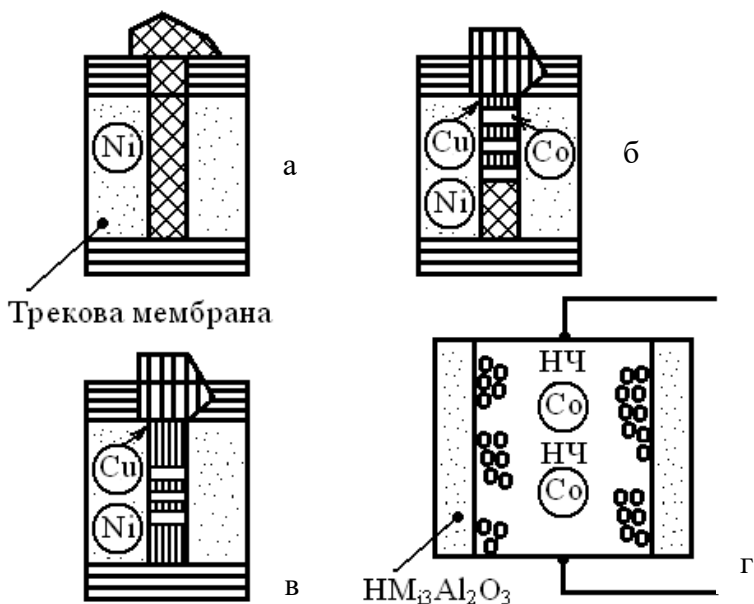


Рисунок 6.7 – Схематичне зображення морфології електрохімічно осаджених НД Ансермета:
 а – гомогенний НД Ni ($l = 600$ нм, $d = 80$ нм);
 б – гібридний НД $[Co(10)/Cu(10)]_{150}/Ni(3000)$;
 в – гібридний НД $Cu(1000) [Co(10)/Cu(10)]_5/Cu(4900)$;
 г – НД Co + НЧ Co або НЧ вуглецю ($l = 50$ мкм, $d = 200$ нм, $r_{нч} = (6,7 \pm 4)$ нм), НЧ – наночастинка

6.3 Плівки Ленгмюра – Блоджетт

Плівки Ленгмюра – Блоджетт принципово новий об'єкт фізики, хоча відомі доволі давно, і будь-які їх властивості незвичайні. Навіть прості плівки, складені з однакових моношарів, мають низку унікальних особливостей, не кажучи вже про спеціально побудованих молекулярних ансамблях.

Метод формування моно- і мультимолекулярних плівок був розроблений Ленгмюром Ірвінгом та ученицею

Кетрін Блоджетт в 30-х роках ХХ ст. Ця технологія, названа *методом Ленгмюра – Блоджетт* і на даний час активно використовується у виробництві сучасних електронних приладів. Ленгмюр удостоєний Нобелівської премії за свої роботи з фізичної хімії, чудові за простотою і продуманістю. Крім класичних результатів, отриманих Ленгмюром у сфері термоелектронної емісії, вакуумної техніки та абсорбції, він розробив багато цікавих експериментальних прийомів, які підтвердили мономолекулярну природу поверхневих плівок і навіть дозволили визначити орієнтацію молекул і питому площу, ними займану. Більше того, Ленгмюр був першим, хто почав переносити плівки товщиною одну молекулу – моношари – з поверхні води на тверді підкладки. Згодом його учениця Катаріна Блоджетт розробила техніку багаторазового перенесення одного моношару за іншим, так що на твердій підкладці виходила стовпчаста структура-етажерка, або мультишар.

Основна ідея методу полягає у формуванні на водній поверхні мономолекулярного шару органічних амфіфільних речовини і подальшому його перенесенні на тверду підкладку. У водному середовищі молекули амфіфільної речовини розміщуються на поверхні розділу «повітря-вода». За послідовного ізометричного стиснення змінюється структура мономолекулярної плівки, яка проходить через низку двовимірних станів, умовно іменованих станами газу, рідкого кристалу і твердого кристалу. Таким чином, знаючи фазову діаграму плівки, можна керувати її структурою та пов'язаними з нею фізико-хімічними властивостями. Перенесення плівки на твердий носій здійснюють зануренням у розчин і подальшим витяганням із нього пласкої підкладки, на якій водночас відбувається адсорбція поверхневої плівки. Процес перенесення мономолекулярної плівки можна повторювати багаторазово, отримуючи, таким чином, різні мультимолекулярні шари.

