

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**М.О. Боровий, Ю.А. Куницький, О.О. Каленик,
І.В. Овсієнко, Т.Л. Цареградська**

НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ, НАНОПРИСТРОЇ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

КИЇВ

2015

УДК 526:669

ББК

Б

*Друкується за рішенням вченої ради фізичного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 9 від 19 травня 2015 р.)*

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. Вільчинський С. Й.

д-р фіз.-мат. наук, проф. Семенко М. П.

д-р фіз.-мат. наук, проф. Стащук В. С.

НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ, НАНОПРИСТРОЇ/

Боровий М.О., Куницький Ю.А., Каленик О.О., Овсієнко І.В.,
Цареградська Т.Л. – Київ: «Інтерсервіс», 2015. – 350 с.

ISBN

Висвітлено сучасний стан фізики нанорозмірних об'єктів, технології отримання наноматеріалів. Розглянуто особливості будови та унікальні властивості наносистем, описано можливості застосування наноматеріалів в різних сферах людської діяльності.

Для студентів та аспірантів фізичних, інженерно-фізичних, біофізичних спеціальностей вищих навчальних закладів та науковців, яких цікавлять сучасні надбання фізичного матеріалознавства.

ББК

ISBN

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1. НЕОРГАНІЧНІ НАНОМАТЕРІАЛИ	9
1.1. Кластери.....	9
1.2. Наночастинки і нанопорошки.....	16
1.3. Об'ємні наноструктурні матеріали.....	24
2. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ	48
2.1. Класифікація алотропних модифікацій вуглецю...	50
2.2. Кристалічні алотропи вуглецю.....	55
2.3. Наноалотропи вуглецю.....	63
2.4. Фулерени.....	64
2.5. Нанотрубки.....	71
2.6. Графен.....	82
2.7. Інші sp^2 -наноалотропи вуглецю.....	84
3. НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ	92
3.1. Нановіскери.....	95
3.2. Нанопористі матеріали.....	119
3.3. Функціональні матеріали.....	123
3.4. Тонкі плівки та покриття.....	134
3.5. Технології отримання матеріалів та покриттів з аморфною та нанокристалічною структурою.....	141
3.6. Рідкі кристали.....	173
3.7. Полімерні, біологічні та біосумісні матеріали.....	191
3.8. Молекулярні ланцюгові структури.....	194
3.9. Золь-гель-технології.....	200
4. НАНОБІОТЕХНОЛОГІЇ	211
4.1. Основні об'єкти нанобіотехнології.....	212
4.2. Самозбірка та самоорганізація.....	215
4.3. Генна інженерія.....	217
4.4. Штучні мембрани.....	220
4.5. Наноконтейнери, нанореактори, міцели.....	221

4.6. Молекулярні пристрої.....	224
5. ЗАСТОСУВАННЯ ФРАКТАЛІВ У МЕДИЦИНІ.....	244
6. ЕЛЕМЕНТИ НЕЙРОНАУКИ.....	251
7. НАНОПРИЛАДИ ТА НАНОМАШИНИ.....	283
7.1. Особливості механіки у наношкалі.....	284
7.2. Гідродинаміка нанорідин.....	286
7.3. Нанотрибологія.....	293
7.4. Сухе тертя в атомарній шкалі.....	296
7.5. Тертя в умовах рідинного змочування.....	299
7.6. Знос у наношкалі.....	304
7.7. Комп'ютерне моделювання тертя і зносу в атомарній шкалі.....	306
8. ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА МІКРО- НАНОПРИЛАДІВ І МАШИН.....	310
9. СЕНСОРИ.....	315
9.1. Мембранні сенсори.....	316
9.2. Тактильні сенсори.....	318
9.3. Безконтактні оптичні сенсори.....	323
9.4. Консольно-балкові сенсори.....	323
10. АКТУАТОРИ, МАНІПУЛЯТОРИ, ДВИГУНИ.....	327
ПІСЛЯМОВА.....	344
ЛІТЕРАТУРА.....	346
CONCLUDING REMARKS.....	348
CONTENTS.....	349

ВСТУП

Наноструктурні матеріали (НМ) – це новий клас матеріалів, що мають унікальні властивості завдяки нанорозмірним структурним елементам – морфологічним одиницям, з яких вони складаються.

Наноматеріалознавство – комплексна міждисциплінарна сфера діяльності, що поєднує фундаментальну і прикладну науку, технологію та виробництво. Її завданнями є:

- покращення характеристик традиційних матеріалів;
- створення нових матеріалів з унікальними, наперед заданими властивостями;
- дослідження структури на різних масштабно-часових рівнях з метою вдосконалення матеріалів і прогнозування їх поведінки за різних умов експлуатації;
- вивчення спектру властивостей (фізико-механічних, фізико-хімічних, теплових, електричних, магнітних, оптичних тощо) у широкому діапазоні умов, включаючи екстремальні;
- розвиток теоретичних основ, що дозволить передбачати властивості матеріалів на основі фізичних моделей різного рівня (електронного, атомарного, кластерного, мезоскопічного);
- розробка програм для комп'ютерного моделювання, аналізу і дизайну матеріалів з використанням апарату квантової механіки, методів молекулярної динаміки, кінцевих елементів, динаміки структурних дефектів тощо;
- оптимізація вибору матеріалів при конструюванні виробів, розробка нових принципів конструювання та збірки;
- створення нових та вдосконалення традиційних технологій виробництва, обробки, діагностики та утилізації матеріалів;
- пошук нових сфер і способів застосування наноматеріалів.

В цілому наноструктурні матеріали мають задовольняти всій сукупності вимог, що висуваються до звичайних матеріалів (рис. В.1).

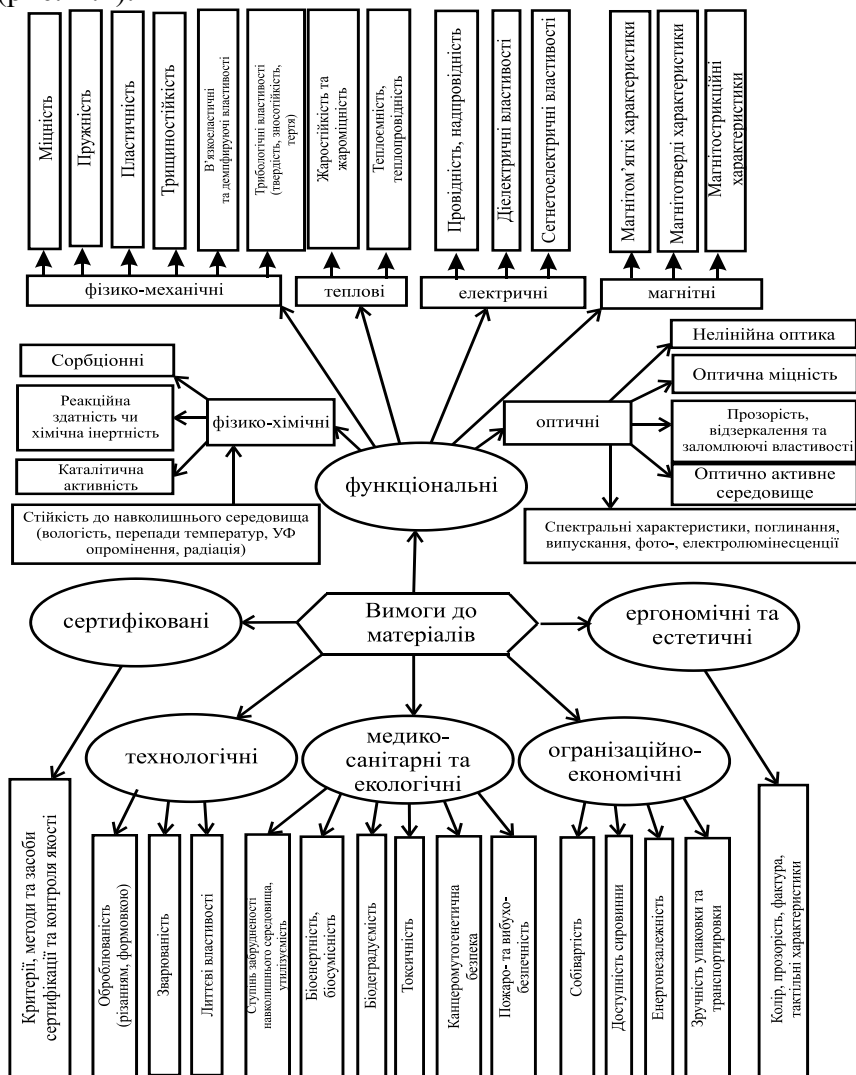


Рис.В.1. Основні групи вимог до матеріалів, їх властивостей та характеристик [1]

Властивості матеріалу визначаються, головним чином, хімічним складом, технологією отримання, режимами та методами термочасової обробки при дії зовнішніх чинників, та реальною структурою, на різних рівнях.

Особливості наноматеріалознавства полягають у наступному:

1. Зменшення характерних розмірів R морфологічних одиниць (окремих частинок, зерен полікристалів, пор, включень інших фаз тощо) до $R < 100$ нм веде до істотних змін усіх фізико-хімічних властивостей речовини. У цьому криються великі резерви модифікації відомих матеріалів і створення абсолютно нових з унікальними властивостями. В результаті матеріалознавство перетворюється з емпіричної суми знань технічної дисципліни на фундаментальну науку.

2. Оперування нанооб'єктами, створення наноструктурних матеріалів і виробів, їх атестація і контроль потребують специфічних підходів, прийомів, технічних рішень. В нанотехнологіях (НТ) важливу роль відіграють дифузійні та міграційні процеси, самоорганізація структури, самозбірка. Основним принципом НТ є заміна традиційних технологій “зверху – вниз”, тобто перехід від великого до малого через відсікання непотрібного, до принципу “знизу – вверху”, тобто від малого до великого шляхом безвідходного дизайну або самозбірки з окремих атомів, молекул або їх кластерів.

3. Переваги використання наноматеріалів та нанотехнологій досить різноманітні, але не завжди можуть бути прогнозовані. Нанотехнології істотно змінюють електроніку, обчислювальну техніку, телекомунікаційні системи, медицину, екологічну безпеку, оборонну сферу, освіту, побут тощо.

НТ можуть запропонувати низку перспективних рішень: об'ємне і поверхнєве зміцнення за рахунок трансформації традиційних матеріалів у наноструктурний стан, розробка нових нанокомпозиційних матеріалів і покриттів, мікроелектро-механічних пристроїв для навігації і управління польотами та багато іншого. Так, введення 5% нанотрубок від масової частки збільшує міцність деяких алюмінієвих сплавів удвічі, а антикорозійні та зносостійкі властивості у декілька разів.

Г. Глейтер запропонував виділити три класи НМ: наночастинки; наночастинки, плівки, поверхневі структури; об'ємні наноструктурні матеріали. Однак, наноматеріали слід розглядати в рамках більш широкої класифікації (рис. В.2), яка враховує різноманітність структур і функцій об'ємних НМ та їх високу значущість для практики. При цьому варто дотримуватись такої схеми: методи отримання → властивості → діагностика та атестація → області застосування.



Рис.В.2. Основні типи наноматеріалів [1]

Безумовно, будь-які класифікації та межі між окремими групами матеріалів умовні. Так, фулерени, нанотрубки, біомолекули, міцели можна вважати наночастинками, але дуже специфічними; нанокомпозити можуть бути створені різними технологіями (керамічній або біотехнології тощо). Проте міждисциплінарні межі, традиції, термінологічні переваги, інші подібні міркування часто відіграють вирішальну роль у віднесенні конкретного об'єкта до того або іншого класу.

1. НЕОРГАНІЧНІ НАНОМАТЕРІАЛИ

1.1. Кластери

Кластери – це дисперсні фази величиною порядку 1 нм та менше. Кластерами є групи близько розташованих, тісно пов'язаних один з одним атомів, молекул, іонів. Найменша кількість атомів у кластері дорівнює двом. Верхній границі кластера відповідає така кількість атомів, коли додавання ще одного вже не змінює властивостей кластера. В залежності від форми та способу пакування цьому критерію відповідають частинки, що складаються з 10^3 - 10^5 атомів.

Кластери часто називають “новою фазою речовини”. Завдяки дискретній структурі їх електронних спектрів і великого значення відношення поверхня / об'єм, кластери мають характерні фізико-хімічні властивості, які відмінні від властивостей як окремих складових їх частинок, так і об'ємної речовини. Саме на рівні кластерів активно проявляються найрізноманітні квантові ефекти. У деяких випадках встановлено граничну кількість атомів, починаючи з якого в кластері проявляються певні характеристики макроскопічної речовини. Наприклад, в кластерах гелію надплинність починає проявлятися тоді, коли кількість частинок в кластері складає $N \geq 60 - 100$. Але в більшості випадків ця границя умовна, оскільки різні властивості рідини або твердого тіла починають проявлятися при різній кількості частинок в кластері.

Технології отримання кластерів. Газові безлігандні кластери одержують переважно за допомогою надзвукового сопла, газової агрегації і випаровування з поверхні твердого тіла або рідини. Схема одержання кластерів: джерело кластерів → діафрагма → іонізація за допомогою електронних або фононних зіткнень → розділення по масам у мас-спектрометрі → реєстрація детектором.

У коміріці Кнудсена тверде тіло або рідина нагрівається до тиску пари, якій відповідає більша довжина пробігу, ніж розмір отвору витікання атомів, молекул або кластерів.

Розмір отвору повинен бути малим, аби не порушувати термодинамічну рівновагу між газом і конденсованою фазою у комірці. Продукти витікання з комірки можуть включати мономери, димери, тримери тощо, причому їх інтенсивність експоненційно спадає зі збільшенням розміру кластера.

Надзвукове сопло. Газ розширюється із зони високого тиску через малий отвір діаметром $D = (0,1-1)$ мм у вакуум. При тиску $P = 10^6$ Па середній пробіг молекул всередині камери на декілька порядків менше за D , що обумовлює багато зіткнень при русі і розширенні газу в камері та призводить до стану близькому до рівноважного. При витіканні газу з сопла температура його різко знижується на відстані вже декількох сантиметрів, що веде до утворення кластерів з окремих атомів і молекул.

Якщо P_∞ – тиск пари над пласкою поверхнею рідини, то конденсація відбувається нескінченно довго. Для одержання конденсації за час роботи сопла необхідно отримати пересичення пари $\Phi = P_\kappa > P_\infty$, яке визначається тиском $P_\kappa > P_\infty$. Кластер з радіусом r має більший тиск пари P_r в порівнянні з тиском над пласкою поверхнею. Вираз для зв'язку тиску пари у кластері із радіусом r має вигляд:

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{\sigma m}{kT\rho r}, \quad (1.1)$$

де σ – поверхневий натяг краплі або кластера, ρ – густина, m – молекулярна або атомна маса.

При $P_r = P_\kappa$ і пересиченні Φ одержуємо критичний радіус кластера:

$$r_\kappa = \frac{2\sigma m}{kT\rho \ln \Phi}. \quad (1.2)$$

В результаті кластери за розмірами менші за r_κ випаровуються, а більші – починають рости. Подібний процес характерний для атомної конденсації і забезпечує експоненціальне зменшення кількості утворених кластерів за їх розмірами. При цьому кластер-кластерні зіткнення і кластерна конденсація є нечастими. Збільшення тиску в камері призводить

до появи більшої кількості великих кластерів за рахунок кластер-кластерних зіткнень.

Формування кластерних систем через газофазний синтез (конденсація пари). Простий та розповсюджений спосіб одержання кластерів і наночастинок є випаровування металу, сплаву або напівпровідника при контрольованих температурах в атмосфері інертного газу низького тиску з наступною конденсацією пари на охолодженій поверхні. На відміну від випаровування у вакуумі, атоми речовини, що випарувалася в розрідженій інертній атмосфері, швидше втрачають кінетичну енергію внаслідок зіткнень з атомами газу і утворюють кластери. Установки, які використовують принцип випаровування – конденсації, відрізняються способом вводу випарюваного матеріалу, способом підводу енергії для випаровування, робочим середовищем, організацією процесу конденсації, системою збору одержаного порошку. Підвід енергії може здійснюватись безпосередньо нагрівом металу в тиглі, пропусканням електричного струму через дріт, електродуговим розрядом у плазмі, лазерним випромінюванням, електронно-променевим нагрівом. Випаровування і конденсація можуть відбуватись у нерухомому інертному газі, в потоці газу чи струмині плазми. Охолодження може здійснюватись як за рахунок розширення, так і завдяки контакту з холодною інертною атмосферою та підкладкою.

Механізми зародження кластерів. Існує дві точки зору на механізм початкової стадії зародження кластерів.

1. *Термодинамічна*, згідно з якою у переохолодженій (пересиченій) парі спонтанно виникають стійкі зародки, радіус яких визначають за умови термодинамічної рівноваги фаз з використанням мікроскопічного поверхневого натягу. В цьому випадку енергія кристалізації витрачається на утворення поверхні.

2. *Кінетична*, згідно з якою димери утворюються при потрібному зіткненні атомів, причому один з них забирає теплоту конденсації і розсіює її в газі або віддає стінкам посудини. До димеру може приєднатись третій атом і так далі. Головну роль в процесі росту частинок відіграє більш холодний газ – носій (буферний газ), який здатний приймати і розсіювати теплоту конденсації. Утворення стійких кластерів повинно

починатися на деякій відстані від випаровувача, який задає внутрішню границю зони конденсації.

Коли зростаюча агрегація досягає форми метастабільного ізомеру: тетраedr, 5-кутова біпіраміда, ікосаedr тощо, її подальший ріст уповільнюється внаслідок труднощів закріплення атомів, які надходять на щільно упаковані грані. Внаслідок цього енергетично більш вигідним є не подальший ріст кластерів, а поява нових зародків – кластерів, які швидко адсорбують вільні атоми. Первинні метастабільні агрегації, які дифундують в газі, об'єднуються при зустрічі з більшими частинками. Цей процес закінчується на зовнішній границі зони конденсації, де температура газу знижується настільки, що охолоджені частинки вже не можуть коагулювати. В результаті на поверхню підкладки осідають аерозольні частинки, які мають дуже вузький розподіл за розмірами. Із збільшенням тиску газу зона агрегації звужується і наближується до випаровувача. При тиску газу більше ніж декілька паскаль поблизу випаровувача утворюється хмара аерозольних частинок, які розносяться по об'єму камери конвекційними потоками газу. Коли експериментальні точки лягають на симетричну гаусову криву, то в процесі конденсації переважає пошаровий ріст частинок за рахунок адсорбції атомів. Наявність на експериментальній кривій довгого хвоста в бік великих частинок (добре апроксимується логарифмічним нормальним розподілом) обумовлена процесом коалесценції на всіх стадіях їх росту.

Структура та форма кластерів. Серед кластерів простих речовин особливе місце займають металеві кластери, параметри яких наведені у табл. 1.1.

При кількості атомів у кластері менше за 13 реалізується щільне пакування, при якому кожен атом є поверхневим. Починаючи з $N = 13$, з'являється можливість утворення таких щільно упакованих структур, в яких всередину поліедра (наприклад, ікосаедра) можна розташувати атом металу так, аби виникло два сорту атомів – внутрішні і поверхневі.

**Таблиця 1.1. Систематизація металевих кластерів
в залежності від кількості атомів у кластері**

Типи металевих частинок	Моноядерні сполуки металів	Біядерні сполуки зі зв'язками метал-метал	Кластерні сполуки металів			Колоїдні метали
Кількість атомів	1	2	3-12	13-150	151-21100	
Середній діаметр (нм)	0,24-0,34	0,45-0,60	0,55-0,80	0,8-2,0	2-10	10-30
% поверхневих атомів	100	100	100	92-63	63-15	15-2
Кількість внутрішніх шарів	0	0	0	1-3	4-18	> 18

Атом у поверхневому шарі має менше сусідів, ніж в об'ємі, і всі вони розташовані з одного боку від центру. Це порушує рівновагу і симетрію розподілу сил і мас та призводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней (в порівнянні з їх значенням в макрокристаллах), а також до деформацій зсуву. Поверхневі атоми мають менші координаційні числа (КЧ), ніж внутрішні, їх електронна оболонка сильно поляризована, а їх зв'язки направлені лише в один бік – всередину частинки. Для таких частинок стає більш стійкою конфігурація атомів, яка має вісь симетрії 5-го порядку, що неприпустимо для макрокристалів. При такій конфігурації кожен з поверхневих атомів має по п'ять сусідів і тим самим збільшує КЧ, в той час як для ГПУ і ГЦК-структур кількість сусідів у поверхневих атомів дорівнює тільки чотирьом. Розрахунки показали, що для 13-атомного кластера ікосаедрична структура має на 17 % меншу енергію, ніж ГЦК-структура. Тому остання для вказаної кількості атомів переходить в ікосаедричну. Таке пакування атомів відповідає мінімуму енергії з $N = 13$ (один внутрішній атом), $N = 55$ (два внутрішніх шари) і $N = 147$ (три внутрішніх шари).

Кластери з розмірами від 2 до 10 нм з кількістю внутрішніх шарів від 4 до 18 мають порівняно однакову кількість атомів на поверхні і в об'ємі. Це найбільш цікава і найменш досліджена область об'єктів. Частинки таких розмірів одержують методом газофазної нуклеації парів металів або стабілізацією в полімерній матриці.

Кластери розмірами від 10 до 30 нм попадають у перехідну область, де в центрі кластера з'являється все більша кількість внутрішніх шарів, пакування атомів яких починає відповідати структурі даного компактного металу. По мірі росту розмірів частинок енергія пружної деформації збільшується пропорційно об'єму і в деякий момент може перевищити поверхневу енергію, яка відповідає за стійкість ікосаедричних структур. В частинках виникає два типи упаковки атомів – внутрішня кристалічна і зовнішня ікосаедрична, що призводить до виникнення внутрішніх пустот (пор атомних розмірів) і пружних деформацій.

Збільшення розмірів кластера супроводжується певною структурною перебудовою (своєрідним фазовим переходом), в результаті якого поступово зникають відмінності фізичних властивостей кластера і компактного матеріалу. Ці відмінності спричинені високими значеннями співвідношення поверхневої енергії в кластері до об'ємної. Вони перш за все стосуються зміни теплофізичних властивостей кластерів. Так, температура плавлення і температура Дебая у малих частинок нижчі, ніж у масивного матеріалу. Деякі частинки металів (Cd, Se, Fe, Cr) взагалі втрачають кристалічну структуру і стають аморфними. Частинки з розмірами більше 30 нм мають частку поверхневих атомів менше 2 % і відповідний вплив поверхневої енергії невеликий. Але деякі властивості таких частинок все ще відрізняються від властивостей компактного матеріалу хоча внутрішня структура, як правило, відповідає будові кристалів.

Розрахунки електронної структури металевих кластерів у межах моделі желе дозволили пояснити факт найбільшої стійкості кластерів лужних і рідкоземельних металів з магічними числами атомів в кластері, при яких енергія зв'язку

атомів в кластері збільшується. Ці магічні числа, які дорівнюють $N = 8, 18, 20, 34, 40, 58, 68, 90, \dots$, відповідають заповненню електронних оболонок: $1s^2, 1p^6, 1d^{10}, 2s^2, 1f^4, 2p^6, 1g^{18}, 2d^{10}, 1h^{22}$, де числа 1, 2, 3,... означають радіальне квантове число n , літери s, p, d, f, g, h відповідають орбітальним числам $l = 0, 1, 2, \dots$, а числа над літерами показують можливу кількість електронів у оболонці.

Кількість атомів у кластері, яка відповідає кількості електронів у заповнених оболонках, називають "*магічними*" числами. Електронні магічні числа відповідають найбільш стійким електронним конфігураціям кластерів із заповненими оболонками. Вони виявлені експериментально при визначенні величини іонізаційного потенціалу і спорідненості до електрону. Слід зауважити, що електронні магічні числа не співпадають з геометричними магічними числами: 13, 55, 147, які називаються структурними. Стабільність і реакційна здатність кластерів обумовлені двома рядами "магічних" чисел, один з яких пов'язаний з геометричним фактором (щільною упаковкою), а інший – з *електронною оболонковою будовою*.

Магічні числа існують навіть для дуже великих кластерів, зокрема для наночастинок золота – до 10 нм. При цьому ступінь дефектності поверхні кластерів з магічними числами атомів мінімальна, в той час як у інших вона може бути істотною. Цей факт покладений в основу уявлень про електронну структуру кластера. Серед атомів і атомних ядер найбільш стійкими виявляються ті системи, у яких певні рівні енергії (оболонки) заповнені.

На основі експериментально одержаної залежності електронної структури металевих кластерів від числа атомів N був зроблений висновок про певну схожість внутрішньої структури металевих кластерів, атомів і атомних ядер, які виявляють періодичний характер зміни властивостей з ростом числа частинок. Така поведінка пояснюється делокалізацією валентних електронів металу з утворенням зони провідності. Саме ці колективізовані електрони відповідають за енергетичну структуру кластера. В кластерах, які мають достатньо малі

розміри, ці електрони знаходяться в обмеженому просторі. Позитивно заряджені іони створюють потенціальну яму, в якій утворюється нова система дискретних рівнів. Енергетичний спектр узагальнених електронів визначається розмірами та формою кластера і взаємним розташуванням атомів у ньому. Коли усі стани певного рівня енергії заповнюються електронами (утворюється замкнена оболонка), кластер являє собою найбільш компактну систему з найбільшою енергією зв'язку. Розрахунки показують, що міжатомні відстані, які відповідають рівноважним положенням атомів в металевих кластерах. Зокрема, для Na-Na $d = 0,20$ нм, менше середнього радіуса зовнішньої оболонки ізольованого атому Na, яка дорівнює $0,22$ нм. Це означає, що $3s$ -електрони натрієвого кластера стають загальними для всіх його атомів, оскільки їх хвильові функції перекриваються в значній області.

1.2. Наночастинки і нанопорошки

Наночастинки можуть бути ізольованими або оточеними газоподібним, рідким або твердим середовищем, мати рівноважну форму, близьку до сфери або багатогранника, форму лусок, стрижнів, кілець та різних комбінацій цих структур. Вони можуть створюватися людиною в результаті виробничої діяльності або конструюватися чи синтезуватися спеціально.

Найбільш прості та продуктивні методи розпорошення струменя розплаву рідиною або газом. Реалізовано багато схем з співіснуючими потоками розплаву та розпилюючого середовища, направленими під кутом один до одного, з відцентровими розпилюваними голівками, що обертаються, і електродами (рис. 1.1).

В якості диспергуючого середовища застосовують інертні гази (азот, аргон і ін.) або рідини (воду, спирти, ацетон) тощо. Цими методами, зазвичай, отримують порошки металів і сплавів з розмірами частинок ~ 100 нм.

При розпорошенні розплаву критичний розмір краплі можна оцінити з співвідношення між її кінетичною енергією та

енергією поверхневого натягу:

$$\frac{mv^2}{2} \geq 4\pi r^2 \sigma, \quad (1.3)$$

де $m = \rho V$ – маса краплі, ρ – густина розплаву, $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ – об'єм краплі сферичної форми, σ – поверхневий натяг, v – швидкість руху краплі.