Виявляється, в досить складних органічних молекулах є свої вподобання. Наприклад, одні органічні молекули «люблять» контактувати з водою, а інші – уникають такого контакту, «бояться» води. Їх і називають відповідно гідрофільними і гідрофобними молекулами.

Існують, однак, ще й молекули начебто «русалок» – одна їх частина гідрофільна, а інша – гідрофобна. Молекули-русалки розміщуються на поверхні води так, що їх гідрофільна головка (має зазвичай розділені заряди – електричний дипольний момент) опущена у воду, а гідрофобний хвіст (зазвичай це вуглеводневий ланцюжок) висовується назовні в довкілля (рис. 6.8).

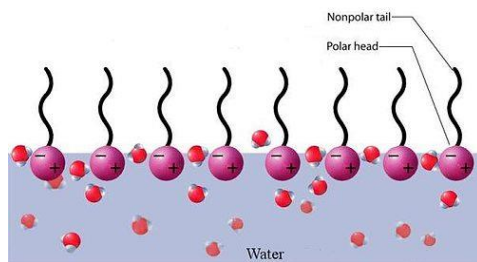


Рисунок 6.8 – Молекула стеаринової кислоти – типова «русалка»

Асортимент молекул-русалок виключно широкий, і всі вони можуть мати найрізноманітніше призначення. Процес утворення плівки відбувається на фазовій межі розділу «газ – рідина». Ленгмюрівська ванна заповнюється водою, на поверхню поміщається крапля поверхнево-активної речовини в органічному розчиннику, який швидко випаровується і водночас утворюється адсорбційний шар на межі розділу фаз. Для формування поверхневого мономолекулярного шару використовують стиснення поверхневого шару (плівки) за допомогою спеціальних поршнів (рис. 6.9).

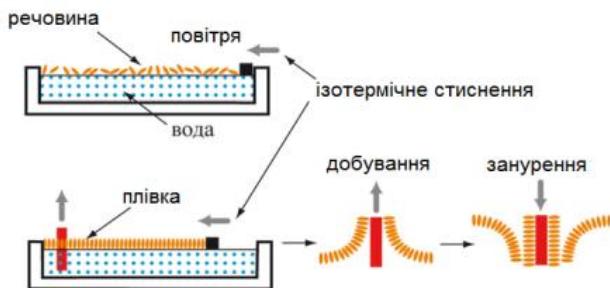


Рисунок 6.9 – Схематичне зображення формування моношару на поверхні води

Для перенесення отриманих плівок на тверду поверхню застосовуються методи вертикального (перший спосіб) або горизонтального «ліфта» (другий спосіб). Для цього підкладка занурюється у воду і потім вертикально витягується через моношар (метод Ленгмюра – Блоджетт, вертикальний «ліфт», рис. 6.10) або горизонтально поверхні (метод Ленгмюра – Шайфера, горизонтальний «ліфт»).

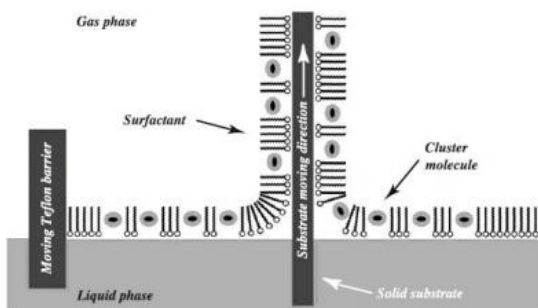


Рисунок 6.10 – Нанесення плівок на підкладку методом вертикального «ліфту»

Другий спосіб полягає у розміщенні підкладки на поверхні рідини з моношаром горизонтально. Після її підйому плівка відокремлюється від води і переноситься на підкладку, зберігаючи відповідну послідовність молекул.

Метод Шайфера корисний у разі нанесення дуже твердих плівок, однак на сьогодні цей метод мало досліджений, тому його широко не використовують.

Перший спосіб полягає в простромлюванні поверхневого мономолекулярного шару підкладкою, що вертикально рухається. Підкладка здійснює рух донизу-догори, водночас плівка може бути перенесена на підкладку в процесі занурення або підйому. Якщо поверхня підкладки гідрофобна, то моношар на таку підкладку можна перенести в процесі занурення, а якщо гідрофільна, то – під час підйому. Зрозуміло, що після нанесення одного шару поверхня підкладки змінює свої властивості на протилежні: гідрофобна поверхня після осадження одного моношару стає гідрофільною і навпаки (рис. 6.11).

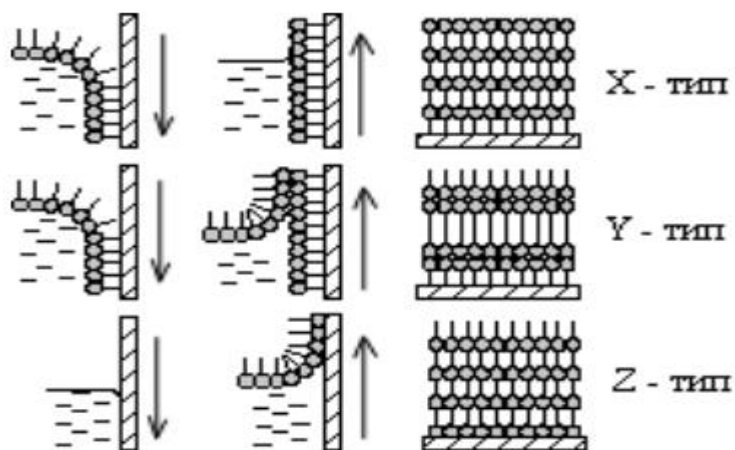


Рисунок 6.11 – Процес нанесення плівок різної структури

Залежно від типу підкладки (гідрофільна чи гідрофобна) та послідовності перетину підкладкою поверхні рідини з моношаром і без моношару, можна отримати плівки Ленгмюра – Блоджетт із симетричною (Y) та асиметричною (X, Z) структурами (рис. 6.11). Плівка

Y-структури може сформуватися в результаті підйому та занурення деякої кількості разів крізь поверхню, вкриту моношаром.

Таким чином, перший спосіб дозволяє отримувати шари X- (молекулярні хвості спрямовані до підкладки), так і Z-типів (зворотний напрямок). Другий спосіб – це торкання моношару горизонтально орієнтованою підкладкою, як описано вище. При цьому способом утворюються моношари X-типу. Під час формування плівок моношар за допомогою плавучого бар'єра перетворюють на рідкий кристал – приводять у двомірний рідкокристалічний стан, а потім простромлюють його підкладкою.

Орієнтація молекул-русалок на підкладці залежить від того, чи опускають підкладку крізь моношар у воду, або, навпаки, піднімають із води в повітря. Якщо підкладку занурюють у воду, тоді хвості «русалок» спрямовуються до підкладки (це буде конструкція X-типу), в якщо витягують підкладку, то хвості орієнтуються навпаки – від підкладки (це буде моношар Z-типу).

Повторюючи перенесення одного моношару за іншим у різних умовах, можна сформувати мультишари-етажерки трьох різних типів (X, Y, Z), які будуть відрізнятися між собою своєю симетрією. У мультишарах X- і Y-типів відсутній центр відображення інверсії і вони мають полярну вісь, спрямовану до або від підкладки, залежно від напрямку електричного дипольного моменту молекули. Мультишари Y-типу, як показано на рисунку 6.11, складені із подвійних шарів, бішарів (вони мають будову, аналогічну біологічним мембранам) і є центрально-симетричними. Структури X- і Y-типів полярні, тому що всі молекули повернуті узгоджено в один бік (хвості – до підкладки або від підкладки для X- та Z-типів відповідно). Крім того, плівки X- та Y-структур можуть бути утворені на спеціальній установці, що має двосекційну ванну. Якщо гідрофобна підкладка занурюється крізь поверхню води,

вкриту моношаром, а піднімається через чисту поверхню води, то на підкладці формується плівка Х-структури. У випадку підйому гідрофільної підкладки крізь поверхню води, вкриту моношаром, а занурення крізь чисту поверхню води, утворюється плівка Y-структури.

Послідовним перенесенням моношарів можна отримувати багатошарові плівки, які включають різні мономолекулярні шари, причому залежно від способу перенесення і типу підкладки (гідрофільної або гідрофобної) можна формувати структури з різним укладанням молекул у суміжних шарах.