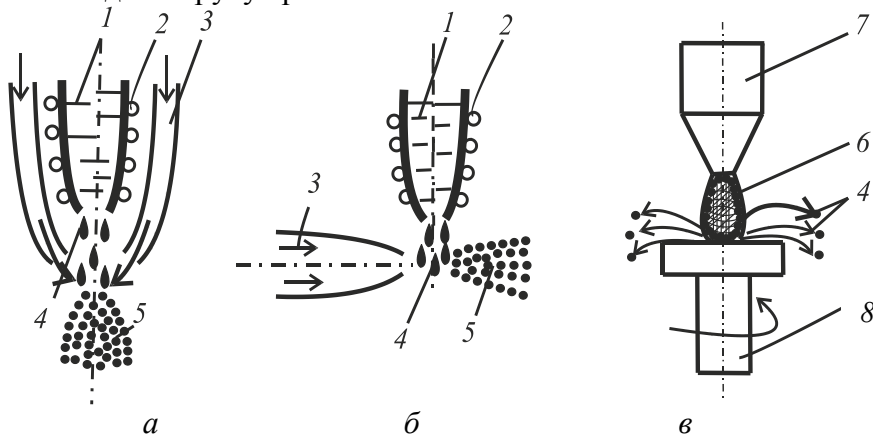


Рис. 1.1. Схеми отримання нанопорошків методом розпорощення рідкого розплаву: *а* – співвісним потоком інертного газу; *б* – перпендикулярним потоком; *в* – в електричній дузі на електроді, що обертається. 1 – розплав; 2 – нагрівач; 3 – інертний газ; 4 – краплі розплаву; 5 – диспергований матеріал; 6 – електрична дуга; 7 – нерухомий електрод; 8 – електрод, що обертається

З рівняння (1.3) слідує, що мінімальний розмір частинок визначається нерівністю:

$$r_{\min} \geq \frac{6\sigma}{\rho v^2}. \quad (1.4)$$

При необхідності отримання частинок з розмірами в одиниці – десятки нанометрів використовують метод подвійного розпорощення, в якому розплав спочатку насичують під високим тиском розчинним газом, а потім розбризкують його та диспергують інертним газом. Швидке охолодження крапель призводить до вибухоподібного виділення розчиненого

газу та їх руйнування на дрібніші частинки.

Інша часто використовувана техніка – випаровування-конденсація матеріалу (рис. 1.2). Інтенсивний нагрів і випаровування можуть бути забезпечені плазмовим струменем, лазерним пучком, електричною дугою, електричним вибухом провідника. Охолодження та конденсація пари з утворенням наночастинок можуть відбуватися у вакуумі, середовищі інертного газу, а також на твердій або рідкій підкладці.

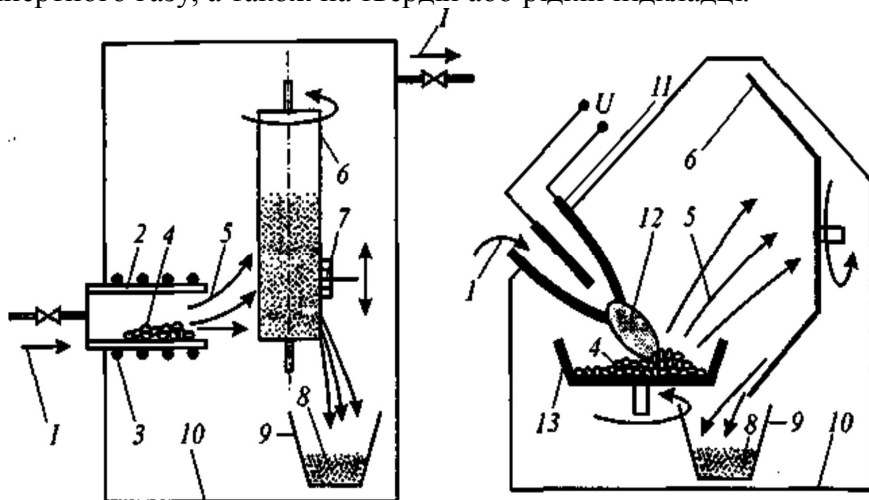


Рис. 1.2. Схеми устаткування для отримання нанопорошків методом випаровування-конденсації: 1 – інертний газ; 2 – електрод; 3 – нагрівач; 4 – сировина; 5 – потік пари; 6 – охолоджуваний обертальний барабан; 7 – скребок; 8 – нанопорошок; 9 – контейнер; 10 – корпус; 11 – плазмотрон; 12 – струмінь плазми; 13 – тарілка, що обертається

Загальними перевагами фізичних методів є висока продуктивність, широкий діапазон матеріалів, які можуть бути дисперговані, а недоліками – забрудненість продукту (особливо киснем), великий розкид розмірів отримуваних частинок, необхідність спеціального устаткування. Частково ці недоліки компенсуються застосуванням вакуум-сублімаційної технології, що полягає в розчиненні оброблюваної речовини у відповідному розчиннику, заморожуванні розчину і подальшій його сублімації у вакуумі. В результаті отримують гранули із слабо зв'язаних

наночастинок розчиненої речовини.

Не менш поширені методи механічного подрібнення твердих тіл. Вони здійснюються у млинах різних типів: кульових, планетарних, струменевих, вихрових, вібраційних, дезінтеграторах, атриторах (рис. 1.3).

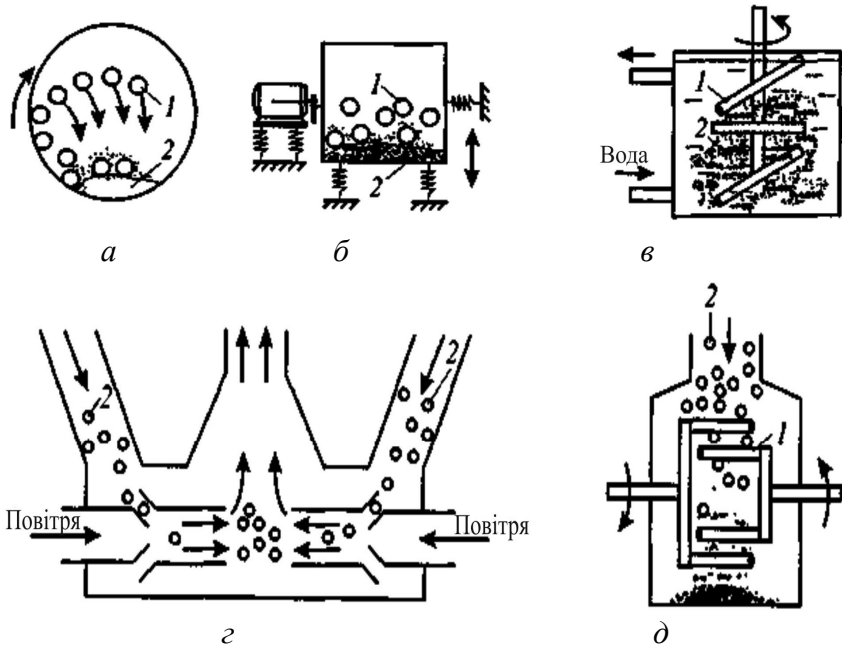


Рис. 1.3. Схеми млинів для тонкого механічного подрібнення сировини: *а* – обертаючий кульовий млин, який розмелює продукт падаючими кулями; *б* – вібромлин, який розмелює продукт кулями; *в* – атритор, який розтирає продукт обертаючими пальцями; *г* – струменевий млин, який подрібнює продукт «зустрічними пучками»; *д* – дезінтегратор, який подрібнює продукт пальцями, що обертаються назустріч один одному. 1 – подрібнюючі кулі чи пальці; 2 – сировина

Процес диспергування включає стадії деформування та релаксації енергії, що поглинається в об'ємі матеріалу.

Можна видалити три етапи деформацій:

- 1) розупорядкування структури (зміна міжатомних відстаней, параметрів ґратки, поява нових структурних дефектів);
- 2) рухливість структури, яка обумовлена збільшенням

внутрішніх напружень, і призводить до утворення та руху дислокацій, виникненню і росту тріщин;

3) структурна релаксація, яка пов'язана з рухом та анігіляцією дефектів.

Усі ці процеси є екзотермічними. Енергія, що виділяється при зникненні дефектів, складає декілька еВ/моль. Такої енергії достатньо для руйнування міжатомних зв'язків.

Існує критичний стан, за якого внаслідок дії зовнішніх напружень τ частинка подрібнюється. Таке руйнування визначається співвідношенням пружної енергії твердого тіла E_n та добутком ефективної поверхневої енергії $\sigma_{\text{еф}}$ на площу поверхні S_n : $E_n \geq \sigma_{\text{еф}} S_n$.

За пружної деформації ($\tau = \epsilon E$, де E – модуль Юнга). Енергія E_n локалізується в об'ємі тіла V :

$$E_n = \frac{\tau^2}{2E} V. \quad (1.5)$$

Для частинки кубічної форми з параметром τ можна записати:

$$\frac{\tau^2}{2E} L^3 \geq \sigma_{\text{еф}} 2L^2. \quad (1.6)$$

При співставленні величини зовнішнього напруження τ і твердості матеріалу H_V , мінімальний розмір частинки можна оцінити з нерівності:

$$L_{\min} \geq \frac{4E\sigma_{\text{еф}}}{H_V}. \quad (1.7)$$

Для крихких матеріалів при $H_V = 10^{11}$ Па, $E = 2 \cdot 10^{12}$ Па мінімальний розмір $L_{\min} \geq 10$ нм, причому ефективність подрібнення зменшується при зростанні поверхневої енергії $\sigma_{\text{еф}}$ та зменшенні твердості матеріалу H_V .

Часто процес тонкого помелу поєднується з механо-хімічним синтезом нового матеріалу з декількох завантажуваних компонентів. Процеси, що відбуваються при інтенсивному помелі, не можна вважати чисто механічними, оскільки вони

супроводжуються електричними явищами, атомарним перемішуванням і хімічними реакціями як усередині окремих частинок, так і між ними, а в деяких випадках – сильною фізико-хімічною модифікацією їх поверхні – механоактивацією.

Тому часто надтонкий помел багатокomпонентних субстанцій називають *механічним сплавом*. Цими методами можна диспергувати полімери, компоненти кераміки та отримати порошки металів сплавів твердих сполук з розмірами в декілька нанометрів.

Методи тонкого помелу застосовують у промисловості, фармакології, будівельній індустрії. Проте забруднення продукту матеріалом тіл, що змелюють, і суттєва різниця розмірів та форм вихідних частинок обмежують застосування механічних методів для отримання високочистих і монодисперсних продуктів. Різновидом механічних способів можна вважати обробку сировини детонаційною хвилею. Цим методом вдається отримувати нанопорошки оксидів Al, Ti, Zr та інших твердих матеріалів, включаючи частинки алмазу з розмірами менше 10 нм.

Більш комплексну та глибоку переробку сировини забезпечують фізико-хімічні методи, що змінюють не тільки розміри та структуру частинок, але і їх хімічний склад. На відміну від сухої механохімічної технології їх проводять у рідкому стані реагентів (розчинах, гелях, колоїдах) або при газофазних реакціях. Найбільш поширеним є золь-гель метод, методи осадження з розчину, сушки, сублімації, методи відновлення оксидів металів газами (H_2 , CO), гідридами металів, гідразіном, формальдегідом, гіпофосфітом та ін.

Золь-гель-технологія поділяється на дві групи принципово різних способів: отримання "хімічного полімерного гелю" (гідроліз та поліконденсація алкооксидів) і "фізичного частикулярного гелю" (гелювання неорганічних золів).

При технології "хімічного гелю" вихідними матеріалами є алкооксиди металів або неметалів, з яких готується гомогенний спиртовий розчин, і далі методами гідролізу та поліконденсації отримують мономери оксидів. Ці мономери переводяться у

гомогенний некрystalічних гелю, з якого шляхом термообробки отримують так званий *сухий гелю* (ксерогелю).

Технологія "фізичного гелю" полягає у приготуванні гомогенного водного розчину солей металів або неметалів, з якого методом гідролізу отримують аква-, гідроксо- та оксокомплекси. Ці комплекси переводять у гомогенний колоїдний золь, з якого отримують некрystalічних гелю і ксерогелю. В обох випадках технологічні процеси починаються з приготування розчинів, після чого йдуть операції гідролізу та поліконденсації. Нагадаємо, що гідролізом називається реакція розкладання речовини під дією води. Є розбіжності й у властивостях одержуваного гелю. Утворення "фізичного гелю" процес, як правило, зворотній, тобто осади, що випали нещодавно, піддаються пептизації (деагрегації частинок). "Хімічний гелю" не піддається подальшій пептизації.

За допомогою золь-гелю-технології неорганічних матеріалів отримано нові види тонкої кераміка, тонкі плівки з унікальними фізичними властивостями, оптичні середовища, неорганічні композити, нанокompозити. Велика частина наукових розробок присвячена золь-гелю-технологіям оксидних матеріалів, що пов'язано із застосуванням цих матеріалів у напівпровідниковій газочутливій сенсориці, каталізі, волоконній оптиці. Особливий інтерес викликає синтез та дослідження орґано-неорганічних нанокompозитів, зокрема створення структур типу дендримерів.

Низку металів та їх оксидів можна отримати методами гідролізу і термічної дисоціації солей орґанічних кислот при їх нагріві до температури 500...800 К. Розміри частинок отримуваних порошків можуть варіюватися від одиниць до десятків нанометрів, хоча у багатьох з цих методів вдається добитися дуже вузького розподілу частинок за розмірами.

Методи високотемпературного розпорошення та випаровування в електричній дузі, пучках лазерного опромінення, потоці плазми тощо часто доповнюють проведенням хімічних реакцій і модифікацією хімічного складу оброблюваної сировини шляхом введення в зону нагріву

декількох компонентів і різних газових середовищ.

Властивості наночастинок та нанопорошків. Велика питома поверхня (відношення площі вільної поверхні до маси), що досягає $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$, зумовлює їх високу хімічну та каталітичну активність. Тому, крім застосування нанопорошків як сировини для подальшого виробництва наноструктурних об'ємних матеріалів, вони часто використовуються як високоефективні каталізatori та реагенти для хімічних реакцій, компонентів косметичних і фармакологічних засобів.

Висока хімічна активність – корисна властивість наночастинок, яку широко використовують при хімічному синтезі, каталізі, для отримання біоматеріалів, лікарських і косметичних засобів. Разом з тим вона породжує проблеми при транспортуванні, зберіганні, виробництві нанопорошків. Виникає необхідність керованої пасивації – іммобілізації наночастинок до початку їх використання. Одним із засобів вирішення цієї задачі є створення різних оболонок, наприклад, з поверхнево-активних речовин (ПАР) або детергентів. У рідкій фазі це призводить до формування міцелярної структури, в якій кожна частинка оточена шаром полярних молекул. Обернені міцели (полярні групи молекул ПАР обернені всередину) можуть використовуватися як сховища, і як своєрідні нанореактори.

Подібно до атомів і молекул, наночастинки можуть утворювати об'ємні (3D), поверхневі (2D), лінійні (1D) та фрактальні (з нецілочисельною розмірністю) системи зі складною структурною ієрархією.

Найбільших об'ємів досягло виробництво нанопорошків для полірувальних суспензій, лакофарбових покриттів, сонцезахисних кремів і каталізаторів. Інші важливі сфери застосування – автомобілебудування (каталізatori для очищення вихлопних газів, лакофарбові композиції), медицина і фармацевтика (лікарські засоби в наноструктурному стані, імпланти з гідрооксипатитовим покриттям), електроніка (нанопорошок для магнітних систем пам'яті, дисплеїв тощо), змащувально-охолоджувальні рідини.

Виробництво наночастинок і продуктів на їх основі – важливий сектор наноіндустрії.

Низку нанооб'єктів і структур (фулерени, їх хімічні похідні, нанотрубки, нановолокна, наношари) можна розглядати як матеріали так і як готові вироби для різних застосувань у мікро- та нанoeлектроніці. Інші наноструктури з властивостями квантових точок і нанодротів, тонкоплівкові гетероструктури, фрагменти макромолекул мають специфічні застосування у нанoeлектроніці, наномеханіці, сенсориці тощо. Вони виготовляються та застосовуються одразу як готова частина, деталь деякого пристрою. Такі наноструктури не проходять ніякої обробки і, зазвичай, не беруть участь в операціях збірки, а формуються разом з іншими компонентами виробу методами інтегральних технологій або самозбірки.

1.3. Об'ємні наноструктурні матеріали

Об'ємні матеріали можна розділити на конструкційні та функціональні. Основне призначення конструкційних матеріалів – витримувати механічне навантаження протягом певного часу в заданих умовах експлуатації і задовольняти вимогам мінімізації маси конструкції, її функціональності, надійності, економічності. Основними характеристиками конструкційних матеріалів є: модуль Юнга; границі плинності, міцності, втоми; зносостійкість; в'язкість руйнування (критичний коефіцієнт інтенсивності напруження для гострих концентраторів і тріщин K_{Ic}). Майже всі фізико-механічні характеристики наноструктурних матеріалів є структурно чутливими. Типова залежність показників міцності від концентрації структурних дефектів показана на рис. 1.4. Вона має вид кривої з мінімумом в області, де розташовуються більшість традиційних конструкційних матеріалів (сталі, чавун, бронза, алюмінієві сплави).

Для поліпшення фізико-механічних характеристик можна використовувати обидві висхідні гілки цієї залежності, тобто або різко зменшувати кількість атомарних дефектів у решітці,

наближаючись до ідеального порядку (монокристали, вуса, нанотрубки), або, навпаки, збільшувати їх кількість, прагнучи до нанокристалічного або аморфного стану матеріалу. Підвищення межі текучості і міцності зазвичай призводить до крихкості матеріалу, тобто до зниження K_{Ic} або деформації до руйнування.

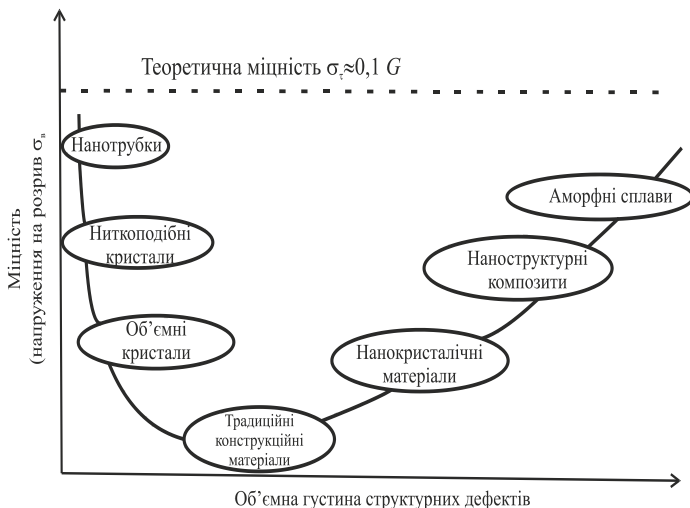


Рис. 1.4. Залежність міцності матеріалів від концентрації дефектів:
 G — модуль зсуву

Основне завдання наноструктурного матеріалу — забезпечення високих характеристик міцності (рис. 1.5). Причому позитивний ефект досягається не завдяки легуючим компонентам високої вартості, а лише шляхом зміни структури. Це покращує техніко-економічні показники виробу. Зокрема, зростання напружень, що допускається під час експлуатації, при граничному навантаженні дозволяє зменшити перетин елементів конструкції, а отже, і її габаритні характеристики. Інша можливість для досягнення цієї мети полягає в розробці і застосуванні матеріалів з меншою, ніж у конструкційних сталей, густиною: полімерів, композитів, керамік, сплавів на основі Al і Ti. У тих випадках, коли маса конструкції має визначальне значення, доцільно використовувати питомі механічні характеристики, що нормуються на щільність матеріалу.

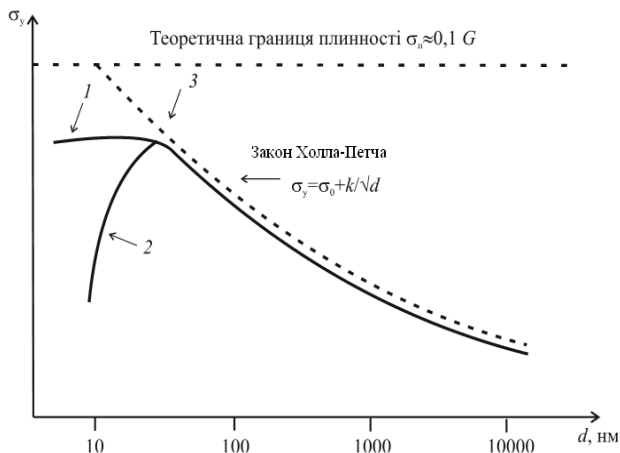


Рис. 1.5. Залежність границі плинності σ_y від розміру зерна d у матеріалі [1]: 1 та 2 – експериментальні залежності для різних матеріалів в області порушення закону Холла-Петча, 3 – крива, що описується законом Холла-Петча; σ_0 і k – константи матеріалу

Зменшення розмірів зерна в технічних металах і сплавах із звичайних одиниць–десятьків мікрометрів до десятків нанометрів повинні збільшити їх міцність на порядок, з урахуванням дії закону Холла-Петча в цій області розмірів (рис. 1.5).

Реально досягається підвищення міцності у 5...6 разів. Однак при цьому, зазвичай, росте крихкість і зменшується термочасова стабільність, що вимагає вживання спеціальних заходів. Однак, лише зменшення розмірів зерен не може підвищувати міцність до нескінченості. В області $30 < d < 50$ нм в реальних НМ починаються помітні відхилення від закону Холла-Петча (рис. 1.6, 1.7). Вони обумовлені зростаючим впливом границь і потрійних стиків зерен.

У нанотехнології розроблено та використовується багато інших прийомів, що забезпечують поєднання міцносних та інших експлуатаційних характеристик.

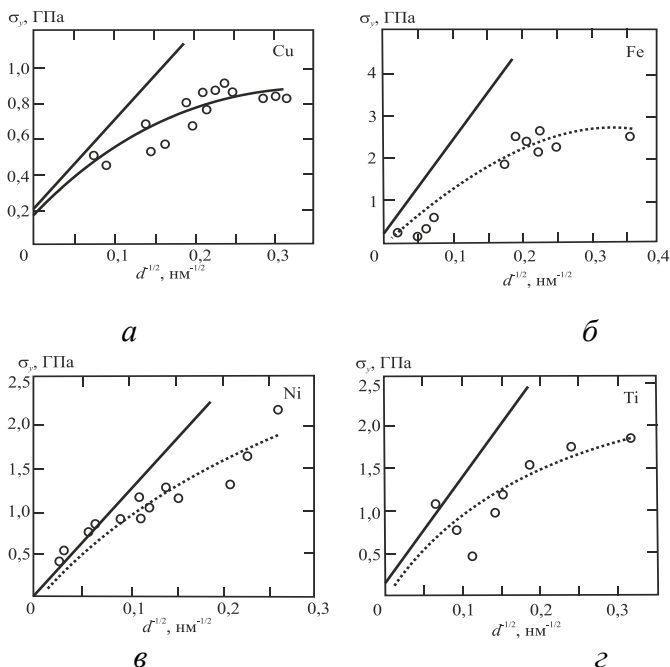


Рис. 1.6. Відхилення від закону Холла-Петча (суцільна лінія), які спостерігаються у монокристалічних зразках міді (а), заліза (б), нікелю (в), титану (г) [1]: σ_y – границя плинності; d – розмір зерна

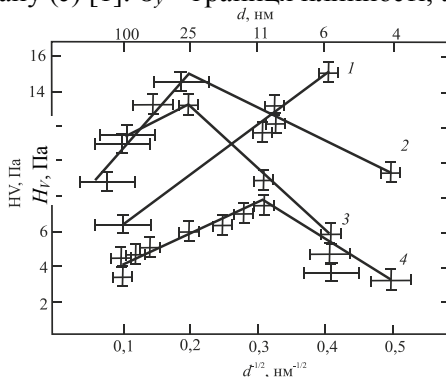


Рис. 1.7. Залежності твердості за Вікерсом H_V від розмірів зерна в області $10 < d < 100$ нм для різних нанокристалічних матеріалів, отриманих контрольованою кристалізацією відповідних аморфних сплавів [1]: 1 – $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$; 2 – $\text{Fe}_8\text{Si}_7\text{B}_{12}$; 3 – $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$; 4 – $\text{Pd}_{81}\text{Cu}_7\text{Si}_{12}$

Зокрема, легування та створення сплавів має свої особливості в наноструктурній області. Так, нерозчинні елементи можуть змішуватися в області меж зерен, де структура розупорядкована і допускає співіснування чужерідних атомів (рис. 1.8).

Існує декілька підходів, що використовують при формуванні об'ємних НМ: компактування порошків, контрольована кристалізація аморфних сплавів, інтенсивна пластична деформація об'ємних зразків, вирощування їх на підкладці з парової або рідкої фази і деякі інші (рис. 1.9). Залежно від геометрії початкових компонентів, характеру прикладеного навантаження, процесів рекристалізації можуть формуватись морфологічно різні структури.

Класифікація НМ, запропонована Г. Глейтером (табл. 1.2), охоплює структури, що отримуються різними методами.

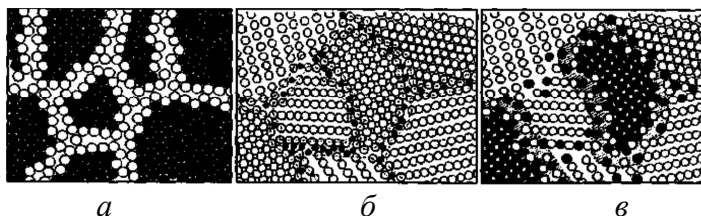


Рис. 1.8. Схеми наноструктурних матеріалів: *а* – нанокристалічний метал (всі атоми хімічно однакові, світлі кружечки позначають атоми, що знаходяться у міжзеренних границях, темні – у нанокристалітах); *б* – сплав, який складається з атомів двох сортів, наприклад Cu та Bi (темні кружечки – атоми Bi, сегреговані у границях зерен, світлі кружечки – атоми Cu, які знаходяться у кристалітах); *в* – двохфазний сплав, наприклад Fe-Ag, з атомів, що не змішуються ні в рідкому ні в твердому стані, а в розвпорядкованих міжфазних границях (заштриховані) вони можуть утворювати тверді розчини

Головною особливістю нанокристалічних матеріалів (НКрМ) є велика питома поверхня міжзеренних границь і, відповідно, частка атомів, що знаходяться там. Електронна мікроскопія високої роздільної здатності, структурний аналіз та комп'ютерне моделювання свідчать про те, що міжзеренні

границі в НКрМ дуже розупорядковані, мають велику товщину δ і пористість, тобто атоми, що знаходяться в них, не утворюють кристалічних структур і фактично є особливою поверхневою фазою.



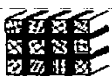
Рис. 1.9. Основні методи отримання об'ємних наноматеріалів [1]

Для рівновісної зернистої структури об'ємна частка цієї фази f (і частка атомів, які в ній знаходяться) може бути оцінена як $f = 3\delta/d$. При типових значеннях $\delta = (1...1,5)$ нм для зерен діаметром $(6...9)$ нм $f = 0,5$.