До недоліків одержуваних плівок можна віднести їх малу механічну і термічну стабільність. Стійкість плівок Ленгмюра – Блоджетт можна підвищити стабілізацією наночастинок органічними лігандами, що координують поверхневі атоми наночастинок. Це запобігає агрегації кластерів і дозволяє більш точно регулювати міжкластерні відстані. Так, за отримання плівок золота збільшити їх стабільність допомагає зв'язування нанокластерів із сірковмісними лігандами. Використання ароматичних сполук дозволяє підвищити термічну стійкість плівок.

Застосування методу Ленгмюра – Блоджетт.

Сьогодні метод Ленгмюра – Блоджетт використовують у технології для розроблення позиційно-чутливих сенсорів на основі просторово впорядкованих масивів наночастинок. Такі масиви отримують із використанням підходів самоорганізації, реалізація яких повністю визначається монодисперсністю наноструктур. Крім того, з огляду на сильну залежність багатьох властивостей наноматеріалів від розміру кристалітів, можливість контролю їх електронної структури визначається насамперед однорідністю синтезованих наночастинок.

Для дослідження фізико-хімічних властивостей плівок Ленгмюра – Блоджетт традиційно застосовують рентгенівську та нейтронну рефлектометрію і дифракцію

електронів, а також атомно-силову та електронну мікроскопію.

6.4 Застосування фотонних кристалів і нанодротів

У підрозділі 6.1 ми відзначили, що в ФК можуть мати місце нові фізичні ефекти (так звані обернені закони). Зараз ми зупинимося більш детально на цьому питанні з погляду можливого практичного застосування.

Фундаментальними характеристиками речовини, які визначають поширення електромагнітних хвиль, є відносні діелектрична (ϵ) і магнітна (μ) проникності. Вони пов'язані із частотою і хвильовим числом співвідношенням:

$$n\omega^2/c^2 = k^2, \quad n^2 = \epsilon\mu.$$

Одночасно зміна знаку μ і ϵ не впливає на це рівняння. Таким чином, факт можливого існування речовини із $\epsilon, \mu < 0$ не суперечить основним законам природи, але до цього часу не була виявлена. І лише дослідження ФК свідчать про те, що деякі із них, саме і є такими речовинами (їх назвали «лівими» речовинами на відміну від «правих», у яких $\epsilon, \mu > 0$).

Терміни «ліві», «праві» впливають безпосередньо із рівнянь Максвелла для плоскої монохроматичної хвилі:

$$[\vec{k}\vec{E}] = \frac{\omega\mu\vec{H}}{c}, \quad [\vec{k}\vec{H}] = \frac{\omega\epsilon\vec{E}}{c},$$

де \vec{k} – хвильовий вектор ($\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$).

Якщо $\epsilon, \mu > 0$, то $\vec{E}, \vec{H}, \vec{k}$ утворюють праву трійку векторів, причому напрями \vec{k} і вектора Пойтинга збігаються. У «лівих» речовин – навпаки, тобто $v_{\text{гр}}$, яка паралельна \vec{k} , від'ємна. На основі «лівих» речовин створюються унікальні прилади для оптоелектроніки. Наприклад,

випукла лінза працює як розсіювальна, а плоскопаралельна пластина може фокусувати випромінювання як лінза.

Ефект суперпризми, відкритий Г. Косакою та ін. (1998 р.), також набуває застосування в оптоелектроніці. Суть ефекту полягає в такому. Якщо виготовити методом літографії ФК, що складається із нанодисків α -Si ($n = 3,24$) і SiO_2 ($n = 1,46$), то одержаний ФК буде «лівим» (рис. 6.10).

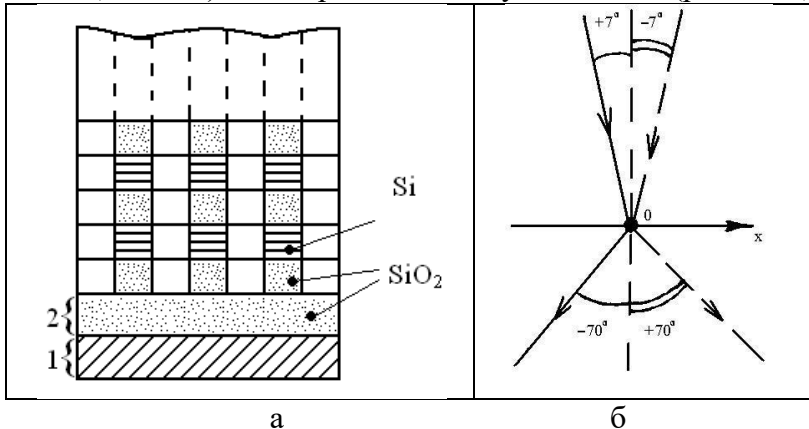


Рисунок 6.10 – Фотонний кристал із нанодисків α -Si і SiO_2 (а) і схема заломлення променя (б):
1 – підкладка; 2 – буферний шар

До ефективного застосування фотонних кристалів і успішного впровадження у виробництво можна віднести фотонно-кристалічне оптичне волокно (рис. 6.11).

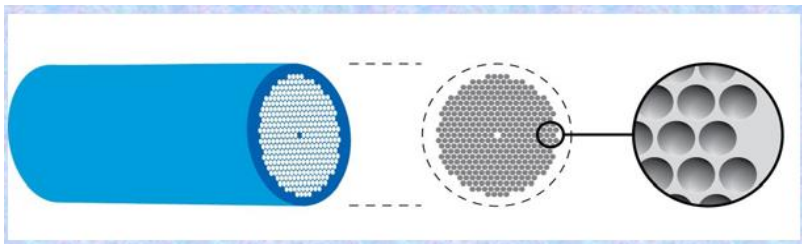


Рисунок 6.11 – Мікроструктуроване оптичне волокно, оболонка якого має структуру двовимірною фотонного кристала

6.5 Огляд методів аналізу наноструктур та наноматеріалів

Отримання наноструктур, низькорозмірних систем і нових наноструктурованих матеріалів із заданими властивостями, призначених для застосування в сучасній електроніці, вимагає розроблення нових та вдосконалення діючих діагностичних методів.

Але водночас особливу увагу приділяють створенню і застосуванню взаємодоповнювальних методів практичної діагностики та аналізу наноструктур із високою роздільною здатністю, що може забезпечити отримання найбільш повної інформації про основні фізичні, фізико-хімічні та геометричні параметри наноструктур і процеси, що в них відбуваються.

Основними завданнями мікроструктурного аналізу є визначення морфології (топологічний склад, розміри і форми зерен, пор, окремих фаз), хімічного складу окремих фаз, зерен, структурних утворень, атомно-молекулярної структури (кристалографічний порядок у кожній фазі, тобто тип ґратки, її параметри, орієнтація, спектр структурних дефектів тощо).

Більшість методів дослідження мікроструктури відносять до *активних*, тобто в них використовують інформацію, одержану в результаті взаємодії зовнішнього випромінювання (електрони, фотони, іони, нейтрони) зі зразком. У *пасивних* методах реєструють й аналізують власне випромінювання матеріалу, яке виникає в результаті релаксації структури: акустичне, корпускулярне, електромагнітне (люмінесценція, інфрачервоне випромінювання).

Методи нанодіагностики повинні бути за можливості неруйнівними і надавати інформацію не лише про структурні властивості нанооб'єктів, а й про їхні електронні властивості з атомною роздільною здатністю.

Для розроблення нанотехнологій вирішальною є також можливість контролювати атомні та електронні процеси *in situ* з високою роздільною здатністю за часом, в ідеалі менше періоду атомних коливань (до 10^{-13} с і менше). Необхідною є також діагностика електронних, оптичних, магнітних, механічних та інших властивостей нанооб'єктів на «наноскопічному» рівні. Неможливість повного задоволення цих вимог призводить до використання комплексу методів діагностики нанооб'єктів, серед яких необхідно виділити такі основні групи методів:

- *мікроскопічні методи* візуалізації;
- *дифракційні методи* структурного аналізу;
- *спектроскопію*.

Водночас **мікроскопічні** методи включають *оптичну* (звичайну, конфокальну, ближнього поля), *електронну* (що просвічує і растрову, сканувальну), *рентгенівську*, *сканувальну зондову* мікроскопію.

До **дифракційних** належать методи, що ґрунтуються переважно на дифракції *рентгенівських* променів і дифракції *електронів*.