Рушійною силою прагнення зменшувати розмір зерна в конструкційних матеріалах є дві обставини:

- відповідно до закону Холла-Петча можна очікувати істотного зміцнення матеріалу без легування компонентами великої вартості;
- надпластична течія приваблива для технологій обробки тиском, може здійснюватися з тим більшою швидкістю і при більш низькій температурі, чим дрібніше зерно.

Таблиця 1.2. Класифікація за Г. Глейтером нанокристалічних матеріалів, яка враховує склад, розподіл і форму структурних складових

Форма	Хімічний склад та розподіл			
	однофазний	багатофазний		
		статичне		матричне
		Ідентичні границі	Неідентичні границі	
Пластинчаста				
Стовпчаста				
Рівновісна				

Зміцнююча дія наночастинок була виявлена при дослідженні Al-Cu-Mg-Mn-сплавів. Встановлено, що випадання з твердого розчину преципітату діаметром у десятки нанометрів і товщиною в одиниці нанометрів (зони Гін'є-Престона) обумовлює зміцнення сплавів. Нанокристалічні матеріали є сильно неврегульованими (за розмірами, формою і орієнтацією зерен, структурою міжзеренних границь, ступенем дефектності і неоднорідності складу), що істотно ускладнює їх дослідження. У той же час це додає їм велику різноманітність властивостей.

Нанокристалічні матеріали являють метастабільні системи з нанорозмірним масштабом морфологічних одиниць та специфічними границями між ними. Зазвичай, чим менші розміри зерен, тим вища нерівноважність міжзеренних меж. При цьому процеси пластичності усередині зерен сильно пригнічені, а роль міжзеренних границь та потрійних стиків є визначальною. Внаслідок відносно великої товщини ($\delta = 1 \dots 2$ нм) міжзеренних границь, зниженої густини матеріалу

в них, високих внутрішніх напружень та сильної нерівноважності їх можна розглядати як особливу фазу. Потрійні стики часто розглядають як самостійні об'єкти, здатні на порядки величин прискорювати дифузію, полегшувати утворення зародків нової фази, дислокацій тощо. Відпал таких структур призводить до зростання зерен (рекристалізації), зниження внутрішніх напружень і зменшення товщини границь. При підвищених температурах НКрМ схильні перетворюватися на субмікрокристалічні.

Компактування нанопорошків пресуванням під дією статичного, динамічного або вибухового тиску набуло великого поширення зважаючи на свою універсальність і простоту здійснення. Застосовують як одновісне, так і всебічне стиснення при кімнатній або підвищеній температурах, плющення в оболонці і без неї, екструзію та інші методи (рис. 1.10).

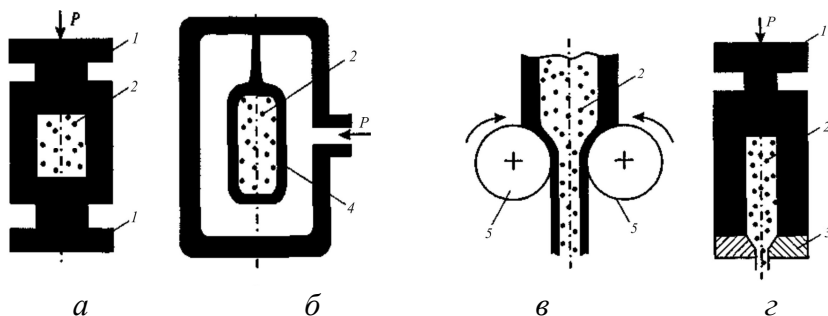


Рис. 1.10. Схеми процесів компактування нанопорошків:

a – одновісний стиск; *б* – всебічний стиск; *в* – прокатка; *з* – екструзія.

1 – пуансон; *2* – порошок; *3* – фільтера; *4* – еластична оболонка;

5 – вал прокатного стану

Перевагою цих методів є можливість отримувати найрізноманітніші одно-, дво- і багатофазні матеріали. Основний недолік – висока залишкова пористість. Вона знижує механічні властивості: модуль Юнга, межу плинності тощо. Тому, пористість прагнуть зменшити різними способами, які не призводять до зростання зерна. Зокрема, при підвищенні тиску, температури і тривалості пресування утворюються щільніші структури з меншою пористістю.

Проте, при цьому можуть відбуватися рекристалізація і зростання розмірів початкових зерен у декілька разів. Отже, необхідно знайти компроміс між щільністю, що досягається, і укрупненням зерен. Спінанням при високій температурі можна довести щільність 98...99 % від теоретичної для даного матеріалу, але, зазвичай, – ціною істотного збільшення розмірів зерна (від 10...50 нм у порошок до 200...500 нм в готовому виробі). З метою запобігання росту зерен використовують методи спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, селективне лазерне, електрокондуктивне, мікрохвильове спікання тощо, розроблені в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича під керівництвом академіка НАНУ В.В. Скорохода.

Магнітно-імпульсні та електрострумові методи пресування дозволяють частково зменшити зростання зерна в процесі компактування за рахунок різкого скорочення часу обробки і виділення додаткової теплоти у місцях контакту наночастинок внаслідок швидкого прослизування їх один щодо одного і Джоульового тепловиділення у приконтактних областях.

Практично повністю виключити пористість в процесі отримання НКрМ з розміром зерен у кілька десятків-сотень нанометрів дозволяють методи, що використовують інтенсивну пластичну деформацію (ІПД) початкової заготовки до ступеня деформації $\varepsilon = 5...7$. Для формування однорідної нанокристалічної структури використовують спеціальні методи деформації: кручення під квазігідростатичним тиском або одноісним стисненням, екструзія через фільтри, всебічне кування, рівноканальне кутове (РКК) пресування (рис. 1.11).

Останній метод полягає у продавлюванні заготовки через канал незмінного поперечного перетину, що випробовує різкий поворот на кут, близький до 90°. У результаті в області вигину каналу відбувається ІПД матеріалу зрушенням і після декількох проходів (зазвичай до 7...10) вихідні вироби з чистих металів набувають нанокристалічної структури з розміром зерен 200...300 нм, а зі сплавів – з розміром < 100 нм. Запропоновано ще декілька перспективних методів ІПД (рис.1.12).

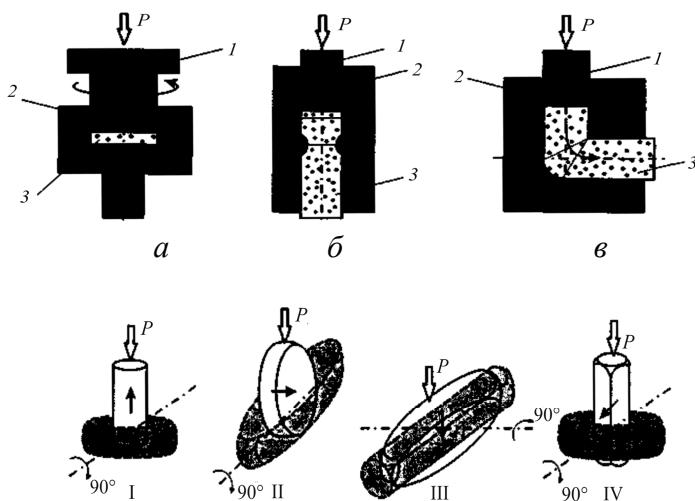


Рис. 1.11. Схеми інтенсивної пластичної деформації: *а* – кручення під тиском; *б* – екструзія крізь фільтри; *в* – РКК-пресування; *г* – всебічне кування; *1* – пуансон; *2* – матриця; *3* – матеріал, що оброблюється; *І...ІV* – різні стадії обробки

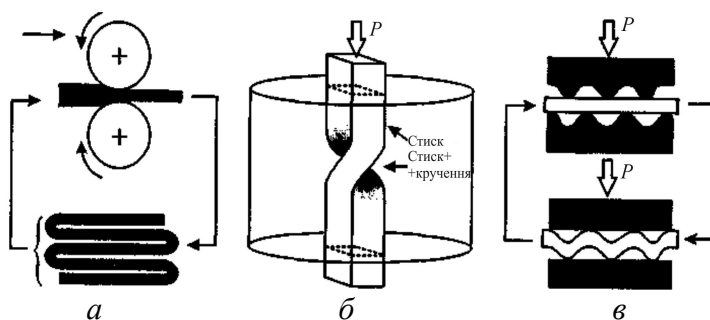


Рис. 1.12. Схеми СПД: *а* – багатократна прокатка; *б* – екструзія крізь фільтеру з гвинтовим перерізом; *в* – багатократне гофрування – розправлення

Для зміцнюючої обробки поверхні розроблено багато схем, що забезпечують формування нанокристалічної структури приповерхневих шарів (рис. 1.13).

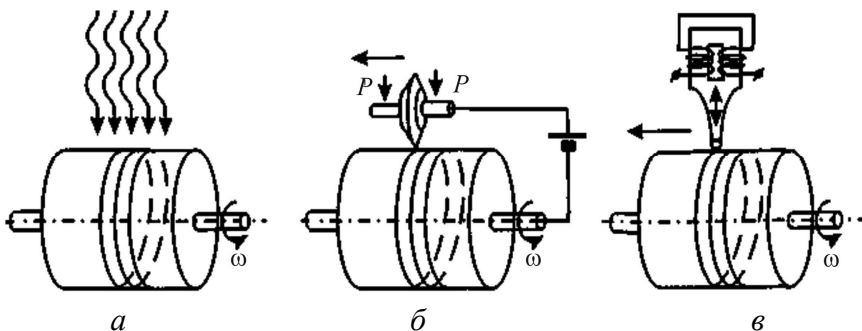


Рис. 1.13. Схеми зміцнення та інтенсивної пластичної деформації приповерхневих шарів: *а* – зміцнення різними видами опромінення та плазмової дії; *б* – обробка з пропусканням струму; *в* – обробка з ультразвуковою дією. ω – кутова швидкість обертання заготовки

Розглянемо докладніше метод ІПД – РКК-пресування. Еквівалентна деформація ε , що задається в одному проході при РКК-пресуванні, визначається двома кутами, які характеризують геометрію каналу (рис. 1.11):

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 2 \operatorname{ctg}[(\Phi/2) + (\Psi/2)] + \Psi \cos[(\Phi/2) + (\Psi/2)]. \quad (1.8)$$

Збільшення ε досягається багатократним пропусканням заготовки через канал. Для активізації різних систем ковзання заготовку після кожного проходу повертають на 90° або 180° уздовж поздовжньої осі.

Існує декілька різновидів технології РКК-пресування: з додатковим тиском до головної частини прутка; у складніших формою каналів; безперервні схеми пресування тощо. У останньому випадку усувається один з основних недоліків методу – неоднорідність структури уздовж вісі заготовки, що пов'язана з наявністю головної та хвостової частин, структура яких значно відрізняється від основної.

На відміну від НМ, що отримуються методом компактування порошків, ІПД дозволяє сформувати безпористі заготовки діаметром в декілька десятків міліметрів і довжиною близько 1 м.

Довгомірні заготовки отримують методом безперервного

РКК-пресування або багатократним плющенням. Головним завданням ІПД є подрібнення зерен до субмікронного розміру. Проте не менше значення, ніж розмір зерна, має і структура меж. У НМ вона має ще більший вплив на механічні властивості, ніж у звичайних полікристалічних матеріалах. Перевага описуваних методів полягає у можливості отримання міжзеренних меж з великими кутами розорієнтування, частка яких доходить до 70..80 %.

Великокутові межі відіграють вирішальну роль у зміцненні матеріалу. Отримання структур з висококутовими межами полегшує зернограничне прослизування і збільшує ресурс пластичності. Структура міжзеренних меж після ІПД при температурі T нижче 0,3 від температури плавлення характеризується високою нерівноважністю, яку підсилюють внутрішні напруження в тілі зерен і по межах. Електронна мікроскопія фіксує сильну розмитість, складчастість і хвилястість меж та свідчить про присутність усередині них великої кількості атомних дефектів. Низькотемпературний відпал (зокрема, $T = 500...600$ К для Ti) забезпечує впорядкування на межі і зменшення її товщини. В результаті разом зі зростанням межі текучості відповідно до співвідношення Холла-Петча відбувається додаткове зміцнення матеріалу. Так, у титані технічної чистоти досягнуто межі текучості 1,1 ГПа, а межі міцності – 1,25 ГПа при цілком прийнятній деформації до руйнування, рівній 14 % (рис. 1.14). Одночасно спостерігається майже двократне збільшення межі витривалості (з 230 до 450 МПа). Схожим методом отримано "бімодальний" розподіл зерен за розмірами у міді під час деформування при температурі рідкого азоту та нагріві до 450...500 К. Присутність в зразку зерен переважно двох розмірів, наприклад 200 нм і 2 мкм, дає унікальне поєднання пластичних та міцнісних властивостей. Аналогічні результати отримані на інших металах та алюмінієвих сплавах. Зернограничне прослизання по висококутових межах забезпечує (при підвищених температурах) режим надпластичності з великими деформаціями (багато сотень відсотків).

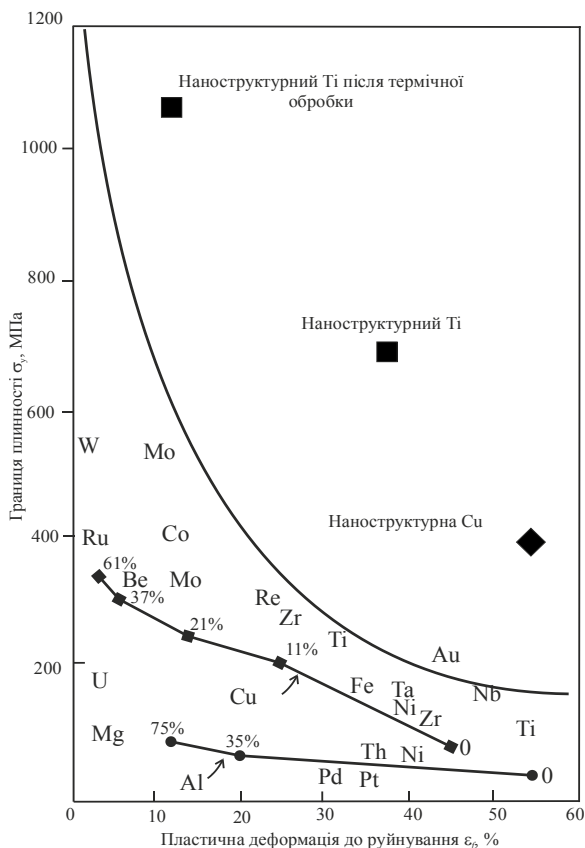


Рис. 1.14. Показники міцності наноструктурних Ti та Cu у співставленні з металами у полікристалічному стані [1]. Числа на кривих означають ступінь попередньої деформації Al та Cu, що вводиться у матеріал

У більшості технічно важливих металів і сплавів ефект надпластичності з'являється при $T > 1100$ К та високих швидкостях деформації $\dot{\epsilon}$. Керування структурою меж зерен та оптимізація їх будови дозволяють істотно знизити температури, за яких цей корисний для практики ефект може бути реалізований, і збільшити швидкість деформації. Основні закономірності надпластичності описують співвідношенням для швидкості пластичної течії в цьому режимі, аналогічним для

швидкості сталої повзучості:

$$\dot{\epsilon} = AD/kT(\sigma/G)^n(\mathbf{b}/d)^p, \quad (1.9)$$

де A – коефіцієнт пропорційності; D – коефіцієнт дифузії; k – стала Больцмана; σ – напруження, що прикладаються; G – модуль зсуву; $\mathbf{b}$ – вектор Бюргерса; d – розмір зерен; p – показник ступеня.

Оскільки зернограничне прослизування контролюється переважно швидкістю дифузії і розмірами зерен, припускається, що низькотемпературна надпластичність НКрМ є наслідком не лише подрібнення зерен, але і різкого збільшення коефіцієнту дифузії внаслідок наявності сильно розпушених меж. Зокрема, у ряді експериментів спостерігали зростання коефіцієнта дифузії на два-три порядки величини після ПД.

Ще один шлях зміцнення – формування частинок другої фази, що можна реалізувати і в НМ.

Описані вище особливості структури НКрМ, що отримані ПД, дозволяють зміцнювати матеріал у декілька разів, зберігаючи на достатньому рівні в'язкість руйнування (K_{1c}) і втомну міцність. У зв'язку з цим існують великі потенційні ринки збуту для НКрМ, особливо в тих сегментах, де потрібне високе відношення механічних характеристик до щільності матеріалу (питома міцність): аерокосмічне і оборонне застосування, автотранспорт, трансплантологія, спортивний інвентар тощо. Однак, високотехнологічні методи ПД (зокрема, РКУ-пресування), зазвичай, не можуть забезпечити отримання нанокристалічної структури з розміром зерна істотно менше 100 нм. Ця обставина не дозволяє використовувати всі потенційні можливості, що існують при переводі матеріалу у нанокристалічний стан.

Аморфні сплави. Інтенсивні дослідження властивостей металевих сплавів (МС) в аморфному стані почалися у 60-х роках минулого сторіччя, після того, І. С. Мірошніченко запропонував простий та ефективний спосіб їх отримання у великих кількостях – спінінгування. Він полягає у гартуванні розплаву поливом тонкої цівки рідкого металу на

охолюджуваний барабан (диск), що обертається. Цим методом можна досягти високих швидкостей охолоджування металу ($dT/dt > 10^6$ K/c) та отримати довгу стрічку МС завтовшки 20...30 мкм. Для отримання масивних зразків необхідна додаткова операція – компактування. Згодом були знайдені сплави, для переводу яких в аморфний стан досить істотно нижчі значення dT/dt . Це дало можливість отримати заготовки перетином у декілька міліметрів.

Виявлена можливість "заморожування" аморфного стану в декількох сотнях багатокомпонентних сплавів. Часто вони володіють унікальним поєднанням фізичних властивостей. За механічними і магнітними характеристиками аморфні та нанокристалічні сплави перевищують традиційні сталі. Так, межа текучості сплавів системи Fe-Cr-Mo-V досягає 4,5 ГПа, що перевищує кращі показники легованих (~ 3 ГПа) і тим більш нелегованих ($\sim 1,5$ ГПа) сталей. При цьому у сплавах Fe-P-C вдається зберегти високі значення K_{Ic} : $100 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ проти $\sim 60 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ у кращих конструкційних сталей і $\sim 90 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ у мартенситностаріючих. Низка аморфних сплавів має високу межу пружності і текучості та володіють задовільною в'язкістю руйнування (K_{Ic}).

До останнього часу металеві стекла отримували тільки із сплавів, що містять два компоненти і більше. Однак вдалося зафіксувати однокомпонентний метал (Zr) в аморфному стані методом теплової деформації ($T < 950$ К, що складає $\sim 1/3$ від температури плавлення Zr) під статичним тиском $P < 5$ ГПа. Отримане металеве скло відрізняється високою термочасовою стабільністю, не кристалізується аж до $T > 1300$ К при $P = 2,8$ ГПа, і малою кількістю структурних дефектів.

Розроблено немагнітну сталь з аморфною структурою, яка володіє високими антикорозійними властивостями і міцністю, в 3 рази більшою, ніж у прототипу. Зокрема, шляхом легування, оптимізації режимів отримання та термообробки можна змінювати склад та розміри нанофаз у міжкристалітних зонах, що впливає на механічні властивості сплавів. Так, легування швидкозагартованих сплавів на основі заліза, алюмінію, титану

рідкоземельними елементами (Sm, Yb) суттєво підвищує їх механічні властивості. Вважають, що значний розмір атомів РЗМ сприяє формуванню аморфної структури. Швидке охолодження розплаву підвищує концентрацію РЗМ у твердому розчині, а при розпаді сильно пересиченого твердого розчину формується нанофазна композиція як у матриці сплаву, так і у міжкристалітних зонах.

Іntenсивно досліджуються аморфно-нанокристалічні композити, що отримуються контрольованою масовою кристалізацією з аморфного сплаву і іншими способами. Найпоширеніший з них – відпал заздалегідь аморфізованого сплаву. Рушійною силою кристалізації є різниця вільної енергії Гіббса в аморфному та кристалічному станах. Залежно від складу сплаву енергія активації процесу кристалізації може варіюватися в межах від 40 до 400 кДж/моль. Зародження кристалічної фази в МС відбувається переважно гомогенно, що спричиняє появу великої кількості зародків і подальшу макрооднорідність отриманої структури. З метою зменшення середніх розмірів зерен, що формуються у такий спосіб, використовують імпульсний відпал. Для стимулювання кристалізації застосовують також іонізуюче випромінювання або механічну дію.

Інший тип формування наноструктурних (кластерних) композитів можливий при гартуванні розплаву з швидкістю декілька нижче критичною, при якій встигають утворитися кристали розміром 5... 10 нм, занурені в аморфну матрицю. Такі нанокомпозити володіють унікальними механічними і магнітними характеристиками, що істотно перевершують такі для сплаву, як в аморфному, так і в кристалічному станах. Ще одна перспективна технологія – впровадження у незатверділу плівку сплаву, що знаходиться на гартівному барабані, наночастинок тугоплавких сполук за допомогою форсунки. Такий метод можна віднести до нанокомпозитних технологій. Механічні властивості аморфно-нанокристалічних матеріалів також можуть бути істотно кращі, ніж для НКрМ та аморфних матеріалів. У деяких моделях навіть сам аморфний стан

представляють у вигляді нанокompозиту, в якому сильно спотворені нанокристали розміром близько 1 нм занурено в повністю розупорядковану матрицю. Отже, з'являється підстава розглядати МС як *нанокластерні матеріали*.

Деякі об'ємні наноструктури створюють шляхом вирощування нанокристалічних шарів, плівок або покриттів на поверхні підкладки. Варіювання температури підкладки та режимів зростання дозволяє отримувати різні структури з характерними розмірами від часток нанометра до багатьох мікрон.

Значну кількість металів та сплавів у наноструктурній формі можна отримати методом електролізу з відповідних електролітів. За оптимальних режимів електролізу метали, що осідають на катоди, мають високу чистоту, оскільки при цьому відбувається селективне виділення певних іонів на електродах. Метод електроосадження з високою продуктивністю дозволяє отримати у наноструктурному вигляді не тільки чисті метали, але й сплави, композитні системи з розміром зерна < 20 нм. Головною метою при виборі режимів є створення умов, за яких швидкість утворення кристалічних зародків перевищує швидкість їх росту. Цьому сприяють висока густина струму і переривчасте його пропускання. За оптимальних режимів, характерних для певного хімічного складу, формуються беспористі плівки, які можуть мати макроскопічну товщину.

Варіюючи умови електроосадження, хімічним складом електроліту та типом підкладки, вдається отримати пентагональні кристали ГЦК-металів (міді, нікелю тощо), заборонені законами класичної кристалографії. Розміри таких квазікристалів досягають одиниць і навіть сотень мікрометрів в особливих умовах зростання. Нано- і мікрокристали з симетрією п'ятого порядку мають низку специфічних структурних особливостей: у них порушений дальній порядок, вони містять дисклінації і двійникові межі розділу, в них заборонено ковзання дислокацій. Можна чекати, що квазікристали знайдуть застосування для виготовлення фільтрів, середовищ для зберігання газів, каталізаторів тощо.

Надтверді матеріали. Надтвердими, зазвичай, вважають матеріали, які володіють твердістю за Віккерсом $H_V > 40$ ГПа. На додаток до високої твердості – здатності протистояти проникненню в них інших матеріалів або дряпанню їх останніми. Надтверді матеріали відрізняються високою міцністю на стиснення та зрушення, великими модулями пружності, високою теплопровідністю і температурою плавлення, хімічною інертністю тощо. Такий набір властивостей являє велику цінність для багатьох практичних застосувань. Згідно іншому визначенню, надтвердими називають синтетичні матеріали, у яких твердість співставна з алмазом ($H_V = 115$ ГПа). Синтез цих матеріалів проводять в умовах високого тиску та підвищених температур. Традиційно ці матеріали формують на базі елементів, які створюють ковалентні зв'язки, що і забезпечує високі об'ємні модулі. Найбільш твердим вважають кубічні фази сполук на основі B-C-N (рис. 1.15).

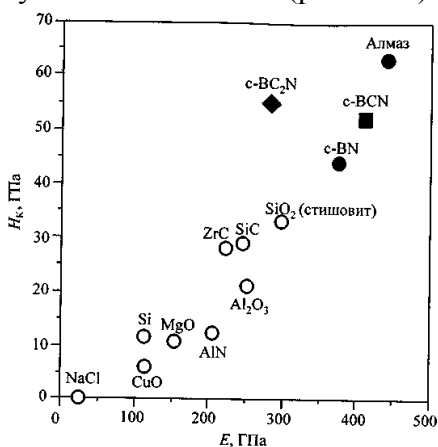


Рис. 1.15. Співвідношення між твердістю за Кнупом H_k та об'ємним модулем пружності E для низки матеріалів [1]

Однак, синтезувати великі чисті кристали кубічного C_3N_4 , який, згідно теоретичним оцінкам повинен мати об'ємний модуль пружності $K_0 = 496$ ГПа, що перевищує модуль алмазу ($K_0 = 446$ ГПа), і має дуже високу твердість, поки не вдалося.

Останнім часом з'явилися повідомлення про супертверді покриття на основі модифікованих фулеренів C_{60} , проте в цілому завдання створення матеріалу з твердістю більше, ніж у алмазу, розглядається зараз скептичніше, і дослідники зосередили увагу на поліпшенні властивостей різних нітридів. Зокрема, пропонуються потрібні алмазоподібні системи В-С-Н. Альтернативою кубічному нітриду бору можуть служити нітриди металів (W, Os, Mo, Pt). Нітриди перехідних металів можуть володіти вищими об'ємними модулями, ніж самі ці метали, завдяки великим координаційним числам та напрямленим зв'язкам.

Для формування надтвердих сполук використовують гідростатичне та імпульсне пресування і пресування з лазерним нагрівом вихідного матеріалу. Для створення високого статичного тиску (до 30 ГПа) застосовують осередки, що містять певну кількість ковадл, симетрично розташованих щодо зразка (частіше всього 8). Температура в центрі може досягати 3000 К і найлегше забезпечується лазерним розігріванням.

Високий імпульсний тиск та температуру створюють у контейнерах, симетрично оточених вибуховою речовиною. Тиск в імпульсі досягає 100 ГПа, а температура 3500 К, після чого відбуваються швидке охолодження ($\sim 10^8$ К/с) і фіксація фаз, що утворилися.

Цими методами отримані алмазоподібні потрібні системи В-С-Н з твердістю та іншими механічними характеристиками навіть дещо вищими, ніж у кубічного нітриду бору. Азот утворює міцні ковалентні зв'язки, тому викликає інтерес синтез нітридів різних металів, зокрема Pt, Pd.

Нітриди деяких перехідних металів мають об'ємні модулі вище, ніж самі метали. Так, для PtN $K_0 = 372$ ГПа, що зіставно з модулем для кубічного BN і на 100 ГПа вище, ніж у чистої платини. Зростання K_0 обумовлене утворенням направлених ковалентних зв'язків між атомами Pt і N, що підтверджується появою у такого матеріалу електричних властивостей напівпровідникового кристалу.

Фізико-механічні властивості наноструктурних матеріалів. Певний інтерес викликає специфіка фізико-механічних властивостей НМ. Співвідношення Холла-Петча, отримане в припущенні дислокаційних механізмів пластичної течії і бар'єрної дії меж зерен, в області $d < 10$ нм перестає виконуватися. Деякі причини цих відхилень ясні (блокування механізмів дислокацій, збільшення ролі дифузії точкових дефектів і зернограничного прослизання). Проте вичерпного пояснення цим явищем поки не знайдено.

Інша проблема полягає у пониженні ресурсу пластичності (деформації до руйнування) у міру зменшення d . Оптимальна термообробка частково виправляє положення, але при виборі режимів отримання НМ доводиться вдаватися до компромісів у виборі між високою міцністю на розрив і достатньою в'язкістю руйнування.

Важливою характеристикою конструкційних матеріалів є чутливість напружень до швидкості відносної деформації $\dot{\epsilon}$. Зазвичай її описують за допомогою коефіцієнта швидкісної чутливості:

$$m = \frac{1}{\sigma_y} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad \text{або} \quad m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}}. \quad (1.10)$$

Для НКрМ є типовими невисокі значення m – ($10^{-3} \dots 10^{-4}$). Цього не вистачає, щоб подавити локальні нестійкості зсуву. Це приводить до низьких значень деформації, що накопичується до руйнування, і в'язкості руйнування K_{1c} . Однак в міру зменшення зерна величина m в ГЦК- і ГПУ-металах демонструє тенденцію до зростання.

У ОЦК-металах такої закономірності не спостерігається, очевидно, внаслідок відмінності у механізмах деформації. Однією з ознак цих відмінностей є набагато менші активаційні об'єми γ , що характеризують деформацію в ОЦК-металах, в порівнянні з такими у ГЦК- і ГПУ-структурах.

Подрібнення зерна у ГЦК-металах спричиняє зростання m , про що свідчить зменшення γ (рис. 1.16).

Відповідно до оціночного виразу $\gamma = BkT/ntG_y$, де B –

безрозмірний коефіцієнт близький до 1; k – константа Больцмана; T – абсолютна температура.

Стационарна повзучість НКрМ підкоряється загальним закономірностям, що зводяться до співвідношень типу (1.9) з відповідними константами. Залежність ϵ від розмірів зерна d добре апроксимується степеневою функцією з показником p від -2 (як у теорії Набарро-Херрінга) для $d > 20...15$ нм до -3 (як в повзучості Кобла) для $d < 10$ нм. Показник ступеня p варіюється від 1 до 5.

У разі сильної нерівноважної початкової структури в НКрМ можливе зростання зерна на десятки відсотків після $N = 10^6$ циклів з амплітудою напружень на 20...30 % нижче за статичну межу текучості. При малій кількості циклів ($N < 10^4$) наноструктурний стан приводить до зростання межі втоми T_i і Al-Mg-сплавів у порівнянні з мікрокристалічними аналогами, тоді як при $N > 10^6$ циклів ця різниця зникає.

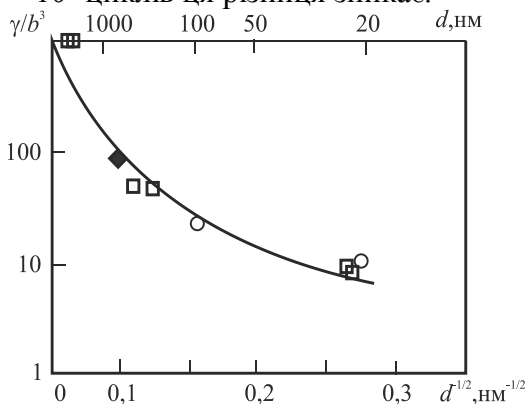


Рис. 1.16. Залежність активаційного об'єму (нормованого на b^3) від розмірів зерна d у Cu та Ni [1]

У деяких високолегованих сталей, переведених в наноструктурний стан, спостерігають поліпшення втомних характеристик. Проте деякі вуглецеві сталі, навпаки, демонстрували підвищення швидкості проростання втомних тріщин та зниження K_{Ic} . Отже, однозначного висновку про користь сильного подрібнення зерна для збільшення втомної міцності зробити поки що важко.

Стабільність структури та властивостей НКрМ. Важливим аспектом наноматеріалів є забезпечення стабільності їх структури і властивостей у часі, оскільки майже всі НМ (виключаючи супрамолекулярні структури) знаходяться в умовах, далеких від термодинамічної рівноваги. Причини цього різноманітні та поки недостатньо вивчені. Ймовірно, що велика частка атомів, які знаходяться у межах зерен та потрійних стиках, нерівноважний розподіл домішок і елементів у сплавах, існування метастабільних фаз, великі внутрішні напруження і мікроспотворення, надмірна концентрація точкових дефектів сильно збільшують вільну енергію Гіббса.

Нагрів, деформація, радіаційні дії та інші зовнішні чинники ведуть до релаксації структури, рекристалізації, прискорення дифузії, фазових перетворень, твердотільних квазіхімічних реакцій тощо. Це може викликати часткове або повне зникнення властивостей, обумовлених наноструктурним станом матеріалу. Подібні явища необхідно враховувати для конструкційних та функціональних матеріалів, виробів на їх основі, у каталізаторах, біомедичних субстанціях тощо. Явища релаксації в НКрМ мають свою специфіку і впливають на властивості набагато сильніше, ніж у традиційних матеріалах. Найбільш вивчений прояв термочасової нестабільності НМ – рекристалізація і зростання зерен, які відбуваються тим швидше, чим вище температура. У разі дрібних зерен ($d < 10$ нм) помітне збільшення d може відбуватися за декілька діб навіть при кімнатній температурі. Для стабілізації НКрМ їх піддають відпалу або старінню. Кінетика зростання зерна у першому наближенні підкоряється експоненціальному або степеневому закону типу $d \sim t^{1/n}$, де n для різних матеріалів і умов відпалу варіюється від 2 до 10.

Разом із зростанням зерен може упорядковуватися і зменшуватися товщина меж та мікроспотворень, що спричиняє зміну фізико-механічних властивостей матеріалу. Оскільки співвідношення Холла-Петча зазвичай втрачає силу при $d < 20...50$ нм, зростання зерен в цій області часто не супроводжується погіршенням механічних властивостей.

Навпаки, є численні приклади (рис. 1.14), коли відпал істотно покращує міцнісні характеристики. Частково це може пояснюватися тим, що у ряді структур вільна енергія Гіббса залежить немонотонно від d і має мінімум в районі $d < 10...20$ нм.

В НКрМ суттєво проявляються особливості фазових перетворень. Велика питома поверхня нерівноважних меж, наявність пересичених твердих розчинів та внутрішніх напружень можуть сильно змінити умови існування фаз, положення ліній рівноваги на фазових діаграмах і в цілому стабільність та присутність у матеріалі тих або інших фаз. Тому в процесі відпалу або старіння НКрМ можуть відбуватися аномальні зміни їх фазового складу.

Зовнішні механічні напруження сприяють прискоренню дифузійних процесів, релаксації і зростанню зерен, що вимагає окремого обліку, але ці процеси поки мало вивчені на нанорівні. Ще менше інформації про стабільність НКрМ в умовах дії інших фізико-хімічних чинників (магнітних і радіаційних полів, зовнішнього середовища та ін). Процеси релаксацій у НКрМ протікають часто за іншими механізмами, ніж у традиційних матеріалах. Зокрема, низькоінтенсивні та малодозові радіаційні, магнітні та різні комбіновані дії можуть селективно стимулювати такі твердотільні квазіхімічні реакції і різні канали релаксації структури, які не активуються термічною обробкою. Це відкриває принципово нові шляхи отримання матеріалів і їх станів за допомогою створення нерівноважної нанокристалічної структури з подальшим переходом у стабільніший стан при керованій дії зовнішніх чинників.

Механізми деформації та руйнування НКрМ.
Ю.І. Головіним встановлено низку особливостей атомних механізмів деформації.

1. В НКрМ дислокації не можуть відіграти такої великої ролі в механічній поведінці, як у грубозернистих матеріалах з кількох причин. Малі розміри зерна d блокують роботу джерел дислокацій, починаючи з $d < 10$ нм. У крупніших зернах мала кількість дислокацій не дозволяє утворювати значні скупчення, які забезпечують підвищення напружень поблизу ядра дислокацій. Критична

рівноважна відстань між однойменними дислокаціями в скупченні має той же порядок, що й критичний розмір джерела Франка-Ріда $l_c \sim Gb/\tau$. При максимально можливих напруженнях ($\tau = 0,1G$) $l_c = 10b$, так що при $d = 5...10$ нм у зерні не може знаходитися більш, ніж дві дислокації.

2. Велика кількість широких розпушених меж в НКрМ полегшує дифузійні механізми пластичності, прослизування та повороту зерен, внаслідок чого вони стають конкурентноздатними по відношенню до мод дислокацій при $d < 50...100$ нм.

3. Часткова релаксація та анігіляція межзеренних меж під навантаженням сприяють утворенню зерен, витягнутих у напрямі дії зовнішніх напружень, що дає внесок до деформації.

4. Для кристалічних ГЦК-металів характерне пониження вірогідності двійникування при зменшенні розмірів зерна, швидкості деформації та збільшенні енергії дефекту упаковки і температури. Це приводить до домінування ковзання при квазістатичних випробуваннях. В області $d < 100$ нм починає спостерігатися деформація двійникуванням. Цей ефект поки не знаходить вичерпного пояснення.

Введення нанодвійників у мідь шляхом холодної деформації з подальшим низькотемпературним відпалом забезпечує підвищення межі текучості з одночасним зростанням деформації до руйнування. При цьому електроопір міді збільшується, оскільки когерентні двійники, на відміну від звичайних меж зерен у НКрМ, слабо розсіюють потік електронів. Таке поєднання високих міцносних та електричних властивостей приваблює для різних електротехнічних застосувань. Деформаційне двійникування у ГЦК-металах з великою енергією дефектів упаковки (Al, Ni, Si), що виявлено при зменшенні розмірів зерна в області $d < 100$ нм, створює перспективу одночасного підвищення межі текучості, міцності і деформації до руйнування після спеціальних термомеханічних обробок.

5. Межі зерен та потрійні стики відіграють визначальну роль у формуванні властивостей НКрМ. Вони можуть мати велику товщину, бути дуже розупорядкованими і нерівноважними.

Загальною тенденцією при зменшенні розмірів зерна у НКрМ є зміна механізмів переважно дислокаційної пластичності на недислокаційну, що особливо яскраво проявляється у ГЦК-металах. При цьому зростає роль точкових дефектів, поворотів і прослизування зерен, а в деяких випадках – двійникування.

2. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ

Вуглець у Періодичній системі Д. І. Менделєєва розташований у IV-й групі, атомний номер – 6, атомна маса – 12,011. Ядро ізотопу вуглецю ^{12}C складається з шести протонів та шести нейтронів. Міжнародним союзом фундаментальної і прикладної хімії ізотоп ^{12}C вибраний основною одиницею вимірювання атомної маси. Ізотоп ^{14}C радіоактивний і має період напіврозпаду 5760 років. Існує також нуклеотид ^{13}C .

Нейтральний атом вуглецю містить шість електронів. Два з них знаходяться поблизу ядра та утворюють перший *K*-шар ($1s$ -стан). Наступні чотири електрони утворюють другий електронний *L*-шар. Два з чотирьох електронів знаходяться у $2s$ -, а два – в $2p$ -станах. Нейтральний атом вуглецю в основному стані двохвалентний і має конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^2$. Проте у більшості хімічних сполук вуглець чотирьохвалентний. Такий стан утворюється при переході одного електрона зі стану $2s$ у $2p$. Такому збудженому стану відповідає конфігурація $1s^2 2s^1 2p^1_x 2p^1_y 2p^1_z$. Електронні хмаринки, що мають вигляд об'ємних вісімок, витягнуті вздовж координатних осей. Перехід атома вуглецю з основного стану $1s^2 2s^2 2p^2$ у збуджений $1s^2 2s^1 2p^3$ потребує енергії порядку 400 кДж/моль, яка компенсується при утворенні хімічних зв'язків.

Існують три основних валентних стани атому вуглецю, від яких залежить характер хімічного зв'язку між атомами вуглецю – за рахунок перекривання електронних оболонок. Від величини такого перекриття залежить міцність зв'язків. Витягнуті у вигляді вісімок $2p$ -орбіталі утворюють направлені зв'язки.

Перший валентний sp^3 -стан описується тетраедричною моделлю. У такому стані знаходиться вуглець у молекулах метану CH_4 , де атом вуглецю розташований у центрі тетраедра, у вершинах якого на однакових відстанях від С-атома розташовані атоми водню. Кути між напрямками С–Н-зв'язків однакові, і ці чотири еквівалентні зв'язки отримують в результаті змішування одного s -електрона та трьох p -електронів (sp^3 -гібридизація).

У цьому випадку відсутній чіткий поділ на s - та p -електрони і атом вуглецю знаходиться у гібридному стані. Дана модель добре пояснює конфігурацію зв'язків вуглецевих атомів в кристалі алмазу і граничних вуглеводнях.

Другий валентний sp^2 -стан описується тригональною моделлю і спостерігається в органічних сполуках з подвійним зв'язком. Такий стан атомів вуглецю в ароматичних сполуках і графіті. Атом вуглецю при цьому має три рівноцінні σ -орбіталі, розташовані у площині під кутами 120° один до одної, які утворюються в результаті змішування двох p -електронів і одного s -електрона (sp^2 -гібридизація).

Четвертий електрон відповідає π -орбіталі, його гантелеподібна симетрична хмаринка витягнута вздовж осі z , перпендикулярно площині xy . Така гібридизація спостерігається в етилені, графіті, бензолі та інших ароматичних сполуках. Взаємодія між атомами в цьому випадку здійснюються трьома σ -зв'язками і одним π -зв'язком.

Третій валентний sp -стан атомів вуглецю проявляється у деяких речовинах з потрійними зв'язками між вуглецевими атомами. Він описується діагональною моделлю і характерний для ацетилену ($HC \equiv CH$), синильної кислоти ($HC \equiv N$) та інш. Потрійний вуглецевий зв'язок відповідає одному σ -зв'язку і двом π -зв'язкам. Цей валентний стан (sp -гібридизація) виникає при змішуванні s -електрону з p -електроном, після чого вони утворюють дві гібридні орбіталі, що мають вигляд асиметричних гантелей. Ці орбіталі беруть участь в утворенні σ -зв'язків, кут між якими 180° .

Два інші електрона утворюють π -зв'язки. Синтезовано карбін поліїновий ($-C \equiv C - C \equiv C - C \equiv$) та полікумуленовий ($=C=C=C=C=$), різновиди яких є сукупністю ланцюжків вуглецевих sp -атомів.

Отже, у вуглецевих матеріалах можуть реалізовуватися два основні типи ковалентних зв'язків: σ і π . Перші утворюються за рахунок перекриття електронних хмаринок у напрямку зв'язків. Зв'язок, що утворюється за рахунок бічного перекривання p -орбіталей перпендикулярно лінії зв'язків, називається π -

зв'язком. Він менш міцний, ніж σ -зв'язок, оскільки перекривання електронних орбіталей при π -зв'язках слабкіше. Саме тому зв'язок $C=C$ міцніший за зв'язок $C-C$ не вдвічі, а в менше число разів. Таким чином, зв'язки у сполуках з sp^3 -гібридизацією – це чотири σ -зв'язки, для sp^2 -гібридизації це три σ -зв'язки і один π -зв'язок, а при sp -гібридизації – два σ - і два π -зв'язки.

2.1. Класифікація алотропних модифікацій вуглецю

Гібридизацію вуглецевих атомів можна покласти в основу схеми класифікації вуглецевих алотропів (рис. 2.1, 2.2). За схемою, кожен з трьох основних валентних станів характеризує певну і єдину алотропну форму (рис. 2.1): sp^3 -гібридизація відповідає алмазу (3D-структура); sp^2 -гібридизація – шаровому графіту (2D-структура); sp -гібридний стан – лінійно-ланцюжковому карбіну (1D-структура).

Згідно цієї схеми, фулерени повинні мати нульову розмірність (відносяться до квазінульмірних алотропів – 0D), а нанотрубки є квазіодномірними (1D) алотропами. Інші форми елементарного вуглецю вважають перехідними, і їх розділяють на дві групи – змішані та проміжні форми.

До першої групи відносять форми зі змішаним ближнім порядком випадково організованих атомів вуглецю різної гібридизації. Друга група об'єднує проміжні форми вуглецю (рис. 2.1).

Міра гібридизації вуглецевих атомів в них проміжна – sp^n , де n – дробне число: $1 < n < 3$. Цю групу в свою чергу поділяють на дві підгрупи.

Перша, з $1 < n < 2$, включає вуглецеві моноцикли.

Друга – об'єднує вуглецеві фази з $2 < n < 3$: різні замкнено-каркасні структури, такі як фулерени та вуглецеві нанотрубки. Залежно від електронних конфігурацій sp^n -атомів вуглецю загальна схема класифікації вуглецевих алотропів може бути

представлена конфігураційною діаграмою (рис. 2.2).

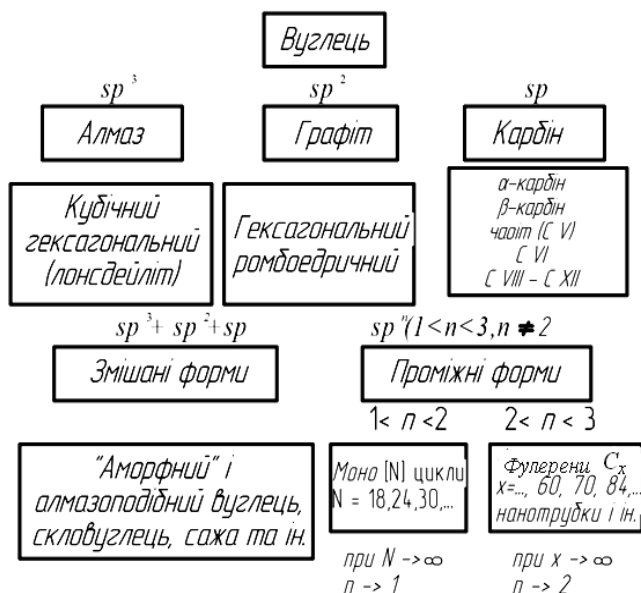


Рис. 2.1. Схема класифікації вуглецевих матеріалів в залежності від ступеню гібридизації їх атомів

Недоліком цієї схеми класифікації є те, що точки на конфігураційній діаграмі не мають однозначного сенсу, оскільки їх можна трактувати як такі, що задають співвідношення атомів вуглецю, які знаходяться у стані sp -, sp^2 - і sp^3 -гібридизації або як інформацію про «усереднену» міру гібридизації атомів, що входять до складу якого-небудь вуглецевого матеріалу.

Проте багато вуглецевих матеріалів містять атоми вуглецю не лише у sp -, sp^2 - і sp^3 -, але і в проміжних станах sp^n . Наприклад, в фулерені C_{70} є п'ять різних атомних позицій, що відповідають різним типам гібридизації, і для подібних структур схема не спрацює. Для опису вуглецевих матеріалів було запропоновано модифікувати схему рис. 2.1, розділивши її на дві взаємо-доповнюючі класифікаційні схеми: схему, що описує структурні стани вуглецевих алотропів, та схему, що класифікує

можливі стани гібридизації окремого вуглецевого атома в різних сполуках.

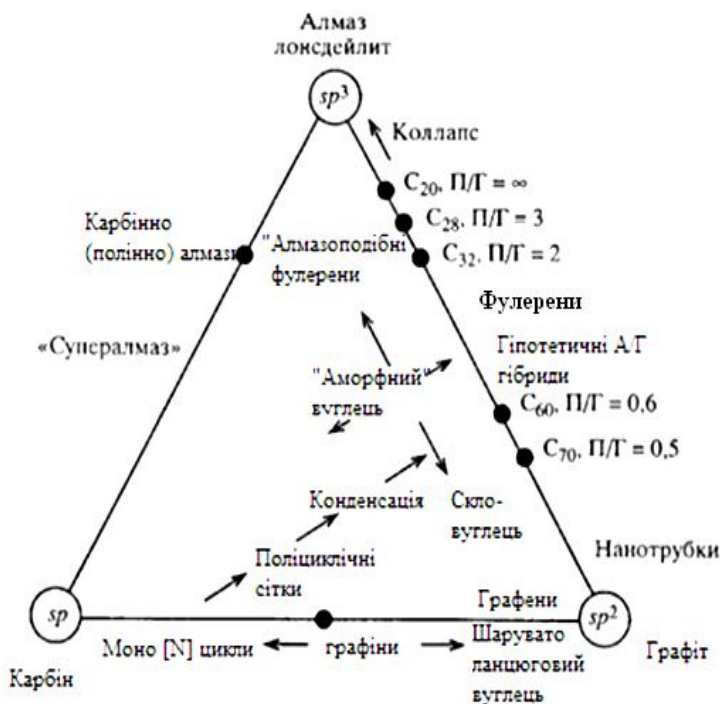


Рис. 2.2. Конфігураційна діаграма алотропних форм вуглецю за схемою їх класифікації

Для побудови першої діаграми пропонується абстрагуватися від можливості існування різних (не дискретних) проміжних станів гібридизації вуглецевих атомів і вважати, що структурних станів лише три. При цьому пропонується структурний стан окремого атома визначати за кількістю ковалентних зв'язків, які він утворює у відповідній структурі або за кількістю атомів у першій координаційній сфері (2, 3 або 4). Тоді будь-яка точка на такій потрібній діаграмі для відповідної структурної модифікації дасть однозначну інформацію про співвідношення атомів вуглецю, які утворюють ковалентні зв'язки з двома, трьома або чотирма сусідніми атомами (рис. 2.3).

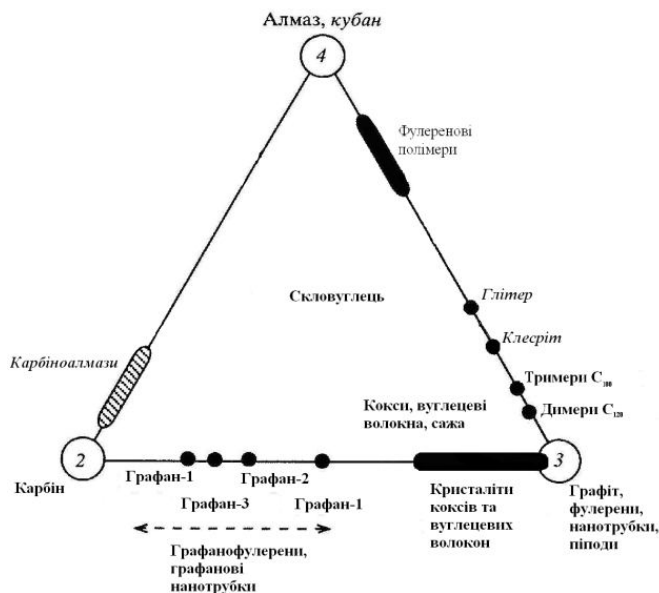


Рис. 2.3. Схема структурної класифікації вуглецевих матеріалів за кількістю сусідніх атомів у першій координаційній сфері або за співвідношенням атомів, що створюють в матеріалі 2, 3 або 4 ковалентні зв'язки (курсив – гіпотетичні структури)

Другу діаграму стану необхідно ввести для класифікації станів, у яких може знаходитися окремий атом вуглецю (рис. 2.4). Відмінності в гібридизованих станах полягають у різному взаємному просторовому розташуванні чотирьох орбіталей та їх розмірі. Тому класифікаційна схема повинна однозначно задавати цю конфігурацію. Якщо припустити, що розміри орбіталей не є незалежними змінними та прийняти як орієнтацію одну з орбіталей вісь z , то для опису орієнтації решти орбіталей (відносно основної) у сферичній системі координат вистачає шести змінних: $\varphi_{(1)}$, $\theta_{(1)}$, $\varphi_{(2)}$, $\theta_{(2)}$, $\varphi_{(3)}$, $\theta_{(3)}$ (див. рис. 2.4). Тому скористатися для її побудови традиційною діаграмою неможливо.

Спростити класифікацію в цьому випадку можна, якщо розглянути атом вуглецю у стані, проміжному між трьома основними. Дійсно, можна представити переходи $sp \rightarrow sp^2$, $sp \rightarrow$

$sp^3, sp^2 \rightarrow sp^3$ і зворотні переходи. В процесі переходів кути між орбітальями можуть приймати різні значення, і сам перехід здійснюється за різними траєкторіями в просторі шести змінних.

Проте, якщо за основу прийняти форми орбіталей, то можливо спрощення. Орбіталі можуть мати форму симетричної або асиметричної гантелі: в стані sp дві орбіталі симетричні і дві асиметричні, в стані sp^2 одна симетрична і три асиметричні, в стані sp^3 всі орбіталі асиметричні. Проміжні стани атомів можна розділити на два класи – стани з однією симетричною орбіталлю і стани, у яких симетричних орбіталей немає. Тоді до першого класу відносяться стани, проміжні між sp і sp^2 , до другого – між sp^2 і sp^3 . У результаті діаграма класифікації атомних станів у спрощеному варіанті має бути лінійною (рис. 2.4).

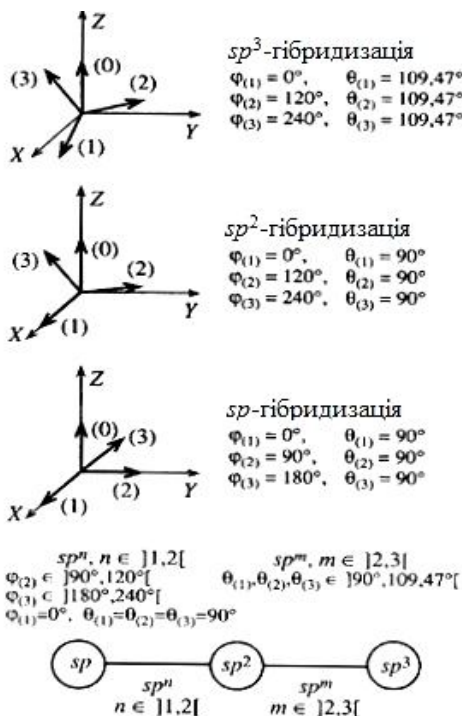


Рис. 2.4. Схема класифікації гібридизованих станів вуглецевих атомів у різних сполуках

Запропонована схема дозволяє класифікувати усі відомі структурні різновиди вуглецевих матеріалів – карбін, графіт, алмаз, фулерени, нанотрубки, технічні матеріали (вуглецеві волокна, кокс, сажі тощо), нові структурні модифікації (піподи, фулеренові конденсати і полімери, графани, нанотрубкові полімери, гліттер і хонекомб структури, клатрати, кубан тощо). Крім того, з її допомогою можна передбачати нові вуглецеві наноструктури і фази.

2.2. Кристалічні алотропи вуглецю

Алмаз та інші вуглецеві sp^3 -алотропи. З атомів у стані sp^3 -гібридизації складається алмаз (і низка його політипних різновидів), а також теоретично передбачені вуглецеві матеріали – суперкубан і ректангулан.