До групи **спектроскопічних** методів відносять *інфрачервону*, *раманівську*, *флуоресцентну* і *люмінесцентну*, *фотоемісійні* (фотоелектронна, ожеспектроскопія тощо), *магнітну* (ЕПР – електронний парамагнітний резонанс, ЯМР – ядерний магнітний резонанс) спектроскопії та *мас-спектрометрії*.

Кожний із зазначених методів також має різновиди. Наприклад, методи сканувальної зондової мікроскопії (СЗМ) включають такі різновиди, що базуються на різних фізичних явищах, як СТМ – сканувальна тунельна мікроскопія, АСМ – атомна силова мікроскопія, МСМ – магніто-силова мікроскопія, ЕСМ – електросилова мікроскопія, СОМБП – сканувальна оптична мікроскопія ближнього поля та інші.

Дуже часто різні методи можуть бути об'єднаними в одному діагностичному пристрої. Наприклад, електронні

сканувальні мікроскопи часто мають додаткове обладнання для спектроскопії вторинних випромінювань. Для контролю технологічних процесів у реальному часі технологічне обладнання також може бути оснащено діагностичними приладами.

Семінарські заняття

Задачі і вправи

Задача 1 Дати загальну характеристику 2D-НК.

Задача 2 Пояснити причину виникнення фотонної забороненої зони у ФК.

Задача 3 Показати схематично морфологію трьох типів плівкових НД Ансермета. З чим пов'язана велика зацікавленість у вивченні ГМО в НД на основі Co і Cu?

Задача 4 Знайти електричний опір НД Ансермета трьох типів. Питомий опір плівкових шарів:

$$\rho_{\text{Cu}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}, \quad \rho_{\text{Co}} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м},$$
$$\rho_{\text{Ni}} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

Письмова робота на тему: «Фулерени, нанотрубки і фотонні кристали».

Письмова робота включає дві задачі та одне запитання із зазначеної тематики.

Список літератури

1. Проценко І. Ю. Основи матеріалознавства наноелектроніки / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – Суми : СумДУ, 2003. – С. 110.

Висновки

Ми повинні констатувати той факт, що на цьому етапі розвитку **нанотехнологій** має сенс обговорювати не стільки їх досягнення, як перспективи можливого застосування. Поряд із цим зазначимо, що фізико-хімічні властивості **наноматеріалів** настільки унікальні, що в недалекому майбутньому нові явища, закони й ефекти будуть спостерігатися і відкриватися (це вже до великої міри здійснюється) у складно-структурних штучних середовищах, а не у вакуумі, де фізичні явища вже досить добре вивчені. Це є наука і технологія на стику фізики, хімії, матеріалознавства, біології тощо.

Можна відзначити два основні напрями розвитку нанотехнології і наноматеріалів.

Перший – створення нових матеріалів з унікальними властивостями завдяки специфічним особливостям цих матеріалів у нанорозмірній області.

Другий напрям – з'ясування можливостей застосування різноманітних наноматеріалів для створення компонентів наноприладів із нанорозмірами.

Для успішного розвитку нанотехнології і наноматеріалознавства необхідні як сприятлива суспільна атмосфера для наноінновацій, так і високорозвинута нанонаука й комплексне навчання кадрів у цій міждисциплінарній галузі науки та різноманітних сферах застосування нанотехнології і наноматеріалів.

Інтегровані наносистеми, природно, можуть реалізуватися за адекватного інтерфейсу, і тим самим одержати нові або поліпшені функції системи. Це стосується і до наноматеріалів (нанолюмінофори для дисплеїв, наносепаратори для електричних батарей, нанопокриття для вікон, сонячних панелей, нанопорошків, нанофільтрів і мембран, наноструктурованих і нанопористих матеріалів, матеріалів із високою

теплопровідністю і стійкістю, наносенсорів, добавок до косметичних і лікарських засобів і багато інше).

На початку третього десятиліття XXI століття нанотехнології стають дедалі більш реальним інструментом, за допомогою якого людство сподівається досягти цілей і вирішити глобальні проблеми, що стоять перед ним.

Провідні країни світу приділяють значну увагу визначенню та постійному перегляду й уточненню державних науково-технологічних та інноваційних програм і пріоритетів відповідно до проблем, які необхідно вирішувати будь-якій країні з урахуванням національної специфіки.