Алмаз. Усі атоми в кристалах алмазу утворюють чотири еквівалентних ковалентних σ -зв'язки з сусідніми атомами і знаходяться в стані sp^3 -гібридизації. Кут між будь-якою парою C–C-зв'язків складає $109,47^\circ$. Формально структуру алмазу можна розглядати як сукупність двох суміщених ідентичних ГЦК-граток, зміщених одна відносно іншої вздовж діагоналі куба на відстань $1/4$ довжини діагоналі. В результаті утворюється ГЦК-гратка з базисом, що містить два вуглецеві атоми з координатами $(0,0,0)$ та $(1/4, 1/4, 1/4)$; стала ґратки алмазу $a = 0,356$ нм. На кожну елементарну кубічну комірку алмазу припадає по вісім атомів. Кожен атом у кристалах алмазу має чотири найближчих сусідів та 12 сусідів у другій координаційній сфері.

Лонсдейліт. Серед sp^3 -алотропів вуглецю існує низка гексагональних політипів, з яких найбільш відомий лонсдейліт. Його комірка гексагональна, з параметрами $a = 0,251$ нм і $c = 0,417$ нм (рис. 2.5).

Суперкубан. Передбачається, що ця фаза може бути отримана при полімеризації кубанових C_8H_8 молекул (рис. 2.6). У суперкубані вуглецеві атоми знаходяться в стані, близькому

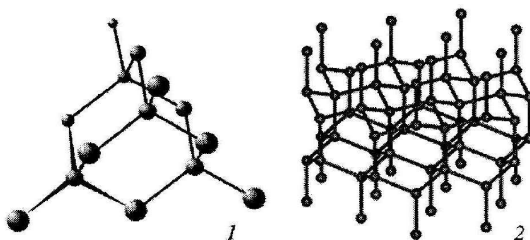


Рис. 2.5. Фрагменти структур алмазу (1) і лонсдейліта (2)

до sp^3 -гібридизації, утворюючи по чотири ковалентних зв'язки з сусідніми атомами, проте кути між цими зв'язками не однакові і для трьох зв'язків складають 90° (рис. 2.6). Структура суперкубану може бути сильно деформованою порівняно з «ідеальною». Зокрема, відхилення кутів між С–С-зв'язками може досягати 15° .

Елементарна комірка суперкубану кубічна зі сталою ґратки $a = 0,489$ нм містить 16 атомів. Теоретична густина суперкубану $\rho \sim (2,7\text{--}2,9)$ г/см³, що більше густини графіту ($\rho = 2,2$ г/см³) і менше густини алмазу ($\rho = 3,5$ г/см³).

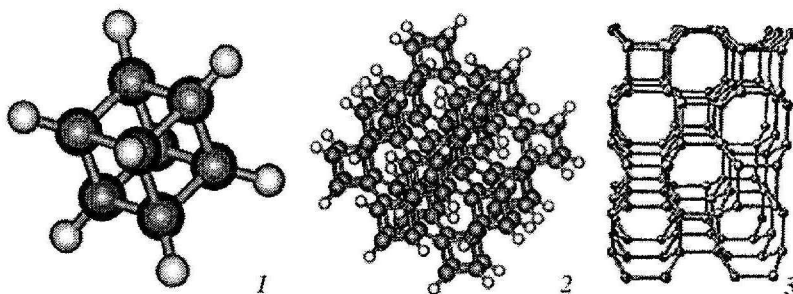


Рис. 2.6. Молекула кубана (1), кластер $C_{120}H_{56}$ з структурою вуглецевого каркаса суперкубану (2), фрагмент ґратки ректангулану (3)

Ректангулан. Особливість структури цієї вуглецевої фази полягає у тому, що кожен атом має чотири сусідні атоми і утворює з ними ковалентні зв'язки, причому, на відміну від суперкубану, лише між двома з них кут складає 90° (рис. 2.6). Просторова група симетрії ректангулану $I4/mmm$, параметри

елементарної комірки за результатами розрахунків методами молекулярною динаміки $a = 0,428$ нм і $c = 0,254$ нм, за даними *ab initio* розрахунків $a = 0,434$ нм і $c = 0,249$ нм. Густина ректангулану близька до густини кубічного алмазу. Передбачена також можливість існування низки політипів зі структурами, проміжними між структурою ректангулану і лонсдейліту.

З атомів у стані sp^2 -гібридизації складається низка вуглецевих фаз, що мають як шаруваті структури (графіт, 2D-вуглецеві сітки), так і тривимірну (жорстко зв'язану) структуру (металевий вуглець, 3D-графіт).

Шаруваті sp^2 -фази. Графіт. Кристали графіту складаються з графенових шарів, упорядкованих у стоси. У графенових шарах sp^2 -атоми вуглецю розташовуються у вершинах правильних шестикутників (гексагонів C_6). Кожен атом вуглецю в графіті з'єднується ковалентними зв'язками з трьома сусідніми атомами, утворюючи три σ -зв'язки. Валентні делокалізовані π -електрони кожного атома вуглецю, перекриваючись, утворюють додатковий π -зв'язок. Делокалізація π -електронів у графенових шарах додає електричним та оптичним властивостям графіту металевого характеру. Відстань між вуглецевими атомами у графенових шарах дорівнює стороні шестикутника $a = 0,1422$ нм. Елементарна комірка графенового шару містить два атоми, кут між векторами елементарних трансляцій $\mathbf{a}$ та $\mathbf{b}$ складає 120° .

Існують дві основні тривимірні структурні різновиди графіту – гексагональний та ромбоєдричний, що відрізняються порядком чергування графенових шарів у кристалах. Сусідні шари в кристалах графіту зсунуті один відносно одного на величину міжатомної відстані у шарі так, що половина атомів одного шару знаходиться над центрами гексагонів іншого шару, а друга половина атомів у сусідніх шарах знаходиться один напроти одного, тобто порядок чергування шарів $ABABAB....$ Елементарна комірка гексагонального графіту містить чотири атоми і має період трансляції у напрямку кристалографічної вісі c , рівний двом міжплощинним відстаням.

У кристалі ромбоєдричного графіту послідовність

графенових шарів $ABCABCABC\dots$. Можливе існування й інших політипів графіту, що розрізняються порядком чергування шарів. У природному графіті гексагональна та ромбоєдрична модифікації знаходяться в пропорції (85 – 90) % на (10 – 15) %, причому при високотемпературній обробці ромбоєдрична структура переходить у гексагональну. При графітоутворенні з неупорядкованого вуглецю формуванню кристалів графіту передують утворення низки проміжних форм, термодинамічно менш стійких, які називають *турбостратними*. Можливі фазові переходи турбостратного вуглецю у графіт (при нагріванні) і навпаки (при помелі та опроміненні нейтронами).

Шаруваті sp^2 -фази. 2D-графенові сітки. Теоретичний аналіз можливої структури шарів, що складаються лише з вуглецевих sp^2 -атомів, показав можливість існування низки структурних різновидів графенових сіток.

На рис. 2.7 наведені приклади таких двовірних сіток. З двовірних графенових сіток можливе формування кристалів з тривимірною-впорядкованою шаровою структурою.

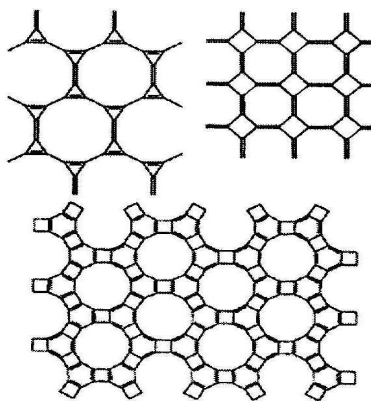


Рис. 2.7. 2D-вуглецеві сітки з sp^2 -гібридизованих атомів

3D-вуглецеві сітки. Така структура має металеві властивості. Тривимірні сітки вуглецевих sp^2 -атомів складаються з регулярно зшитих гофрованих шарів ортогональних полієнових ланцюжків (рис. 2.8).

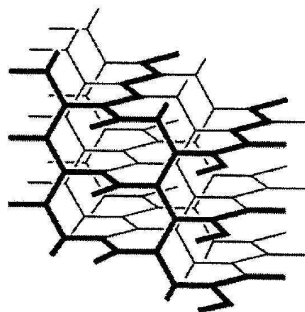


Рис. 2.8. 3D-вуглецева структура з sp^2 -гібридизованих атомів («металевий вуглець»)

Дослідження структури тривимірних вуглецевих фаз, що складаються з sp^2 -атомів вуглецю, показали можливість стійкого існування цілого класу структур (3D-графіти).

Оптимізовані 3D-графітові кластери наведено на рис. 2.9.

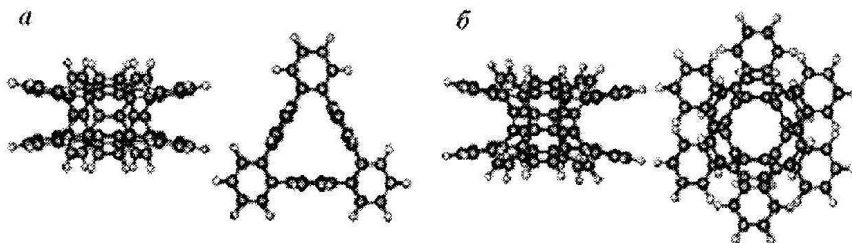
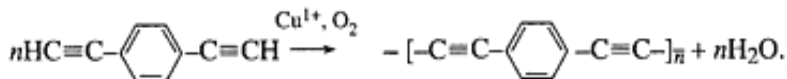


Рис. 2.9. Структура кластерів $\alpha_{1,1}$ (а) та $\alpha_{1,2}$ (б) фаз 3D-графіту

Карбін та карбіноїди. Карбін – алотропна модифікація вуглецю, у якій атоми знаходяться у стані sp -гібридизації. Шлях синтезу таких структур виявлено при дослідженні наступної окислювальної реакції полімеризації:



Оскільки ацетилен можна розглядати як молекулу, що складається з двох $\text{C}\equiv\text{N}$ -фрагментів, то така реакція можлива і для нього. Найбільш перспективним вважають одержання карбіну при конденсації вуглецевої пари, що виділяється при випаровуванні графіту лазером, а також при розпиленні вуглецю при бомбардуванні поверхні графіту іонами.

Структура карбіна являє собою вуглецеві ланцюжки, розташовані паралельно один одному і зв'язані між собою ван-дер-ваальсовськими зв'язками. Карбін існує у двох ізомерних формах: поліїнової (чергування одинарних та потрійних зв'язків): $\dots -C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C \dots$ (α -карбін) та полікумуленової (всі зв'язки подвійні) $\dots =C=C=C=C=C=C=C=C=C \dots$ (β -карбін). Проте делокалізація двох π -електронів при утворенні зв'язків ускладнює диференціацію цих форм. Стираються відмінності у фізичних характеристиках одинарних та потрійних зв'язків. У результаті міжатомні відстані в ланцюжках складають 0,139 нм, а міжланцюжкові відстані 0,295 нм. Параметри кристалічної ґратки ромбодричних α - і β -карбінів складають $a = 0,508$ нм, $c = 0,780$ нм і $a = 0,476$ нм, $c = 0,258$ нм, відповідно.

Можливе існування політипів карбіна, що відрізняються відносним розташуванням вуглецевих ланцюжків, і теоретично їх можлива кількість необмежена. Приклади можливої орієнтації вуглецевих ланцюжків – у перерізі, перпендикулярному до їх осі, наведені на рис. 2.10.

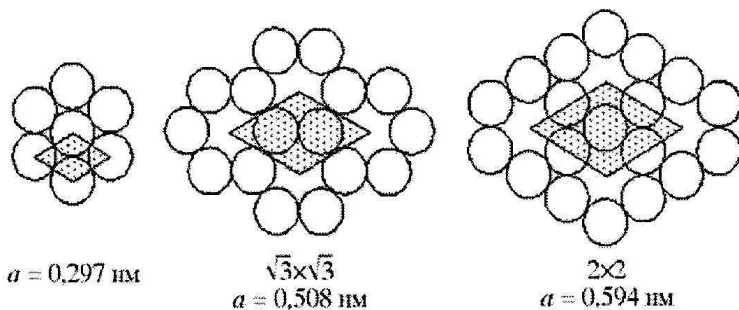


Рис. 2.10. Можливі способи двовимірного пакування вуглецевих ланцюжків у карбіні, ван-дер-ваальсівський діаметр вуглецевого ланцюжка 0,3 нм

Одержання макроскопічної кількості цього матеріалу за реакцією полімеризації досить ускладнене, оскільки окрім утворення ланцюжків карбіна між ними виникають ковалентні зв'язки і присутні групи атомів не ланцюжкової структури.

Тому синтезовані матеріали є *карбіноїдами*.

Їх не можна вважати карбіном у чистому вигляді. Існує феноменологічна модель будови карбіноїдів, за якою в їх структурі є вуглецеві ланцюжки з числом вуглецевих атомів, що розрізняється, – і жорсткі бічні зв'язки між паралельними ланцюжками, які підсилюють досить слабкі ван-дер-ваальсівські зв'язки.

Найбільш близькі до структури ідеального карбіну матеріали, які одержують при конденсації вуглецевої пари у вакуумі або інертному газі. В результаті формуються довгі вуглецеві ланцюги, що закінчуються стабілізуючими органічними групами або атомами і зібрані ван-дер-ваальсівськими зв'язками у паралельні джгути.

Кристали ідеального карбіна повинні складатися з полікумуленових ланцюжків, згрупованих у гексагональні джгути. Сусідні полікумуленові ланцюжки у джгутах зсунуті один відносно одного на $1/3$ міжатомних відстаней у ланцюжках. Примітивна елементарна комірка кристалів ідеального карбіну має бути тригональною, мати об'єм $1,46 \text{ нм}^3$ і містити один вуглецевий атом. Параметри елементарної комірки $a=b=c=0,358 \text{ нм}$, $\alpha=\beta=\gamma=118,5^\circ$, просторова група симетрії $R\bar{3}m1$. Порівняння енергій зв'язків полікумуленових гексагональних джгутів для випадкового і періодичного відносних зсувів ланцюгів у джгуті показало, що різниця між ними складає всього лише $0,1 \%$ від значення питомої енергії зв'язків. Стійкість структур і можливості їх взаємної трансформації були оцінені визначенням висоти потенціального бар'єру, долаючи який можна трансформувати структуру джгутів карбіну з хаотичної у періодичну і навпаки. Значення енергії теплового коливання джгутів, що складаються з ланцюжків довжиною 100 атомів, за $T=300 \text{ K}$ на три порядки перевищує величину, що характеризує потенціальний бар'єр. Тому карбінові джгути, що складаються з ланцюжків нанометрового розміру, не матимуть тривимірної впорядкованості – ланцюжки у джгутах можуть здійснювати хаотичні теплові коливання на відстані, що перевищують відстані між вузлами кристалічної ґратки.

Стабілізувати таку структуру можна додаванням атомів домішок та утворенням між ланцюжками міцних ковалентних зв'язків. Розрахунки показали, що тривимірно-впорядкована ідеальна структура карбінових джгутів, що складаються з ланцюжків завдовжки порядку 100 атомів, буде стійкою за $T < 10\text{ K}$. Для стійкої впорядкованої структури джгутів за $T = 300\text{ K}$ необхідно, щоб ланцюжки, які складають джгути, мали довжину більше $0,5\text{ мкм}$ (>3000 атомів). З урахуванням того, що у матеріалах, синтезованих до теперішнього часу, максимальна довжина прямих, без вигинів і міжланцюжкових зв'язків, карбінових ланцюжків складає менше 100 атомів, не дивно, що тривимірно-впорядковані кристали ідеального карбіна експериментально не виявлені. Отже, для синтезу монокристалів ідеального карбіна, стійких за $T = 300\text{ K}$, необхідно добитися синтезу карбінових ланцюжків мікрометрового розміру.

Особливості структури карбінових матеріалів визначають їх хімічні, теплофізичні, електричні, оптичні і спектроскопічні властивості. Новий напрям у дослідженні карбіну пов'язаний з потенційними застосуваннями інтеркальованих сполук карбіна, які можна розглядати як квазікристалічну структуру з дальнім порядком у напрямку $(hk0)$, і коротким порядком у напрямку (001) – паралельному ланцюгам. Ймовірно, що вуглецеві ланцюги можуть бути зігнуті і містити петлі, тому карбіни можуть формувати листові структури. У цьому випадку кількість можливих структурних модифікацій карбіна зростає на порядок. Гіпотетична можливість ланцюжків вуглецевих атомів перетворюватися у кільцеві структури може служити основою механізму формування фулеренів (рис. 2.11).

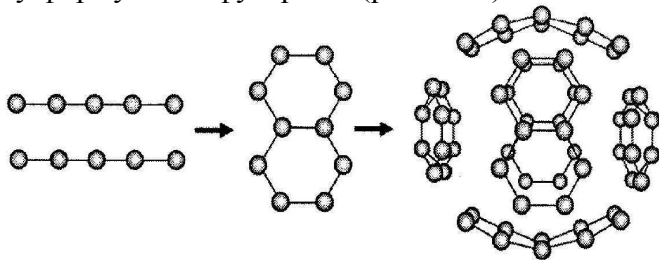


Рис. 2.11. Можливий механізм формування фулеренів з фрагментів карбінових ланцюгів

2.3. Наноалотропи вуглецю

Синтез вуглецевих фулеренів (каркасних кластерів вуглецю C_n) і нанотрубок – одно- або багат шарових циліндрів, стінки яких утворені гексагонами C_6 – відкрив сучасний етап у розвитку уявлень про алотропію вуглецю й ініціював постановку багаточисельних експериментальних і теоретичних робіт з пошуку і одержання нових нанорозмірних форм (наноалотропів) вуглецю.

На рис. 2.12 та у табл. 2.1 та узагальнено основні відомості про деякі наноалотропи вуглецю.

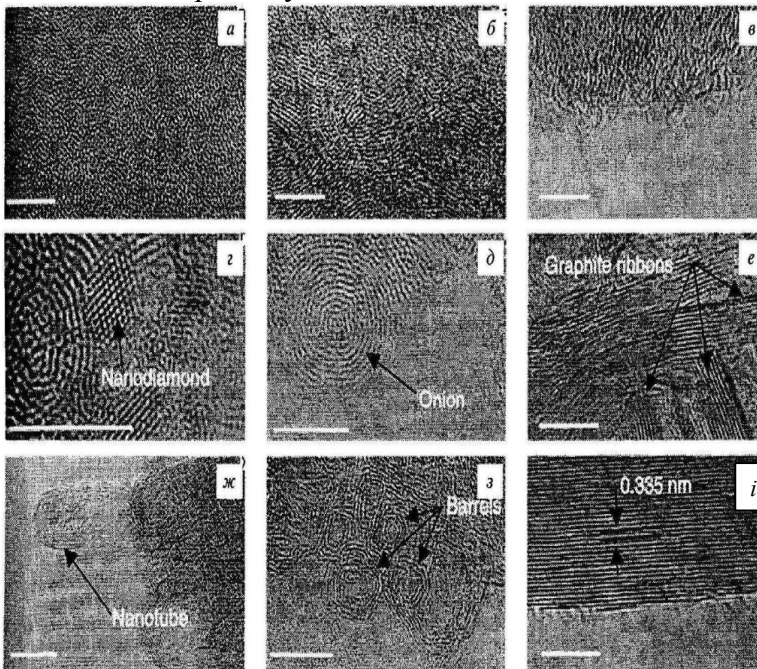
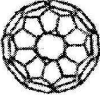
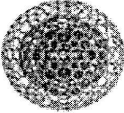
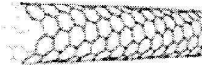
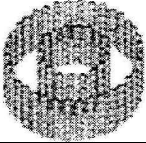
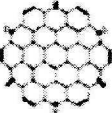
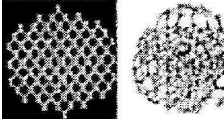


Рис. 2.12. Наноструктури вуглецю: *a* – аморфний вуглець, що складається з випадково розташованих фрагментів графіту; *б* – турбостратний вуглець, що складається з випадково розташованих мікрофрагментів графенів; *в* – фулереноподібний вуглець, що складається з фулеренів; *г* – наноалмаз, що складається з випадково розташованих нанокристалів алмазу; *д* – оніон – багатооболонкова структура, що складається з вкладених один в один поліедральних кластерів; *е* – графітові стрічки; *ж* – нанотрубки; *з* – баррелі – недосконалі циліндричні нанотрубки та бочкоподібні наночастинки; *і* – впорядкований графіт

Таблиця 2.1. Характеристичні розміри основних наноалотропів вуглецю

Тип наноалотропів	Атомна модель	Характеристичний розмір
Фулерени		Мінімальний фулерен C ₂₀ Найбільш стабільний фулерен C ₆₀
Оніони		Зовнішній діаметр (10 – 100) нм; внутрішній діаметр (0,7 – 1,0) нм (~C ₆₀)
Нанотрубки		Діаметри: типові (1 – 10) нм, інтервал: від 0,4 до 100 нм. Довжина: типова (50 – 100) нм, інтервал 1 нм – декілька мкм
Багатостінні нанотрубки		Довжина (10 – 100) нм, зовнішній діаметр 2,5 – 30 нм
Зв'язки нанотрубок		Зазвичай 10 – 100 (до тисячі) нанотрубок у зв'язці. Довжина – до декількох десятків мкм
Графенова сітка		(10 – 15) нм
Наноалмази		Від 1,8 до (4 – 5) нм

2.4. Фулерени

Фулерени – молекулярні форми sp^2 -вуглецю, що складають один з найцікавіших і досліджених класів наноалотропів вуглецю. Ці порожнисті квазінульмірні 0D-системи являють собою опуклі замкнуті багатогранники, що складаються з трьох координуваними sp^2 -атомами вуглецю. Для існування таких

замкнених багатогранників, побудованих з n вершин, і які мають лише п'яти- і шестикутні грані, згідно теореми Ейлера, необхідна наявність 12 п'ятикутних граней і $(n/2-10)$ шестикутних граней.

Структурними блоками «класичних» вуглецевих фулеренів виступають п'яти- і шестичленні кільця – пентагони C_5 і гексагони C_6 . Найбільш відомий стабільний фулерен C_{60} має форму усіченого ікосаедра симетрії I_h , де вуглецеві атоми утворюють багатогранник, що складається з 20 гексагонів C_6 і 12 пентагонів C_5 (рис. 2.13).

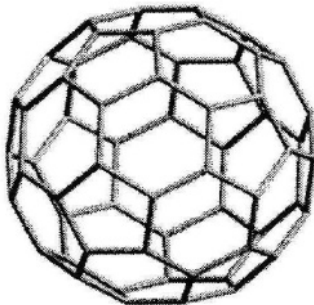


Рис. 2.13. Атомна модель фулерена C_{60}

Оскільки кожен С-атом фулерена C_{60} належить одночасно двом гексагонам C_6 і одному пентагону C_5 , то всі атоми вуглецю у фулерені C_{60} еквівалентні. При цьому подвійні зв'язки $C=C$, загальні для двох гексагонів, мають довжини 0,139 нм, тоді як довжини одинарних зв'язків $C-C$, загальних для гексагону і пентагону, дорівнюють 1. Частоти нормальних коливань молекул фулерена лежать у діапазоні 250...1600 cm^{-1} .

У молекули C_{60} є 174 ступеней вільності, але внаслідок високої симетрії вони дають 46 фундаментальних частот. Унаслідок заборон по симетрії спостережуваними частотами є лише 4 у інфрачервоному діапазоні і 10 у раманівському спектрі. Частина молекул з певною молекулярною масою, що виходять у процесі синтезу, сильно залежить від його режимів (рис. 2.14).

Внаслідок високої симетричності та замкнутості σ -зв'язків молекули C_{60} мають високу термічну стабільність (до 1700 К в інертному середовищі). Проте у внутрішню порожнину (діаметром $\approx 0,1$ нм в C_{60}) можна помістити різні атоми і малоатомні молекули (ендоедральні комплекси), а зовні можливі хімічні реакції приєднання інших груп.

Усе різноманіття фулеренів C_n прийнято ділити на дві родини (по відношенню до фулерена C_{60}) – вищих ($C_{n>60}$) і нижчих ($C_{n<60}$) фулеренів.

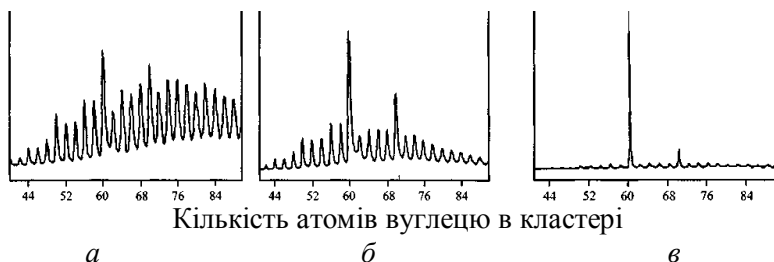


Рис. 2.14. Залежність результатів лазерного синтезу фулеренів від режимів опромінення мішені, тиску гелію, температури: *а...в* – результати поетапної оптимізації умов синтезу для максимального виходу молекул C_{60}

Вищі фулерени містять велику кількість атомів вуглецю, можуть мати сферичну або еліпсоїдну морфологію (рис. 2.15), а також формувати полігональну «огранку» (рис. 2.16). Для вищих фулеренів існують багаточисельні ізомерні форми (рис. 2.17).

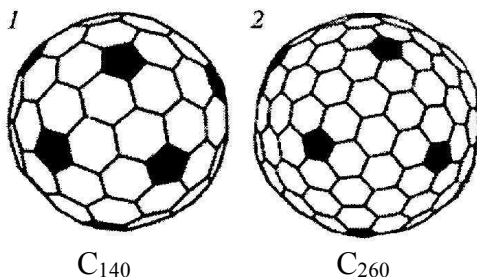


Рис. 2.15. Атомні моделі вищих фулеренів ікосаедричної симетрії

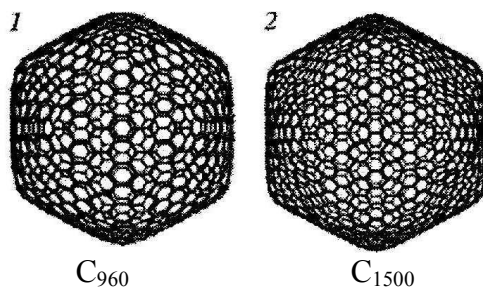


Рис. 2.16. Атомні моделі вищих («гігантських») фулеренів ікосаедричної симетрії з полігональною «огранкою»

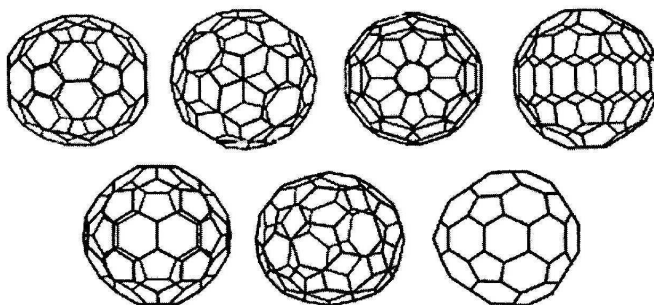


Рис. 2.17. Атомні моделі ізомерів фулерену C_{80}

Фулерени можуть мати як одну, так і декілька вуглецевих оболонок, «вкладених» одна в одну. Приклад багатооболонкового фулерена (оніона) подано на рис. 2.18.