На сьогодні відбувається перехід до наномасштабів, що дає можливість маніпулювати атомами й молекулами, відбувається зближення й взаємопроникнення органічного й неорганічного світів. Уже загально прийнято факт міждисциплінарності нанотехнологій, тобто це надгалузева сфера досліджень і технологій, що інтегрує спеціалізовані природничі дисципліни в нове природознавство XXI ст.

Працюючи з атомами й складаючи з них нові речовини, дослідник тепер буде не просто хіміком, фізиком або інженером, а знову, як у часи Ньютона, натуралістом на новому, атомарному рівні знань. Таким чином, у будь-якій галузі людської діяльності прогрес у найближчі роки буде пов'язаний, насамперед з атомно-молекулярними побудовами.

Наноелектроніка та інформаційні технології. Дуже яскраво проявляються практичні результати нанотехнології в галузі електроніки та інформаційних технологій, які використовуються як сировина для виробництва різних пристроїв і компонентів; як матеріал для оброблення напівпровідникових пластин для створення інструментів і обладнання за виробництва електронних пристроїв і компонентів тощо.

Нанотехнології в електроніці – це й нові, ще більш швидкісні й надійніші методи оброблення, передавання і зберігання інформації як на основі квантових ефектів (спінтроніка, фотоніка, плазмоніка, квантові обчислення), так і на основі нових технологій (самозбирання в його різноманітних реалізаціях, молетроніка (молекулярна електроніка), активні й пасивні елементи (транзистори, катоди, між'єднання) наноелектроніки, пристрої для зберігання інформації, а також на основі нанопродуктів (оптоелектроніка, органічна оптоелектроніка, між'єднання тощо).

Останні сорок років ознаменувалися в науці становленням нової галузі знань у металофізиці, а саме галузі наноматеріалознавства. Коли стало зрозумілим, що цей клас матеріалів почали широко використовувати в різних галузях промисловості, науки і технології, він став предметом вивчення в університетських аудиторіях. Перше видання підручника у 2017 р. було своєчасним і необхідним, але за сім років відбулося значне накопичення нових наукових і практичних результатів. Це продиктувало необхідність розширення і доповнення підручника у вигляді другого видання.

Матеріал підручника узагальнює деякі, найбільш значущі, результати досліджень провідних фірм, лабораторій науково-дослідних інститутів та кафедр університетів розвинених країн світу, а також результати досліджень та робіток, одержаних на кафедрі загальної і прикладної фізики СумДУ.

Автори виражають щиру подяку рецензентам підручника доц. А. І. Салтиковій та проф. О. В. Лисенку, які зробили низку зауважень і дали поради з метою покращання змісту підручника.

Список використаної і рекомендованої літератури

1. Наноматеріали, нанотехнології, нанопристрої : навчальний посібник / М. О. Боровий, Ю. А. Куницький, О. О. Каленик та ін. – Київ : Інтерсервіс, 2015. – 350 с.
2. Сусліков Л. М. Фізика і технологія наноматеріалів : навчальний посібник / Л. М. Сусліков, В. С. Дьордай. – Ужгород : Вид-во «Говерла», 2023. – 437 с.
3. Куцова В. З. Наноматеріали та нанотехнології : навчальний посібник : у 2 ч. / В. З. Куцова, Т. В. Котова, Т. А. Аюпова. – Дніпропетровськ : НМетАУ, 2013. – 103 с.
4. Поплавко Ю. М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка : навчальний посібник / Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, Ю. І. Якименко. – Київ : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
5. Назаров О. М. Наноструктури та нанотехнології : навчальний посібник / О. М. Назаров, М. М. Ніщенко. – Київ, 2012. – 248 с.
6. Осадчук В. С. Фізична наноелектроніка / В. С. Осадчук, О. В. Осадчук. – Вінниця : ВНТУ, 2015. – 146 с.
7. Improved thermal conductivity by vertical graphene contact formation for thermal TSV / M. Nihei, A. Kawabata, T. Murakami et al. // IEEE International Electron Devices Meeting. – 2012. – P. 113.
8. Marulanda J. M. Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices / J. M. Marulanda. – Croatia : InTech, 2011. – 556 p.
9. Донцова Т. А. Нанохімія і наноматеріали [Електронний ресурс] : підручник / Т. А. Донцова, М. І. Літинська, Ю. М. Феденко. – Київ : КПІ, 2021. – 170 с.
10. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури / Д. М. Заячук. – Львів : Львівська політехніка, 2009. – 580 с.
11. Покропивный В. В. Неуглеродные нанотрубки (обзор). III. Свойства и применения / В. В. Покропивный // Порошковая металлургия. – 2002. – № 3–4. – С. 13–27.