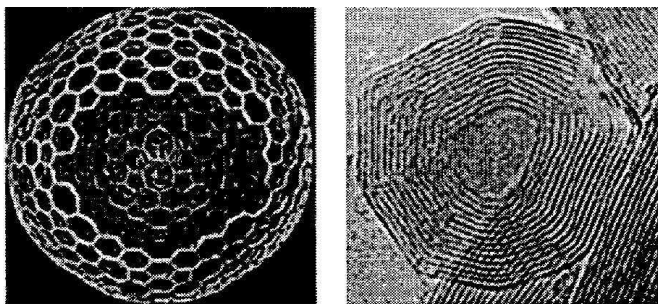


Рис. 2.18. Атомна модель і мікрофотографія багатооболонкового фулерена (оніона)

Набагато складніше влаштовані багат шарові цибулинні структури. Найвідоміший спосіб їх отримання – опромінювання сажі потоком електронів з енергією у декілька сотень кілоелектрон-вольт при густині струму $j > 10^2 \text{ А/см}^2$. Через десятки хвилин опромінювання більшість наночастинок сажі перетворюються на цибулини, але після припинення опромінювання вони аморфізуються.

Фулерени можуть як взаємодіяти з різними атомами, молекулами і комплексами «ззовні» своєї оболонки (утворюючи *екзофулерени*), так і включати атоми або молекули всередину вуглецевого каркаса (*ендофулерени*) (рис. 2.19).

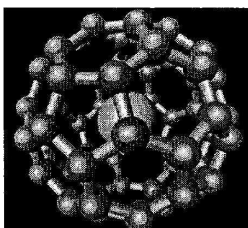


Рис. 2.19. Атомна модель ендодфулерена: атом-«гість» всередині оболонки фулерена C_{60}

Перші інкапсульовані лантаном фулерени були отримані вже через тиждень після виявлення і виділення молекул C_{60} Крото з колегами. Пізніше змогли ввести в порожнину фуллерена Ca, Ba, Sr. Так зародилася нова гілка метало-органічної хімії. Ендоедральні комплекси позначають формулою $M_m@C_n$, де M – інкапсульований атом, а нижні індекси m і n вказують на кількість атомів всередині фулерена і на його оболонці відповідно. Перспективне їх застосування у хімії, біології, медицині, електроніці, енергетиці. З ряду причин найбільший інтерес виявляють ендоедральні металофулерени.

Для синтезу таких молекул переважно використовують дві технології: електродугову (у електроди вводять метал, який необхідно інкапсульувати у вуглецеву молекулу) і йонно-променеву (бомбардуванням швидкими іонами металів). Вже вдалося синтезувати ендодфулерени, що містять атоми більше двох десятків видів і ще декількох десятків комплексів з

упровадженими малоатомними молекулами. Проблемою, яка дещо стримує застосування ендомулеренів, є виділення інкапсульованих молекул із загальної маси звичайних фулеренових. Атом, що ув'язнений у фулеренову клітку, практично втрачає свої індивідуальні хімічні властивості. У ендометалофулеренах розмір упровадженого іона звичайно менше внутрішньої порожнини, тому він дещо зміщується від центру молекули і додає їй постійний дипольний момент (до 3...4 D). Цей ефект використовують при створенні матеріалів з сегнетоелектричними властивостями для різних застосувань у електроніці.

Фулерени можуть брати участь у різних реакціях приєднання, заміщення, полімеризації. В результаті крім ендоедральних комплексів фулерени можуть утворювати хімічні сполуки з атомами, групами, молекулами, що приєднуються зовні оболонки (екзопохідні). При цьому остов C_{60} може зберігати свою форму або розширюватися. Синтезовані також і гетерофулери, у яких деякі атоми вуглецю заміщені іншими атомами.

Як «чисті» фулерени, так і різні енто- або екзопохідні фулеренів можуть формувати кристалічні ґратки – фулерити (фулериди – рис. 2.20), що мають унікальні фізико-хімічні властивості.

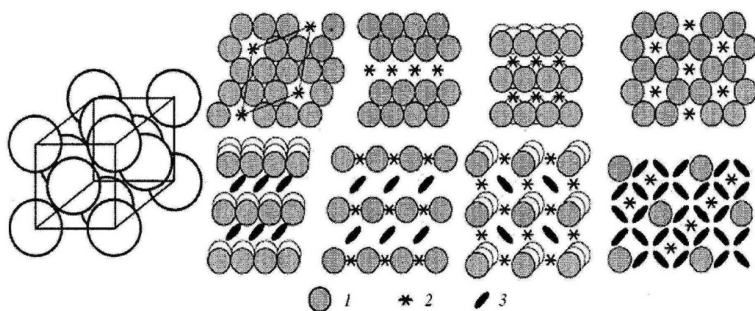


Рис. 2.20. Фрагмент кристалічної структури кубічного фулериту C_{60} (ліворуч) та мотиви пакувань у молекулярних кристалах похідних C_{60} (праворуч): 1 – фулерен C_{60} ; 2 – молекула розчинника; 3 – молекула-«гість»

Перші фулерени виділили з конденсованих парів графіту, отриманих лазерним опроміненням графітових зразків. Фулерени синтезують також у процесі спалювання графітових електродів в електричній дузі в інертній атмосфері. При спалюванні вуглеводнів запропоновано низку хімічних методів їх одержання. Крім синтетичних фулеренів є свідчення про виявлення фулеренів у метеоритних речовинах, а також у низки геологічних порід (мінеральні фулерени).

На основі фулеренів вже синтезовано декілька тисяч нових сполук. На відміну від інших вуглецьвмістких молекул фулерени володіють великим числом еквівалентних центрів, а отже, багатою ізомерією похідних. Приєднати до зовнішньої сторони молекули фулерена можна як окремі атоми, так і їх групи. Найбільший інтерес являє "приєднання" органічних молекул, що дозволяє функціоналізувати фулеренові молекули (частіше всього C_{60}), тобто зробити вихідну сполуку високоселективною до певних хімічних реагентів, реакцій або фізичних дій.

Завдяки дії слабких ван-дер-ваальсових сил фулеренові молекули можуть конденсуватися у молекулярні кристали – *фулерити*. Співвідношення між енергією зв'язку молекул C_{60} у ґратках (180 кДж/моль) і енергією атомізації (714 кДж/моль) таке, що нагрів приводить до сублімації молекул набагато раніше, ніж до їх термічного розкладання. При $T \approx 300$ К фулерит C_{60} має ГЦК-ґратки, а при $T < 261$ К – просту кубічну. При цьому здійснюється специфічний орієнтаційний фазовий перехід, у результаті якого змінюються не тільки тип ґраток, її стала (на 0,344 %), а й характер обертального руху молекул в її вузлах. У простій кубічній фазі молекули C_{60} втрачають здатність обертання навколо двох (з трьох можливих) осей і набувають певної орієнтації щодо кристалографічних напрямів, якої вони не мають у ГЦК-фазі. Фулерит з ГЦК-ґратками є напівпровідником з шириною забороненої зони 1,5... 1,8 еВ. Властивості фулериту можна змінювати у широких межах за допомогою легування. Зокрема, можна забезпечити провідність *n*- і *p*-типів, добитися переходу у надпровідний стан.

За різних умов освітлення виникають різноманітні полімеризовані структури (від димерів до ланцюгових і сітчастих структур). Відкрито явище фотополімеризації у C_{60} . Опромінювання потоком електронів, нагріваючи у поєднанні з високим тиском (до 10 ГПа) також призводить до полімеризації і утворення нових фаз.

У щільноупакованих ГЦК-решітках фулериту C_{60} на кожную молекулу (з еквівалентним ван-дер-ваальсовим діаметром 1 нм) доводиться одна октаедрична порожнеча з радіусом 0,206 нм і два тетраедри з радіусом 0,112 нм. У ці порожнечі можуть бути упроваджені різні атоми та невеликі молекули. Такі матеріали називають *інтеркальованими фулеренами*. Якщо вони передають валентні електрони молекулам C_{60} , сполуку називають *фулеридом*, якщо ні – *клатратом*.

У ряді фулеридів Me_3C_{60} з атомами лужних металів (Na, K, Rb, Cs), що заповнюють порожнечі, виявлений надпровідний перехід при $T > 30$ К.

2.5. Нанотрубки

Однією з найцікавіших груп sp^2 -наноалотропів вуглецю є *нанотрубки* (НТ) – порожнисті протяжні (квазіодномірні) наноструктури циліндричної морфології, стінки яких утворені гексагонами C_6 .

Після відкриття (1991 р.) вуглецевих трубок і успіхів в розвитку методів їх синтезу запропонований широкий спектр їх технічних і технологічних застосувань. Зокрема, нанотрубки виявилися надзвичайно привабливими матеріалами для надмініатюрних елементів наноелектроніки, атомно-силової мікроскопії, польових та електронних емітерів, широко обговорюються перспективи використання НТ як акумуляторів газів (зокрема водню), газових датчиків, нановібраторів, елементів наномашинерії тощо. Ведуться роботи з використання вуглецевих трубок у тонкому хімічному синтезі, біології та медицині. Такі технічні застосування неорганічних нанотрубок засновані на їх унікальних структурних, електронних,

електромагнітних, механічних та термодинамічних властивостях.

При комп'ютерному дизайні атомної структури і морфології нанотрубок використовують процедуру „згортання“ атомних шарів графена. З цих шарів «вирізають» атомні стрічки, які потім згортають у безшовні циліндри за схемою, що наведена на рис. 2.21. Геометричні параметри трубок (які, залежно від типу атомної конфігурації, поділяють на три групи: нехіральні *armchair* (n,n), *zigzag* ($n,0$) і хіральні (n,m) трубки (рис. 2.22) описують за допомогою базисних векторів вихідного планарного шару, вводячи *хіральні вектори* $\mathbf{c}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$.

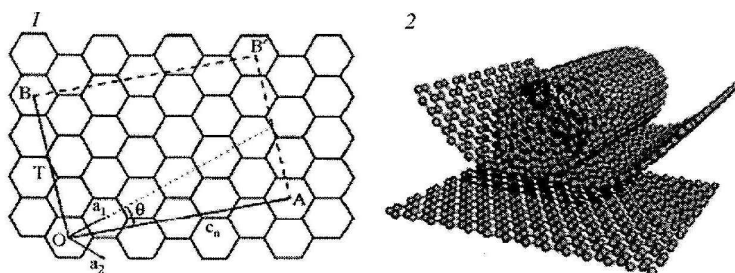


Рис. 2.21. Фрагмент графенової сітки (1) (базисні $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ та хіральний $\mathbf{c}_h$ вектори, згортання здійснюється сполученням точок О-А і В-В') схематичне зображення (2) процедури «згортання» сітки в безшовний циліндр (вуглецеву нанотрубку)

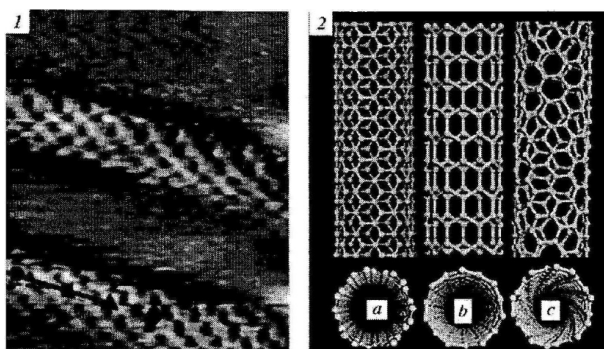


Рис. 2.22. СТМ зображення атомної структури вуглецевих нанотрубок (1) та атомні моделі (2) основних конфігурацій трубок; a – armchair; b – zigzag; c – хіральна НТ

Крім одношарових НТ, побудованих за описаною процедурою, синтезована родина *багатшарових нанотрубок* (рис. 2.23), що є системою коаксіальних одношарових нанотрубок. По вигляду поперечного перерізу розрізняють багатшарові НТ типу російської матрьошки, звитку і пап'є-маше. Трубки можуть бути відкритими з кінців або замкнутими. Як кінцеві структури нанотрубок можуть виступати половинки фулеренів, вуглецеві конуси або «шапочки» іншої морфології.

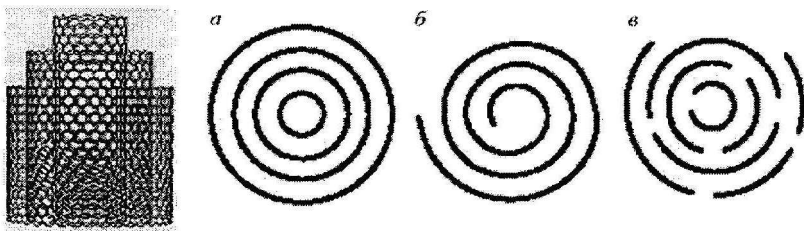


Рис. 2.23. Атомна модель багатшарової нанотрубки та характерні перерізи багатшарових нанотрубок: *а* – російська матрьошка; *б* – звиток; *в* – пап'є-маше

Нанотрубки можуть бути як ізольованими, так і у вигляді «джгутів», що об'єднують сотні окремих трубок, які взаємодіють за рахунок сил ван-дер-ваальса (рис. 2.24).

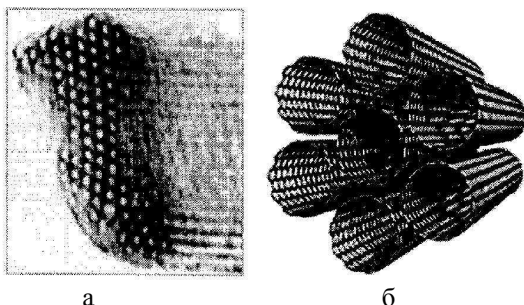


Рис. 2.24. Мікрофотографія (*а*) та атомна модель (*б*) пучків нанотрубок

Нанотрубки можуть виступати як «будівельні» блоки для різних нанотубулярних кристалів або «ґраток із трубок» (рис. 2.25), а також входити до складу різних вуглець-вуглецевих композитів. Цікаві також «змішані» наноструктури з

іншими наноалотропами вуглецю – фулеренами (рис. 2.26). Ці структури – нанотрубки ($1D$), у порожнину яких інкапсульований впорядкований одновимірний ансамбль фулеренів ($0D$) – в літературі часто називають *піподами* (*peapods* – «горошини у стручках»).

Електронні та фононні властивості ОНТ істотно залежать від взаємного напрямку базисного вектора гексагональних решіток і осі трубки, які задають «хіральність», тобто скрученність графенового листа у структурі ОНТ.

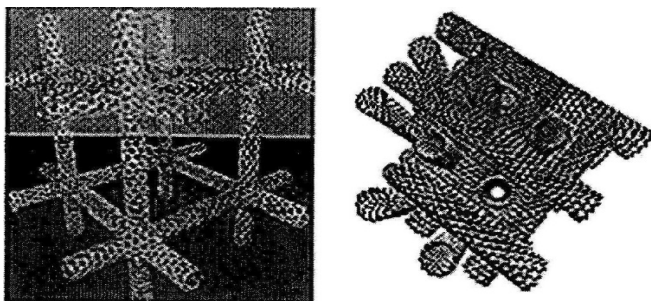


Рис. 2.25. Атомні моделі ґраток із нанотрубок

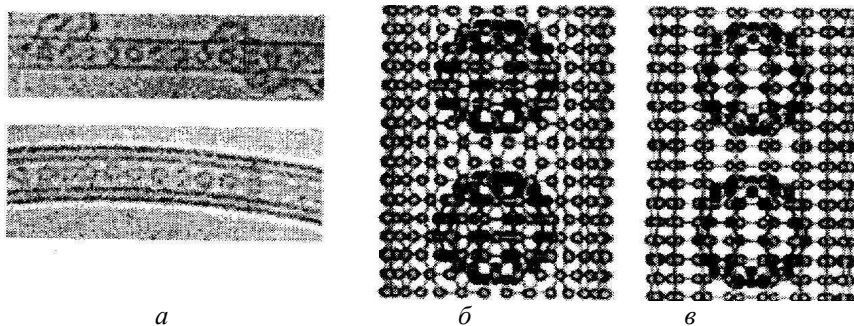


Рис. 2.26. Мікрофотографія піподів: фулерени C_{60} всередині одно- та двошарових нанотрубок (а) і моделі атомної будови піподів $C_{60}@(10,10)C$ – НТ (б) та $C_{60}@(9,9)C$ – НТ (в)

Зокрема, змінюючи хіральність, можна міняти ширину забороненої зони і отримувати квазіодновимірні дроти з металевим або напівпровідниковим типом провідності.

Діаметр ОНТ складає 1...2 нм, а довжина коливається від сотень нанометрів до десятків мікрометрів. У вирощених за оптимальних режимів ОНТ один структурний дефект припадає приблизно на 4 мкм довжини, тобто на 10^{12} атомів вуглецю, що значно краще, ніж у самих довершених монокристалах кремнію. Проте для деяких застосувань в електроніці цього може виявитись недостатньо, оскільки роль дефектів у квазіоднорідному провіднику може бути набагато суттєвіша, ніж у об'ємному. Пошкоджені зв'язки можуть виявитися зручними місцями для приєднання функціональних груп, що може бути корисне при створенні сенсорів, каталізаторів тощо. Двостінні нанотрубки теж мають дуже цікаві властивості. Спеціальними каталізаторами можна спромогтись отримання двошарових трубок більш ніж 95 % від загальної маси продукту.

Розроблені методи синтезу не тільки вуглецевих, але і нанотрубок з інших атомів з корисними властивостями. Так, у двошарових BN-нанотрубках був виявлений гігантський ефект Штарка (розщеплювання спектральних ліній у зовнішньому електричному полі). Використовуючи цей ефект, можна зменшити або навіть усунути в електронному спектрі заборонену зону і перетворити трубку з діелектричної на металеву. Фактично це дає можливість сконструювати високоякісний польовий транзистор в об'ємі декілька кубічних нанометрів.

Багатостінні вуглецеві нанотрубки на відміну від одностінних складніше по структурі та, зазвичай, містять більше різних дефектів. Їх зовнішній діаметр може варіюватися в діапазоні від одиниць до десятків нанометрів, а довжина – від доль до одиниць мікрометрів. Внутрішній діаметр, зазвичай, складає 1...2 нм.

Спочатку фулерени і нанотрубки отримували методом випаровування у електродузі або шляхом лазерного нагрівання графіту і подальшою конденсацією у середовищі інертного газу. Різні режими нагріву, винесення вуглецевої пари струменем інертного газу (гелію, аргону), його тиск у камері, варіювання температури підкладки, на якій осідали вуглецеві атоми і

кластери, наявність та ефективність каталізаторів, що вводяться, дозволяють отримувати ті або інші наноструктури з виходом до 25...40 % маси депозиту, а для лазерної абляції – і до 90 % та з продуктивністю ~ 10 г/год. Запропоновані також методи переробки вуглецевмісткої сировини в нанотрубки, що використовують екологічно чисту сонячну енергію (рис.2.27). Набагато більша продуктивність і вихід нанотрубок можуть бути досягнуті при каталітичному піролізі газоподібних вуглеводнів і подальшому хімічному осадженні з пари (рис. 2.28). Ця технологія полягає у продуванні крізь трубчасту піч з температурою 800...1100 К, що обертається, етилену, ацетилену, метану, природного газу або іншої вуглеводневої сировини.

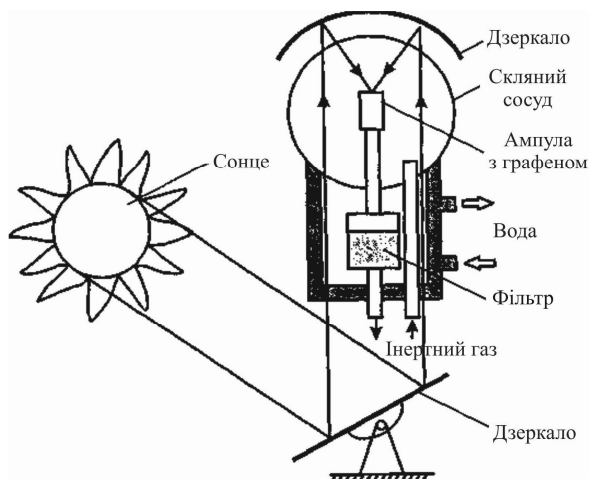


Рис. 2.27. Отримання нанотрубок з використанням сонячної енергії

Заздалегідь у піч завантажують дрібнодисперсний порошок Fe, Co або їх суміші, які відіграють роль каталізатора при піролізі, і пористі шматочки цеоліту (Al_2O_3 , SiO_2) або інших інертних матеріалів, що є носієм каталізатора і майбутніх вуглецевих наноструктур. Менш споживним є гідроліз рідких вуглеводнів (бензол та ін.) на тих же каталізаторах і носіях. На відміну від електро-дугового, лазерного та інших видів високотемпературного синтезу, каталітичний піроліз дозволяє

формувати карбонові наноструктури у промислових масштабах хоча й менш чистих та однорідних по своєму складу.

Відразу ж після відкриття С. Іїджимой нанотрубок почалися спроби заповнити їх внутрішню порожнину чужорідними атомами, фулереновими молекулами та іншими матеріалами. Для цього існують два основні шляхи: додавати в анод при вирощуванні за допомогою електродуги бажані лігатури та отримувати інкапсульовані трубки відразу у процесі зростання або розкривати хімічним шляхом вже готові трубки та насичувати їх необхідною речовиною.

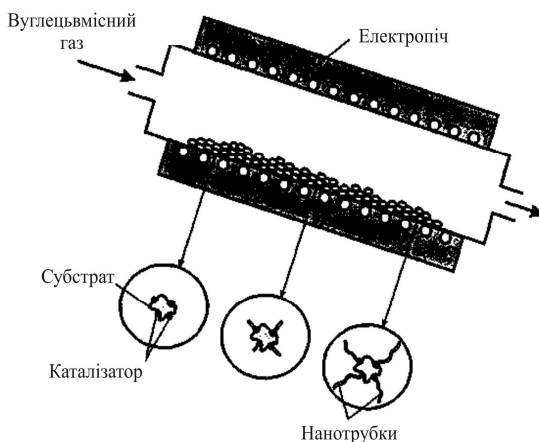


Рис. 2.28. Отримання нанотрубок методом каталітичного піролізу газоподібних вуглеводородів

Другий шлях більш універсальний, оскільки при електродуговому способі вирощування можна розраховувати на впровадження термостійких речовин, а при хімічному – набагато менш стійких. Головне завдання при хімічному методі введення матеріалу в нанотрубки – розкрити їх кінці, але не насичати цим реагентом внутрішню порожнину. Спочатку це вирішувалось шляхом малоселективного окислення зразків у діоксиді вуглецю або кисні при температурі ~ 1150 К, а пізніше – у киплячій азотній кислоті. Остання селективно діє на пентагональні кільця в кришках і не руйнує гексагональні

кільця, з яких складаються стінки бездефектних нанотрубок. Наступний етап – добитися суцільного заповнення, якщо йдеться про створення ізованих нанопровідників, контейнерів для зберігання палива або агресивних речовин. Використовували різні методи заповнення: з пари, розплаву, розчину. Очевидно, здатність речовини заходити у вузький канал і заповнювати ВНТ залежить від змочуваності, тобто від величини поверхневої енергії. Якщо на межі тверде тіло – рідина крайовий кут $\theta < 90^\circ$, то рідина мимоволі всмоктуватиметься у нанотрубку капілярними силами.

Змінити поверхневу енергію на внутрішній поверхні трубки непросто, але якщо лінійний натяг γ лежить між 100 і 200 мН/м, так що вода з $\gamma = 72$ мН/м і прості водні розчини повинні втягуватися у нанотрубки. Важлива особливість інкапсульованих ВНТ – існування критичного діаметру внутрішньої порожнини, нижче за яку перестають утворюватись кристалічні структури, тобто продукт аморфізується. Величина цього критичного діаметру залежить від міжфазної поверхневої енергії інкапсульованого матеріалу і складає декілька нанометрів. Хімічні реакції усередині ВНТ протікають за специфічними механізмами.

Порожнини ВНТ з внутрішнім діаметром починаючи від декількох нанометрів можна заповнювати і біологічними молекулами, зокрема *ензимами*. Такі нанотрубки можна використовувати як селективні біосенсиори, а їх набір, вирощений на одному чипі і функціоналізований різними біоактивними молекулами, як багатофункціональний аналізатор. Трубки можна модифікувати і прикріпленням біомолекул зовні (зокрема, проводили функціоналізацію полігенною ДНК – *олігомерами*). З ВНТ можна також виготовити газові нанобалони. Їх навчилися заповнювати воднем, аргоном та іншими газами.

Для будь-яких методів отримання вуглецевих наноструктур актуальні виділення та очищення необхідного продукту від великої кількості інших споріднених об'єктів, що ростуть одночасно, а також від каталізатора та домішок (рис. 2.29).

Найчастіше використовують хімічні методи очищення, розчиняючи окремі компоненти в різних органічних рідинах (бензолі, толуолі, ксилолі та ін.). Нерідко їх поєднують з центрифугуванням та фільтруванням. У зв'язку з малими розмірами і великою різноманітністю частинок (крім одно- і багатошарових сфероїдних фулеренів і ВНТ можуть утворюватися аморфні частинки, нановолокна, нанодендрити, нанокільця та ін.). Процедури їх сепарації та ідентифікації можуть бути більш трудомісткі, ніж сам синтез. Три з чотирьох валентних електронів ВНТ утворюють гібридизовані орбіталі, що забезпечує жорсткість її конструкції, а четвертий (π -електрон) слабо пов'язаний зі своїм атомом. Він бере участь у створенні делокалізованої електронної системи та у перенесенні заряду.



Рис. 2.29. Суміш продуктів синтезу вуглецевих наноструктур, отриманих при електродуговому синтезі: 1 – ізольовані одностінні трубки; 2 – джуги одностінних трубок; 3 – аморфний вуглець; 4 – частинки каталізатору; 5 – цибулини

Багатостінні ВНТ є дефектними структурами: шари можуть обриватися як у повздовжньому, так і у поперечному напрямі, утворюючи структури типу пап'є-маше або телескопічні конструкції. Варіювання методів та режимів

зростання приводить до великої різноманітності форм нанотубуленів і недосконалості їх будови. Так, часто спостерігаються розгалуження, ліктьові вигини, вм'ятини, тороїди, змійовики, конічні утворення, ограновані трубки. Зустрічаються також багатостінні ВНТ, розбиті на відсіки внутрішніми перегородками (у площині, перпендикулярній до осі). За певних умов зростання ОНТ утворюють щільно-упаковані джгути. ВНТ малого діаметру < 1 нм залишаються при цьому круглими, а з діаметром більше декількох нанометрів – набувають огранки.

Для експериментального дослідження фізичних властивостей ВНТ необхідно мати об'єкти, очищені від домішок та споріднених фулеренових структур, що містять по можливості мінімум дефектів. Для вивчення електричних властивостей слід також відбирати чисті зразки ВНТ, навчитися маніпулювати ними і створювати надійні електричні контакти. Густина електронних станів для ВНТ поблизу рівня Фермі, близька до теоретичної (рис. 2.30).

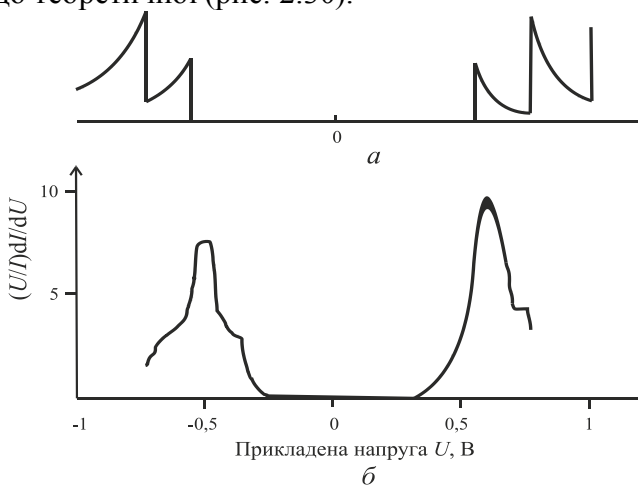


Рис. 2.30. Теоретична (а) та експериментальна (б) густини електронних станів поблизу рівня Фермі для напівпровідникової вуглецевої нанотрубки, яка виміряна методом зондової тунельної спектроскопії

Для вуглецевих НТ характерним є балістичний режим електропереносу без розсіяння електронів і втрат енергії. Це квантове явище полягає у відсутності залежності електроопору провідника від його довжини, якщо цей розмір ВНТ менше довжини вільного пробігу електрону. У цьому режимі при $T = 300$ К досягаються значення густини струму $j > 10^5$ МА/мм², що перевищує на порядки критичну густину струму у надпровідниках. В області гелієвих температур у ВНТ спостерігається власна або індукована надпровідність. Нанотрубки за низьких температур демонструють значну чутливість провідності до зовнішнього магнітного поля.

Руйнування вуглецевих НТ відбувається без залишкової деформації, тобто крихко, хоча пружна деформація перед руйнуванням досягає 15 %.

Поряд з вуглецевими наноструктурами певний інтерес викликає синтез фулереноподібних та трубчастих наноструктур з інших речовин. Їх можна вирощувати, як і карбонові нанотубулени, електродуговим методом або хімічним осадженням з відповідної сировини. Іноді ВНТ використовують як прекурсори, огортаючи спочатку необхідним матеріалом вуглецеве ядро ззовні, а потім витравляючи селективно це ядро з серцевини. Вже отримані фуллерени і трубки з WS₂, MoS₂, MoSe₂, BCN, BN та інших сполук. Вирощені вуглецеві нанотрубки з алмазним покриттям. Електронні властивості такої системи дозволяють конструювати з них холодні емітери електронів, сенсори, наномеханічні пристрої, світловипромінюючі дисплеї тощо. Якщо заповнити порожнину в графітовому електроді сумішшю борнітридного та графітного порошків, то у процесі випаровування/конденсації утворюються нанотрубки та волокна з BCN.

Частина з них є багатошаровими трубками з проміжними шарами BN і чисто карбідами. Нанотрубки з нітриду бору мають привабливі транспортні властивості для наноелектроніки. Вони мають також високу стійкість до окислення (аж до 1100 К), демонструють унікальні п'єзоелектричні властивості і можуть бути хорошим матеріалом для акумуляції водню.

2.6. Графен

Графен привертає велику увагу як самостійний sp^2 -наноалотроп. Графен є моношаром графіту і складається з sp -атомів вуглецю, що утворюють гексагональну двовимірну кристалічну ґратку (рис. 2.31). Графенові пластинки можуть бути отримані при механічному впливі на графіт, коли проводять послідовне «відщеплення» усе більш тонких шарів графіту, поки не буде отриманий графітовий моношар (*графен*).

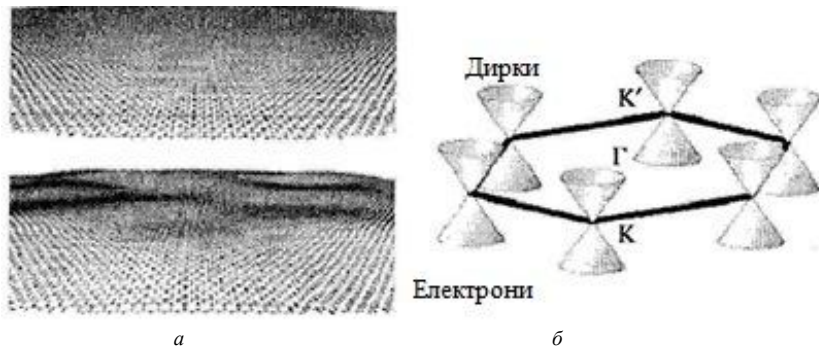


Рис. 2.31. Атомні моделі «ідеального» та «випнутого» графенів (а) і топологія електронних (π) та діркових (π^*) зон графена (б)

Графен одержують термічним розкладанням SiC. Відомо також низку хімічних способів розділення графіту на моношари – наприклад під дією сірчаної або соляної кислот. Запропоновано також спосіб одержання графена у слабколужному середовищі: звичайній дистильованій воді з добавкою розчину аміаку. Підвищення рН розчину приводить до збільшення електростатичного заряду на поверхні вуглецевих «лусочок», які починають відштовхуватися.

Інтерес до графену зростає у зв'язку з можливостями його застосування у спінтроніці, як матеріалу клапанів спінів, фільтрів спінів тощо. Вказані перспективи визначаються особливостями зон електронних (π) і діркових (π^*) станів графена, які у прифермієвській області мають конусоподібну топологію і стикаються у точці Дірака (рис. 2.31). Електронні стани графена виявляються надзвичайно чутливими до різних

впливів (зокрема, до структурних спотворень: локальному „випненню“ графенового листа, наявності структурних вакансій, крайових ефектів, домішкових центрів тощо), що дозволяє маніпулювати властивостями графена. Цю ситуацію ілюструє рис. 2.32, де наведено енергетичні зони графена в комп'ютерному експерименті його розриву – з утворенням крайових структур типу *armchair* та *zigzag*.

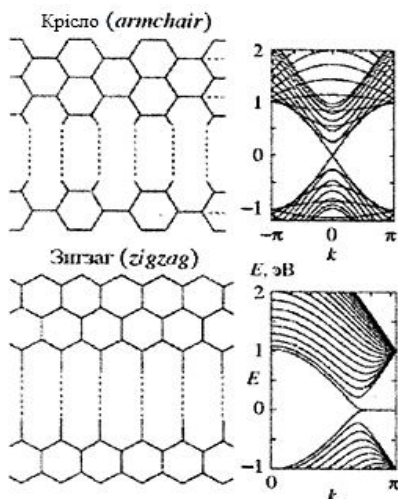


Рис. 2.32. Енергетичні зони графена при його «розриві» за типами *armchair*(а) та *zigzag* (б)

Спектр графенової стрічки містить квазіпласку прифермієвську π (p_z) зону, локалізовану на атомах, що оформлюють *zigzag*-край стрічки. Розщеплення спіну цієї зони приводить до виникнення локальних магнітних моментів на крайових атомах вуглецевої стрічки, які відповідають за її парамагнетизм. Для графенової стрічки з краями типу *armchair* така зона не утворюється. Схожа картина виникає у графені при утворенні структурних вакансій. Пара- або феромагнітний стан графена може бути досягнуто при електронному або дірковому допуванні.

2.7. Інші sp^2 -наноалотропи вуглецю

Крім фулеренів, нанотрубок і графена відомо багато інших sp^2 -наноалотропів, структура яких утворена різними вуглецевими циклами (C_n). У складі цих наноалотропів атоми вуглецю мають трикратну координацію і sp^2 електронну конфігурацію. Найбільш досліджені вуглецеві конуси, тори (рис. 2.33), а також родина так званих *шварцонів* – фулеренів від'ємної кривизни, що утворюються за рахунок вбудовування у структуру графенової сітки гептагонів C_7 , які відповідають за утворення ділянок з від'ємною кривизною. Шварцони можуть асоціюватися у впорядковані структури – кристали, які називають *шварцитами* (рис. 2.34).

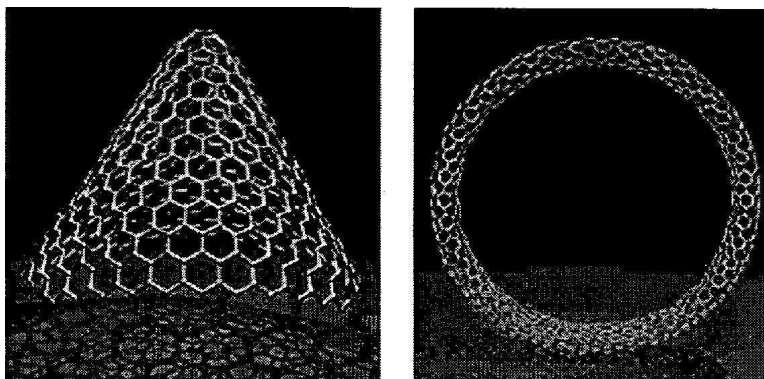


Рис. 2.33. Атомні моделі вуглецевих конуса і тора

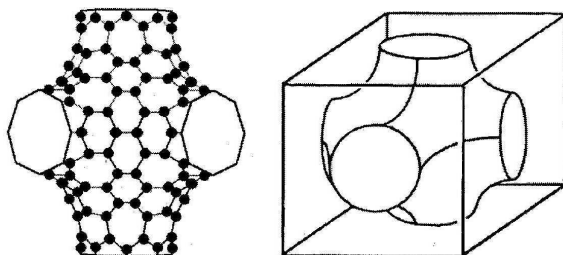


Рис. 2.34. Шварцон – фулерен від'ємної кривизни та елементарна комірка кубічного шварцита – кристала із шварцонів

Комбінуючи полігони C_n в різних варіаціях (зокрема $C_5 + C_6 + C_7$), можна побудувати велику кількість різноманітних sp^2 -наноструктур, приклади яких наведені на рис. 2.35. Переважна більшість цих sp^2 -наноструктур є теоретичними моделями, і відомості про їх синтез відсутні. Подібні sp^2 -наноалотропи набагато менш стійкі, ніж нанотрубки або фулерени.

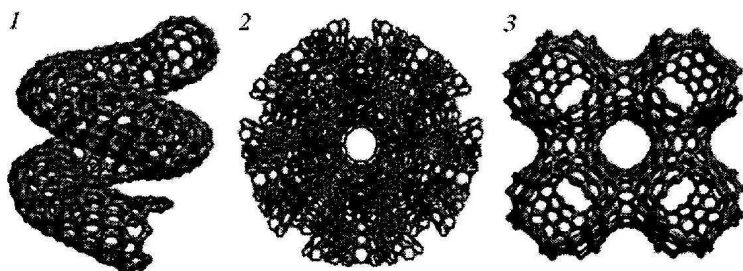


Рис. 2.35. Атомні моделі: 1 – гелікоїдального графіту (структура включає пентагони C_5 , гексагони C_6 та гептагони C_7); 2 – квазіперіодична графітоподібна структура симетрії I_h з орієнтацією за вісями п'ятого порядку; 3 – періодична структура, що утворилася за участі гексагонів C_6 та октагонів C_8

Наноалмази. До наноалмазів відносять різnorідні за атомною структурою і фізико-хімічними властивостями вуглецеві наноматеріали, які утворені (або містять у складі) атоми вуглецю, що мають характерні для алмазу $Z_{\text{e}} = 4$ і електронні конфігурації, близькі до sp^3 . До них відносяться квазінульмірні (0D) і квазіодномірні (1D) структури, які, в свою чергу, можуть бути монолітними (алмазоподібні нанокристаліти (0D АНК) і алмазоподібні нановолокна (1D АНВ)) або порожнистими (алмазоподібні нанотрубки (1D АНТ)). Морфологія цих наноструктур може бути надзвичайно різною. Наприклад, sp^3 -атоми можуть входити до складу т. зв. *наноголок*, ниток, волокон, вусів, дротів, прутків, джгутів, канатів, кабелів, конусів, рогів, ременів, мостів, квітів, коралів, дендриту і наноструктур багатьох інших морфологічних типів.

Інколи до алмазоподібних наноалотропів вуглецю відносять родину *алмазоподібних фулеритів* – квазіодномірних,

двомірних і тривимірних ($0D - 3D$) вуглецевих наноматеріалів, що утворюються при полімеризації фулеренів вершинами, ребрами або гранями. У цих системах частина sp^2 -зв'язків для атомів з оболонки фулеренів трансформується в sp^3 -зв'язки. Кількість атомів з sp^3 -типом конфігурацій у таких системах може суттєво змінюватися – від нуля (для молекулярних фулеритів, наприклад для фулеритів на основі фулерена C_{60}) до n у алмазних фулеритах C_n , наприклад для кубічного фулерита на основі фулерена C_{24} . Серед алмазоподібних фулеритів деякі володіють тетраедричною симетрією T_d , тобто ґраткою алмазу. Такі кристали відомі як *гіпералмазні фулерити*, або *гіпералмази*.

Найбільш вивчені $0D$ -наноалмази мінерального, штучного та космічного походження. Найменші алмазоподібні вуглеводневі кластери розміром ~ 1 нм були виділені з нафти, а потім були розроблені способи їх синтезу. Ці “молекули алмазу”, які отримали назву *даймондоїди*, є каркасами з декількох десятків атомів вуглецю, замкнених на кінцях атомами водню. Їх поділяють на вищі (з розмірами d до 1 – 2 нм), і нижчі даймондоїди ($d < 1$ нм).

Нижчі даймондоїди – *полімантани* – мають загальну молекулярну формулу $C_{4n+6}H_{4n+12}$, де $n = 1, 2, 3 \dots$; структури молекул початку гомологічного ряду – адамантану, діамантану, триамантану та ізомерів тетрамантану – наведені на рис. 2.36.

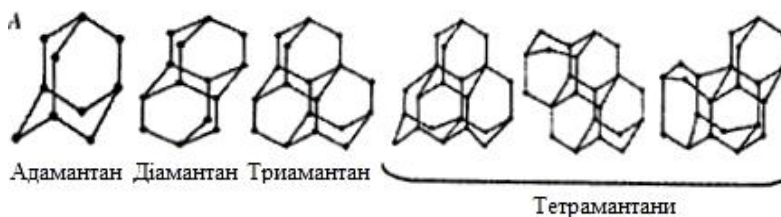


Рис. 2.36. Вуглецевий каркас молекул нижчих даймондоїдів $C_{4n+6}H_{4n+12}$

Відомий також природний алмазоподібний вуглець – кластери sp^3 -атомів з розмірами до 10 нм. Ці кластери здатні утворювати неврегульовані агрегати (з розмірами до декількох мікрон) – так званий *мінеральний аморфний алмазоподібний*

вуглець.

Значну увагу привертають унікальна структура та фізико-хімічні властивості адамантану, який може стати „будівельним блоком“ аламазоподібних наноструктур (рис. 2.37), а його каркасна „оболонка“ дозволяє інкапсулювати всередину цієї молекули різні атоми та іони.

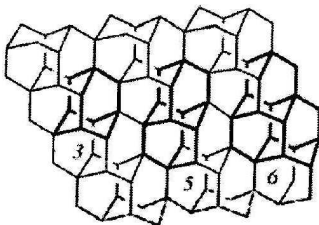


Рис. 2.37. Фрагмент алмазоподібної ґратки, зібраної з даймондоїдів

Вищі полімантани утворюють велику кількість ізомерів зі складною молекулярною структурою. Наприклад, пентамантан $C_{26}H_{32}$, декамантан $C_{35}H_{36}$ та інші мають форму стовбчиків, дисків, пірамід, гелікоїдів тощо (рис. 2.38).

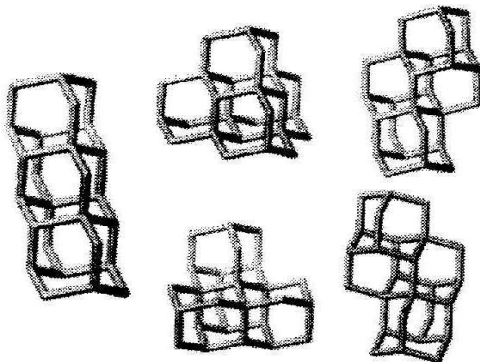


Рис.2.38. Деякі ізомери пентамантану $C_{26}H_{32}$
(вуглецевий каркас молекул)

Деякі властивості даймондоїдів (атомна будова, електронні спектри, коливальні, емісійні характеристики тощо) досліджені досить повно. Так, встановлено, що зі збільшенням розмірів молекул їх енергії зв'язку (за абсолютною величиною), а також заборонена щілина (інтервал між верхньою зайнятою та нижньою вільною МО) зменшуються. Даймондоїди можуть бути

асоційовані у кристали орторомбічної, триклинної або моноклинної сингонії. Синтезувати їх штучно поки не вдалося, а механізми їх утворення незрозумілі.

Група штучних 0D-наноалмазів виявлена у продуктах детонації вибухових речовин в замкнутому об'ємі. Ці матеріали відомі як *ультрадисперсні детонаційні алмази* (УДА). Інтерес до УДА визначається як їх властивостями (алмазоподібна структура, нанорозміри), так і промислово розвиненим способом синтезу, привабливим для утилізації вибухівки.

Застосування штучних наноалмазів у багатьох галузях промисловості, енергетики, електроніки, біофармацевтики швидко розвивається. Зокрема, запропоновано використовувати наноалмази як антифрикційні або абразивні матеріали, прекурсори для росту діамантових плівок, для одержання полікристалічних алмазів, зміцнюючих покриттів, добавок до мастил без вживання стабілізаторів, для використання у різних біологічних і медичних цілях.

Метеоритні 0D-наноалмази (МНА) як об'єкти космохімії – привертають увагу перш за все як частинки міжзоряного пилу, що дозволяють вивчати особливості ядерних та фізико-хімічних процесів за межами Сонячної системи. Важливою особливістю МНА є присутність в їх складі атомів інертних газів з аномальним ізотопним складом.

Іншу велику групу наноалмазних систем складають протяжні *монолітні алмазоподібні нановолокна* (АНВ). Ці матеріали синтезують у процесі осадження з газової фази (CVD) на зародках (наноалмазах) у присутності каталізаторів за допомогою різних режимів обробки у плазмі полікристалічних алмазних плівок, з графітоподібних нанотрубок. Залежно від методу та режиму синтезу можуть бути отримані як одиничні АНВ, так і їх впорядковані ансамблі. Нановолокна можуть мати різну морфологію, а їх діаметри – коливатися від десятків нанометрів до декількох десятків мікрон. АНВ привертають увагу перш за все як альтернативні (по відношенню до нанотрубок) протяжні вуглецеві наноматеріали з унікальними механічними та тепловими властивостями.

Разом із 0D- (нанокристаліти) і 1D- (нановолокна) наноалмазами відомі також групи вуглецевих наноматеріалів, що містять атоми вуглецю з $Z = 4$ та з sp^3 -конфігураціями. Це алмазоподібні нанотрубки – порожнисті структури призматичної морфології, стінки яких утворені sp^3 -атомами, та родина вуглець-вуглецевих композитів, що включають як компоненти наноалмази.

Наноалотропи вуглецю зі змішаними електронними конфігураціями. Відомі наноалотропні форми, що містять атоми вуглецю з різними координаційними числами та різними електронними конфігураціями: $sp + sp^2$, $sp + sp^3$, $sp^2 + sp^3$ та $sp + sp^2 + sp^3$. Розглянемо групу $sp + sp^2$ -алотропів – на прикладі *графінів*, які входять до родини неграфітових шаруватих алотропів вуглецю. Графіни (і родинні їм графдиени – плоскі поліциклічні модифікації вуглецю) можна розглядати як “гібридні” полімерні системи, що поєднують структурні елементи графіту та одномірного вуглецю – карбіну (рис. 2.39).

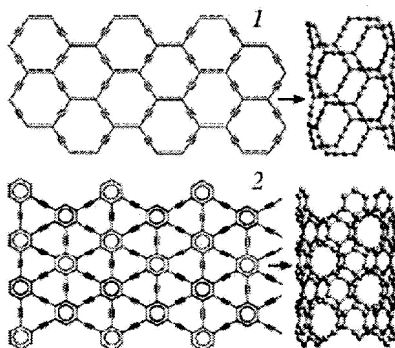


Рис. 2.39. Структури α - (1), γ -графінів (2) і нанотрубок на їх основі

Зокрема, у сітці α -графіну атоми вуглецю у сусідніх кутах кожного гексагона зв'язані через додатковий димер C_2 , і загальну кількість атомів у кожному гексагоні $18\{C_6 + 6C_2\}$. У сітках β -, γ -графінів (графдиєнів) гексагони C_6 залишаються, але їх вершини з'єднані через димери C_2 (або кратні їм лінійні ланцюги nC_2). У цих структурах характерні для графенової сітки зв'язки $\dots=C=C=C=\dots$ частково заміщені на поліінові зв'язки типу $\dots-C\equiv C-\dots$, координаційні числа атомів складають 2 або 3,

а їх електронні конфігурації – sp або sp^2 , відповідно.

Передбачають, що графіні будуть термічно стабільними, а їх механічні властивості – близькими до механічних властивостей графіту. Встановлено, що β -графін є напівпровідником з величиною ширини забороненої зони ΔE_g близько 1,2 еВ.

Напівпровідниками є квазіодномірні системи – плоскі стрічки, вирізані з графенової сітки. Ці молекулярні ланцюги привернули увагу при пошуку нової групи матеріалів: π -зв'язаних полімерів і олігомерів з нелінійними оптичними властивостями. З ростом кількості структурних одиниць (до 10, вздовж лінійної осі), які послідовно приєднуються (три бензолові кільця, з'єднані поліїновими ланками $-C\equiv C-$), ширина забороненої зони даного олігомера монотонно спадає.

Моделювання структурних та енергетичних властивостей графінів і графдієнів *ab initio* методом ЛКАО свідчить, що зі зростанням довжини карбінових ланок, які з'єднують гексагони, стійкість ізольованих графінових сіток зменшується, тоді як величина ΔE_g залишається стабільною ($\sim(0,5 - 0,6)$ еВ).

Подібно до графенової сітки, моноатомні шари α -, β - і γ -графінів можуть бути використані як „прекурсори“ графінових нанотрубок (g -НТ) і фулеренів. При цьому графіноподібні нанотрубки та фулереноподібні матеріали можна, очевидно, розглядати як метастабільні модифікації графітоподібних наноструктур. Найбільший інтерес до цих об'єктів може привабити значно більша різноманітність їх структурних та електронних властивостей порівняно з графітоподібними аналогами. Крім того, ці наноструктури мають меншу густину, а також пористі стінки (оболонки). Останнє робить їх привабливими матрицями для різних інтеркаляційних процесів.

Наскільки незвичайні структура та властивості вуглецевих наноструктур, настільки ж різноманітні та широкі можливості їх використання у різних сферах.

Зокрема, нові високоміцні конструкційні матеріали на основі нанотрубок як основного несучого компоненту або наповнювача (яким можуть бути і фулерени, і нановолокна, і

нанотрубки) у композиційних матеріалах, приваблюють наступними можливостями:

- Ультратверді покриття (на рівні твердості алмазу) для інструменту, зносостійких матеріалів.
- Змашувальні склади та присадки до мастил для роботи в екстремальних умовах, що підвищують службові характеристики пар тертя.
- Контейнери водневого палива, елементи хімічних джерел струму, зокрема, літєвих батарей.
- Наносенсиори для реєстрації різних фізичних та хімічних дій.
- Контрастуюча речовина для магнітно-резонансної томографії на основі парамагнітних атомів, поміщених у фулереновий каркас. Вони менш токсичні, ніж хелатні комплекси та дозволяють отримувати чіткіше зображення.
- Зонди для скануючої мікроскопії, атомних маніпуляторів, наномеханічних накопичувачів інформації.
- Нанопровідники, нанорезистори, нанотранзистори, нанооптичні елементи для нанооптоелектроніки нового покоління.
- Захисні екрани від електромагнітного випромінювання, високих температур, технологій "стелс" (невидимі для радарів поверхні) тощо.
- Наноконтейнери для ліків, діагностичних засобів.
- Вістря для створення великогабаритних пласкопанельних дисплеїв високої чіткості та яскравості.
- Надміцні канати для запуску і утримання супутників на геостаціонарній орбіті.

Масовому застосуванню вуглецевих наноматеріалів поки перешкоджають відсутність зручних високопродуктивних технологій їх отримання та очищення. Проте у ряді областей це не є вирішальним чинником. Так, для наноелектроніки, фотонних приладів, сенсорів і т.п. не потрібна значна кількість матеріалу. Великі можливості застосування нових продуктів і технологій у промисловості, національній безпеці, медицині тощо.

3. НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Композиційні матеріали містять дві або більше різних фаз, сполучених у процесі зростання, просочення, змішування, компактування дрібнодисперсних фракцій тощо. Провести чітку межу між нанокompозитами та багатофазними об'ємними нанострукторними матеріалами досить важко. Їх отримують схожими методами, в них велику роль відіграють структура міжфазних меж, сила зчеплення між окремими морфологічними одиницями, ступінь термодинамічної стійкості тощо.

Іноді до композитів відносять дисперсно-зміцнені сплави (ДС). Зміцнення у них досягається шляхом штучного старіння матеріалу, що заздалегідь гомогенізують гартуванням з області твердого розчину. У результаті розпаду пересиченого розчину виділяються дисперсні частинки, блокуючі процеси утворення та переміщення дислокацій. Класичні приклади ДС – дуралюміни та жароміцні хромоникельові сплави з добавками Мо, W, В. У деякій мірі процес виділення зміцнюючої фази при термообробці ДС нагадує утворення нанокристалів при керованій кристалізації з аморфної фази.

Матриця, у якій розміщено наповнювач, може бути рідкою або твердою. Наноструктурні рідини (колоїди, гелі, суспензії, полімерні композиції) використовують як змащувально-охолоджуюче середовище, герметики, середовище з керованими зовнішніми полями та фізичними властивостями (наприклад, що змінюють в'язкість під дією магнітного поля в гідромуфтах; коефіцієнти заломлення, повороту площини поляризації під дією електричних і магнітних полів у рідкокристалічних індикаторах та дисплеях). Надзвичайно важливою рідиною є вода, у якій в різних температурних інтервалах можуть утворюватись різні асоціати нанометрових розмірів. Це впливає на їх властивості та функціонування біооб'єктів і живих організмів.

Відповідно до природи основи розрізняють металеві, керамічні, полімерні та біокompозити. Деякі об'єкти можуть бути віднесені як до одного, так і до іншого класу. Наприклад,

металеві композити можна отримувати за "керамічною" технологією, тобто шляхом пресування порошкової суміші та подальшого спікання. Класифікація нанокompозиційних матеріалів (НКМ) за морфологічними ознаками приведена на рис. 3.1. Її можна вважати окремим випадком глейтерівської схеми.