12. Покропивный В. В. Двумерные нанокomпозиты: фотонные кристаллы и наномембраны (обзор). II. Свойства и применение / В. В. Покропивный // Порошковая металлургия. – 2002. – № 7–8. – С. 39–53.

13. Аксьонова Н. А. Структура та фізичні властивості фулериту C_{60} : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук / Н. А. Аксьонова. – Харків, 1999. – 18 с.

14. Структура и параметр решетки тонких пленок C_{60} / А. Т. Пугачев, Н. П. Чуракова, Н. И. Горбенко и др. / ФНТ. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 298–304.

15. Нанотрубки графитоподобного VN / Т. С. Бартницкая, Г. С. Олейник, В. В. Покропивный и др. // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 6. – С. 71–74.

16. Doudin B. A new method to construct nanostructured materials of controlled morphology / B. Doudin, J.-Ph. Ansermet // Nanostruct. Mat. – 1995. – Vol. 6. – P. 521–524.

17. Получение тонких алмазных пленок при магнетронном распылении графитовой мишени / А. В. Костановський, Л. А. Жилияков, А. А. Пронкин, А. В. Кириллин // Наносистемы, наноматеріали, нанотехнології. – 2008. – Т. 6, № 3. – С. 911–917.

18. Васильев М. А. Покрытия из нитрида титана, осажденные методом вакуумного дугового разряда (обзор) / М. А. Васильев, В. Е. Панарин, А. А. Ткачук // Металлофиз. новейшие технол. – 2000. – Т. 22, № 11. – С. 58–71.

19. Кондир А. І. Наноматеріалознавство і нанотехнології: навчальний посібник / А. І. Кондир. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2016. – 452 с.

20. Буренніков Ю. А. Нові матеріали та композити: навчальний посібник / Ю. А. Буренніков, І. О. Сивак, С. І. Сухоруков. – Вінниця: ВНТУ, 2013. – 158 с.

21. Заячук Д. М. Основи наноелектроніки: підручник: у 2 кн. Кн. 2. «Матеріали, технології і функціональні пристрої» / Д. М. Заячук, Ю. І. Якименко, А. Т. Орлов та ін. – Київ: НТУУ «КПІ», 2016. – 350 с.

22. Кизим М. О. Перспективи розвитку і комерціалізації нанотехнологій в економіках країн світу та України: монографія / М. О. Кизим, І. Ю. Матюшенко. – Харків : ВД «Інжек», 2011. – 392 с.
23. Aiguo Wu. Nanobiosensors: from design to applications / Aiguo Wu, Waheed S. Khan. – 1st edition. – Weinheim : Wiley-VCH, 2020. – 416 p.
24. Denizli Adil. Nanosensors for Smart griculture / Adil Denizli, Tuan Anh Nguyen, Ashok Kumar Nadda. – Kidlington : Elsevier, 2021. – 824 p.
25. Kaushik Suresh. Nanosensors for Futuristic Smart and Intelligent Healthcare Systems / Suresh Kaushik, Vijay Soni, Efstathia Skotti. – Boca Raton: CRC Press, 2022. – 414 p.
26. Electronic Nanosensors Based On Nanotransistor With Bistability Behaviour [Electronic resource]. – Access mode : https://www.researchgate.net/figure/The-construction-diagram-for-a-electronic-nanosensor-devices-The-function-base-is-a_fig3_226433187.

Електронне навчальне видання

**Проценко Іван Юхимович,
Шумакова Наталія Іванівна**

НАНОМАТЕРІАЛИ І НАНОТЕХНОЛОГІЇ В ЕЛЕКТРОНІЦІ

Підручник

2-ге видання, доповнене

Художнє оформлення обкладинки М. О. Шумакової
Редакторки: Н. З. Клочко, С. М. Симоненко
Комп'ютерне верстання Н. І. Шумакової

Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 9,88. Обл.-вид. арк. 9,23.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.