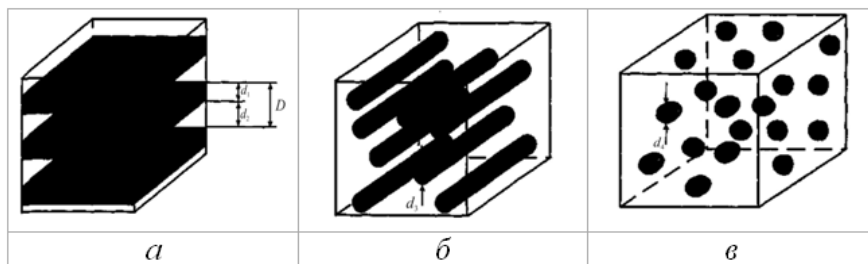


Рис. 3.1. Основні типи композиційних матеріалів, які містять нанорозмірні компоненти: *a* – наношаруваті; *б* – нановолокнисті; *в* – з сферійними включеннями; D – періодичність чергування шарів; d_1, d_2 – характерні розміри окремих морфологічних одиниць

Для віднесення композиту до наноматеріалів необхідно, щоб хоча би одна фаза у певному напрямку мала нанометрові розміри (зазвичай < 100 нм). Нанорозмірна фаза може розташовуватися всередині крупніших зерен матриці або по їх межах. У граничному випадку всі компоненти композиту можуть мати нанометрові розміри. Поряд з розмірами та характеристиками частинок кожної фази істотну роль у формуванні всього комплексу властивостей відіграють сили зчеплення між ними. Тому у технології має бути приділена увага як методам приготування окремих компонентів, так і їх змішуванню та консолідації.

З технологічних позицій металеві та керамічні композити дуже схожі. Способи їх виробництва подібні або навіть співпадають з методами формування об'ємних НМ. Помел і механічне сплавлення добре підходять для тонкого подрібнення, перемішування, а часто і проведення механохімічного синтезу. Високопродуктивними методами золь-гель-технології можна отримувати нанокompозити різного складу з високою

однорідністю і малим розкидом розмірів частинок. Наноконпоненти можуть бути введені у гель, що розпилюється, як до висушування, так і після нього.

Великого поширення набули методи просочення та екструзії суміші елементів. Ці способи дозволяють упорядкувати та зорієнтувати відповідні структурні фрагменти уздовж одного напрямку (армовані НКМ). Таке макровпорядкування дає можливість добитися необхідної анізотропії властивостей та високої міцності матеріалу у напрямі дії максимальних напружень в конструкціях. Волокнисті НКМ з армуючими елементами з ниткоподібних кристалів (вусів або віскерів), вуглецевих, борвмісних, скляних, кремнеземних та карбідокремнієвих волокон набули значного поширення у аерокосмічній галузі, транспортному машинобудуванні та інших областях. Вони застосовуються як конструкційні, теплоізолюючі, фрикційні матеріали.

Одне з найважливіших завдань при створенні конструкційних композитів – забезпечення передачі навантаження з матриці на зміцнюючі елементи. Для поліпшення зчеплення вуглецевих волокон з матрицею у композиті часто застосовують покриття нанотрубок додатковою оболонкою кремнію завтовшки у декілька десятків атомних шарів. Характерно, що чим міцніше волокно, тим більш довгим воно має бути для забезпечення надійного зчеплення з матрицею.

Наноккомпозити та нанокераміки на основі оксидів, карбідів, боридів та інших неорганічних сполук привертають увагу внаслідок можливостей комбінувати та сполучати різні компоненти і отримувати матеріали з унікальними характеристиками. Вже створені десятки композицій на основі ZrO_2 , TiO_2 , $BaTiO_3$, SiC , Mn_3O_4 , CeO_2 , MGO , $PbTiO_3$, ітрій-алюмінієвих гранатів, перовськіту, гідрооксипатиту, TiB_2 , TiC та інших речовин. Як основу НКМ найчастіше використовують перші чотири сполуки з дисперсністю 5...100 нм. Зокрема, зменшення розміру зерен з 300 до 80 нм у кераміці на основі ZrO_2 дозволяє збільшити швидкість надпластичної деформації

на 1,5 порядку. У цирконієвих кераміках, легованих ітрієм, добиваються високих значень K_{1c} (до 17 МПа) при розмірах зерна близько 100 нм.

Для аерокосмічних та інших галузей, що потребують легких високоміцних матеріалів, велику перспективу мають полімерні *нанокомпозити*. Зокрема, оптимально зформовані композити на основі ВНТ можуть забезпечити міцність близько 50 ГПа, жорсткість ~ 1000 ГПа і деформацію до руйнування до десятків відсотків.

Крім рекордної питомої міцності полімерні нанокомпозити можуть мати низку інших корисних особливостей:

- високий ступінь самовпорядкування частинок наповнювача при його низькій об'ємній частці;
- велику щільність частинок;
- низьку перколяційну межу;
- велику питому площу меж;
- малу відстань між частинками наповнювача (10...50 нм);
- порівнянні з розмірами самих частинок наповнювача, відстані між ними і радіуси релаксацій у полімерному ланцюзі.

Ці особливості дозволяють створювати унікальні функціональні НКМ, що не мають аналогів серед інших класів матеріалів.

3.1. Нановіскери

Направлене зростання ниткоподібних кристалів, або віскерів (від англійського слова *whiskers* – вуса) на поверхнях, активованих краплинами каталізатора, було відкрито Вагнером і Еллісом в експериментах по газофазному осадженню кремнію з пари SiCl_4 і H_2 на поверхні $\text{Si}(111)$, активованій золотом. Ключовий ефект активації поверхні полягає в тому, що зростання на поверхні під краплиною відбувається значно швидше, ніж на неактивованій частині поверхні.

Для пояснення механізму формування ниткоподібних кристалів на активованих поверхнях був запропонований механізм зростання «пар – рідина – кристал», суть якого полягає у наступному. Припустимо, що в системі створені такі умови, за

яких епітаксіальне зростання на неактивованій поверхні достатньо повільне, і адсорбція речовини з газоподібного середовища відбувається, переважно, на поверхні краплини розчину. У випадку газозфазної епітаксії такі умови зростання зазвичай забезпечуються низькою температурою поверхні, при якій швидкість хімічної реакції у поверхні підкладки невелика. Крім того, віскери зазвичай вирощують на тій поверхні, для якої звичайне епітаксіальне зростання кристала відбувається найповільніше, наприклад, на поверхні Si(111) у разі кремнію. Адсорбція речовини на поверхні краплини призводить до того, що розчин стає перенасиченим і кристалізується на поверхні підкладки під краплиною. В результаті під краплиною росте кристалічний стовпчик з розміром в площині зростання (латеральним), приблизно рівним діаметру краплини, а сама краплина рухається вгору зі швидкістю, рівній швидкості росту віскера. При невисоких перенасиченнях газоподібного середовища зародкоутворення на бічних гранях віскера дуже мале, тому розширення віскера в латеральному напрямі не відбувається. Зростання віскерів за механізмом «пар-рідина-кристал» схематично зображено на рис. 3.2.

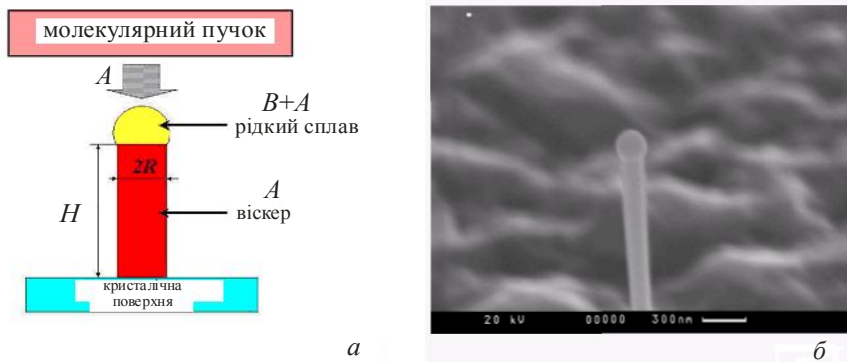


Рис. 3.2. Схема формування віскера з матеріалу А з діаметром $D=2R$ і висотою H за механізмом «пар-рідина-кристал» (а); GaAs нановіскер, вирощений методом молекулярно-променевої епітаксії на поверхні GaAs (111), активованою Au (б)

Напівпровідникові нановіскери є одновимірними квантоворозмірними об'єктами, які мають унікальні транспортні і оптичні властивості. Це робить їх вельми перспективними елементами для створення нового покоління польових транзисторів з товщиною провідного каналу всього декілька нанометрів і світловипромінюючих приладів з наднизьким споживанням енергії.

Структурні параметри нановіскерів, що мають малий латеральний розмір, та характеризуються великим відношенням висоти до діаметру (10–100), високою поверхневою щільністю (до 10^{10} см^{-2}) дозволяють використовувати їх як багатоострійні катоди, зонди для атомно-силових мікроскопів, для хімічного аналізу газів і рідин, в біосенсорах, що детектують віруси тощо. Морфологія ансамблю нановіскерів залежить від початкової ефективної товщини осадження H . Приклади ансамблів GaAs нановіскерів, вирощених на поверхні GaAs(111), активованій золотом, наведені на рис. 3.3 і рис. 3.4.

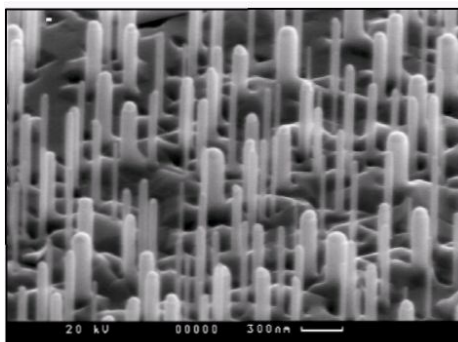


Рис. 3.3. Електронно-мікроскопічне зображення GaAs нановіскерів на поверхні GaAs(111). Зростання проводилося методом молекулярно-променевої епітаксії при $d_{\text{Au}} = 2 \text{ нм}$, $T = 820 \text{ К}$, $V = 0,5 \text{ МШ/с}$, $H = 1500 \text{ нм}$

Унікальна морфологія нановіскерів, які є вертикальними одновимірними нанокристалом, а тому мають високу міцність, досконалу кристалографічну структуру, міцний зв'язок з підкладкою, що визначає їх використання в різних галузях. До цих властивостей відносять: одновимірний транспорт носіїв,

ефекти одновимірного розмірного квантування, велике відношення об'єму до площі поверхні (що є важливим при використанні як сорбентів та каталізаторів), унікальна чутливість провідності до управління полем (у транзисторах) або до модифікації поверхні кристала (у біо- і хемосенсорах).

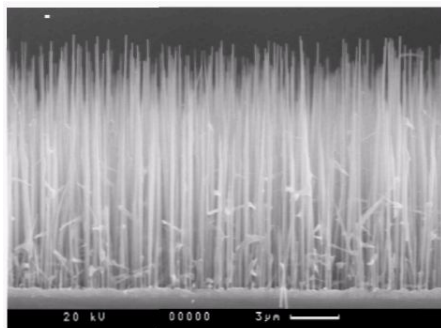


Рис. 3.4. Електронномікроскопічне зображення GaAs нановіскерів на поверхні GaAs(111). Зростання проводилося методом молекулярно-променевої епітаксії при $d_{\text{Au}} = 0,6$ нм, $T = 860$ К, $V = 1$ МШ/с та $H = 1500$ нм

Процес зростання віскерів на активованих поверхнях (рис. 3.5) зазвичай складається з трьох етапів. На першому етапі на підготовлену поверхню напівпровідникового матеріалу (наприклад, Si(111) або GaAs(111)) наносять шар речовини – каталізатора зростання (наприклад, Au). Цей шар може створюватися різними способами: або у ростовій камері епітаксимальної установки, або в окремій камері. Можливо також застосування різних варіантів нанолітографії, що дозволяє створювати краплини однакового розміру та використовувати їх у якості підкладки. На другому етапі поверхня розігрівається до температури вище за евтектичну температуру плавлення розчину матеріалу підкладки з каталізатором (Au-Si або Au-Ga). Таким чином, на поверхні створюється ансамбль рідких краплин розчину, що знаходяться у термодинамічній рівновазі з підкладкою. На третьому етапі при фіксованій температурі поверхні T проводиться осадження напівпровідникового матеріалу (Si або GaAs) з певною швидкістю осадження V

протягом часу t . Загальна кількість осадженого матеріалу $H = Vt$.

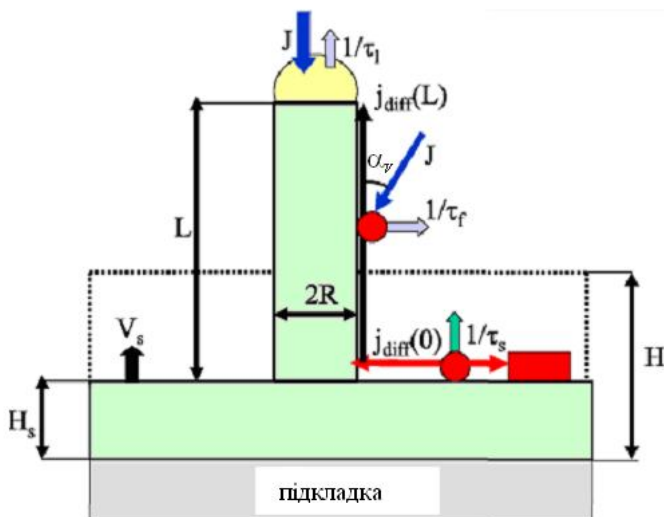


Рис. 3.5. Модель зростання ниткоподібних нанокристалів (ННК) і основні параметри процесу зростання: H – ефективна товщина матеріалу, що осаджується, H_s – середня товщина епітаксiального шару на поверхні підкладки, L – довжина віскера, R – радіус віскера, α_v – ефективний кут падіння потоку (близький до нуля при молекулярно-променевій епітаксії і до 90° при зростанні з пари), J – інтенсивність потоку, τ_l – характерний час десорбції з краплини, τ_f – час життя адатому (адсорбованого атому) на бічній грані, τ_s – ефективний час життя адатому на поверхні з урахуванням нуклеації шарів, $j_{diff}(0)$ – дифузійний потік адатомів на бічну грань віскера, $j_{diff}(L)$ – дифузійний потік з бічної грані в краплину

Попадання частинок матеріалу (Si, Ga), що осаджується, в краплину може здійснюватися двома шляхами (рис. 3.5), незалежно від умов осадження (газофазне або вакуумне осадження). По-перше, частинки потрапляють у краплину безпосередньо з газоподібного середовища – пари або молекулярного пучка. По-друге, існує дифузійний потік частинок, що приходять в краплину з бічної поверхні віскера. Цей потік, у свою чергу, складається з частинок, адсорбованих безпосередньо на бічних стінках, і з частинок, що приходять на бічні стінки в результаті дифузійного руху по поверхні

підкладки. Перший шлях більш характерний для газофазної епітаксії, коли пар заповнює весь простір між віскерами, друге, – для молекулярно-пучкової епітаксії, коли пучок приблизно перпендикулярний поверхні і паралельний вертикально віскеру, що зростає. Попадання матеріалу в краплину робить розчин перенасиченим, і він починає кристалізуватися на поверхні розділу «рідина-кристал» під краплиною. Цей процес для більшості речовин має характер поширюваного зростання. Рушійною силою процесу зростання за механізмом «пар-рідина-кристал» є перенасичення газової фази.

В процесі зростання створюється певне перенасичення рідкого розчину в краплини $\zeta = C/C_{eq}(T) - 1$, де C – поточна концентрація розчину, а $C_{eq}(T)$ – його рівноважна концентрація при температурі зростання T .

Перенасичення ζ регулюється балансом між надходженням частинок в краплину, їх десорбцією і переходом у кристалічну фазу. Якщо вважати C постійною і заборонити дифузію та десорбцію каталізатора з краплини, то розмір краплини буде постійним у процесі зростання. Якщо на бічних стінках віскера відсутня нуклеація, то під краплиною буде рости стовпчик кристала постійного радіусу R з деякою швидкістю росту $V_L = dL_0/dt$.

Внаслідок залежності дифузійного потоку від R , ефекту Гіббса-Томсона (рівноважний тиск пари над криволінійною поверхнею зародка повинен бути вищим, острівці малих розмірів через більш викривлену поверхню зменшуються та зникають, а великі острівці зростають) і залежність швидкості росту V_L буде функцією R . Звідси витікає, що для створення однорідних по висоті ансамблів віскерів необхідно використовувати максимально однорідні по розмірах ансамблі краплини; чим більше розкид по розмірах краплин, тим більш (за інших рівних умов) неоднорідними по висоті будуть віскери. Для визначення швидкості росту віскера необхідний детальний розгляд двовимірної нуклеації і зростання шарів з пересиченого розчину, балансу речовини в краплині, дифузійного потоку з бічних стінок тощо. Необхідно враховувати ту обставину, що

швидкість росту залежить від способу осадження матеріалу (газофазне або вакуумне осадження), температури поверхні, швидкості осадження матеріалу і співвідношення потоків.

При розгляді зростання віскерів необхідно враховувати процеси, що відбуваються на поверхні підкладки. Якщо поверхня підкладки в результаті двовимірної нуклеації росте вгору із швидкістю зростання $V_s = dH_s/dt$, то дійсна швидкість росту віскера дорівнює $V = V_l - V_s$, а довжина віскера, що спостерігається в експерименті та виміряна від поверхні епітаксialного шару на підкладці, дорівнює $L = L_0 - H_s$ (рис. 3.5). Будь-який атом, що знаходиться на поверхні, має ненульову ймовірність (1) бути захопленим сходиною, утвореною межею острівця, що росте; (2) десорбуватися і (3) перейти на бічну поверхню віскера. Останній процес особливо важливий, оскільки він збільшує дифузійний потік в краплину і, відповідно, збільшує результуючу швидкість росту віскера. Дифузійний потік з поверхні підкладки через бічні стінки на вершину віскера залежить від співвідношення між дифузійною довжиною адатома за 1 с на бічній стінці λ_f і довжиною віскера L : при $\lambda_f/L \gg 1$ всі частинки приходять на вершину віскера, а при $\lambda_f/L \ll 1$ – десорбують, і частка адатомів у загальному дифузійному потоці стає неістотною.

Таким чином, в загальному випадку кількість напівпровідникового матеріалу в краплині не є постійною, а отже, – не є постійним і радіус віскера. Кількість адатомів, що приходять на бічні стінки з поверхні, залежить від багатьох чинників: швидкості нуклеації і зростання острівців, дифузійної довжини адатома на поверхні, кількості віскерів, їх поперечного розміру.

Якщо розглядати процес росту на етапі 3, враховуючи розподіл краплин за розмірами заданих початковою умовою, то можна відзначити наступні основні параметри процесу, що впливають на механізми зростання і геометрію нановіскера:

- Характеристики підкладки: кристалографічна орієнтація, сингулярна або вицинальна грань.
- Початковий розподіл краплин за розмірами $f(R)$ (R –

радіус краплини) і їх формами. Ці характеристики визначаються способом утворення шару речовини-каталізатора і процедурою його розігрівання. Наприклад, якщо спочатку осідає твердий шар Au середньої товщини d , то розподіл за розмірами краплин залежить від d , температури відпалу T_0 і часу витримки при температурі T_0 . Параметрами розподілу краплин за розмірами є середній розмір краплин $\langle R \rangle$, ширина розподілу ΔR і поверхнева щільність N .

- Радіус краплини, під якою росте даний віскер.
- Температура поверхні, що зростає.
- Швидкість осадження матеріалу на поверхню краплини.
- Загальна кількість матеріалу, осадженого на поверхню.

Модель дифузійного зростання нановіскерів. В рамках моделі дифузійного зростання, що стимулює рух адатомів з поверхні і бічних стінок на вершину віскера можна вважати, що будь-який адатом, що досяг вершини, розчиняється в краплині і потім або десорбується, або вбудовується в грань, що росте. Кінетичне рівняння балансу на вершині віскера, що дозволяє визначити швидкість вертикального росту, має вигляд:

$$\frac{\pi R^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \left(\frac{V - V_s}{\Omega_s} - \frac{2C_p r_1}{\tau_1} \right) \pi R^2 + j_{dif}(L), \quad (3.1)$$

де R – радіус віскера, V – швидкість надходження матеріалу на поверхню краплини з газоподібної фази, V_s – швидкість вертикального росту неактивованої поверхні, C_p – об'ємна концентрація розчину в краплині, r_1 – міжмолекулярна відстань в рідині, τ_1 – час життя атома в краплині, Ω_s – об'єм атома в твердій фазі, $j_{dif}(L)$ – сумарний дифузійний потік на вершину віскера.

Перший доданок у правій частині (3.1) враховує адсорбцію на поверхні краплини, другий – зростання неактивованої поверхні, третій – десорбцію з краплини і четвертий – дифузію атомів з бічної поверхні (рис. 3.5). У разі молекулярно-променевої епітаксії потік на краплину V дорівнює потоку на поверхню і у разі газофазної епітаксії $V = 2\sigma\chi_{vl}J$, де χ_{vl} –

коефіцієнт адсорбції з урахуванням ефективності хімічної реакції на поверхні краплини, J – потік, що визначається температурою і тиском паро-газової суміші. Дифузійний потік $j_{dif}(L)$ розраховують за формулою:

$$j_{dif}(L) = -D_f n_{eg}^f 2\pi R \frac{d\eta}{dz} \Big|_{z=L}. \quad (3.2)$$

де D_f – коефіцієнт дифузії атомів на бічній поверхні, n_{eg}^f – їх рівноважна поверхнева концентрація, $\eta = n^f / n_{eg}^f - 1$ – перенасичення адатомів на бічній поверхні.

Перенасичення в стаціонарному режимі розраховується за рівнянням:

$$\lambda_f^2 \frac{d^2 \eta}{dz^2} - \eta = -\eta_0, \quad (3.3)$$

де $\lambda_f = (D_f \tau_f)^{1/2}$ – дифузійна довжина атома на бічній поверхні, D_f – коефіцієнт дифузії, τ_f – середній час життя, $\eta_0 = (V/h) \tau_f \sin \alpha_V / \theta_f - 1$, V/h – швидкість осадження матеріалу в МШ/с, $\theta_f = \sigma n_{eg}^f$ – рівноважна заповненість бічної поверхні атомами, h – висота МШ, α_V – кут падіння потоку, σ – площа поверхні, яку займають атоми. Рівняння (3.3) враховує (а) адсорбцію з вірогідністю $V \sin \alpha_V$, (б) десорбцію з вірогідністю $1/\tau_f$ і (в) дифузію по бічній поверхні. Вважаємо, що нуклеація на бічній поверхні відсутня. Граничні умови до рівняння (3.3) зазвичай записують у вигляді:

$$-D_f n_{eg}^f 2\pi R \frac{d\eta}{dz} \Big|_{z=0} = j_{dif}(0); \quad \eta(z=L) = -1. \quad (3.4)$$

Гранична умова при $z = 0$ являє собою рівняння неперервності: потік атомів з поверхні епітаксiально шару, що росте, до основи віскера рівний потоку на його бічну поверхню. Друга гранична умова при $z = L$ вказує на рівність нулю концентрації адатомів на межі з краплиною. Для оцінки потоку до основи припустимо, що j_0 пропорційний периметру віскера, тоді:

$$j_{dif}(0) = \frac{R}{\langle R \rangle N_w} J_\Sigma,$$

де $\langle R \rangle$ – середній радіус краплин, N_w – їх поверхнева щільність і J_Σ – повний потік на віскери з одиниці площі поверхні. З іншого боку, при малій десорбції з поверхні різниця у швидкості осадження матеріалу V і швидкості росту поверхні V_s обумовлена, переважно, відходом атомів на віскери.

Тому можна вважати, що $J_\Sigma = (V - V_s) / \Omega_s$. Звідси знаходимо потік атомів до основи:

$$j_{diff}(0) = \frac{V}{\Omega_s} \frac{\varepsilon_p R}{\langle R \rangle N_w}, \quad (3.5)$$

де $\varepsilon_p = (V - V_s) / V \cong (H - H_s) / H$ є відносна різниця швидкостей осадження і зростання неактивованої поверхні.

Використовуємо (3.5) при розв'язуванні рівняння (3.3) для перенасичення з граничними умовами (3.4) та обчислюємо дифузійний потік за формулою (3.2). Підставляючи результат в (3.1), отримуємо наступний вираз для швидкості росту віскера:

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon_p - \gamma + \frac{R_1 + R_2 \operatorname{sh}(L/\lambda_f)}{R \operatorname{ch}(L/\lambda_f)}, \quad (3.6)$$

де $H = Vt$ є ефективна товщина матеріалу, що осаджується за час t . Частка десорбції:

$$\gamma = \frac{2C_p \Omega_s r_1}{V \tau_1} \cong \frac{2x_{eg}(\zeta + 1)}{(V/h) \tau_1}, \quad (3.7)$$

де x_{eg} – рівноважна частка концентрації розчину при зростанні.

Вираз (3.6) для швидкості росту віскера містить незалежний від R доданок і доданок, обернено пропорційний R , який залежить також від відношення довжини віскера L до дифузійної довжини λ_f . Перший доданок в (3.6) враховує адсорбцію і зменшення довжини ННК, викликані десорбцією з поверхні краплини (γ) і зростанням підкладки (ε). При $\varepsilon_p - \gamma < 1$

адсорбційно-стимульоване зростання, яке спостерігається для достатньо товстих віскерів призводить до того, що довжина віскерів L завжди менше ефективної товщини осадження H . Дифузія атомів, які адсорбовані на поверхні підкладки (R_1) і на бічній поверхні (R_2), на вершину віскера може бути врахована як:

$$R_1 = \frac{\varepsilon_p}{\pi < R > N_w}; \quad R_2 = 2\lambda_f \sin \alpha_v. \quad (3.8)$$

Таким чином, при дифузійному зростанні тонкі віскери завжди ростуть швидше товстих. При $\sin \alpha_v = 1$ значення $R_2 \approx 2\lambda_f$ зазвичай набагато більше R_1 , при цьому (3.6) переходить в рівняння зростання віскерів при газофазній епітаксії. Як при МПЕ, так і при газофазній епітаксії дифузійна частка в швидкості росту віскерів, зазвичай, набагато більша адсорбційного потоку, тому довжина тонких віскерів у багато разів перевищує товщину осадження.

Розрізняють наступні режими зростання віскерів за дифузійним механізмом:

1. Лінійний закон зростання при молекулярно-пучковій епітаксії, який спостерігається при $L/\lambda_f \ll 1$ (короткі віскери) і $R_2 H / R \lambda_f \ll 1$ (малі R_2)

$$L \cong \frac{R_1}{R} H. \quad (3.9)$$

В цьому випадку довжина ННК пропорційна товщині осадження і обернено пропорційна радіусу ННК з коефіцієнтом пропорційності R_1 (рис. 3.6).

2. Лінійний закон зростання при газофазній епітаксії, який спостерігається при $L/\lambda_f \gg 1$ (довгі віскери) і $R_2 H / R \lambda_f \gg 1$ (великі R_2):

$$L \cong \frac{R_2}{R} H + \text{const.} \quad (3.10)$$

В цьому випадку лінійна по H складова довжини ННК обернено пропорційна його радіусу з коефіцієнтом

пропорційності R_2 , при $\alpha_V = 90^\circ$ $R_2 \approx 2\lambda_f$.

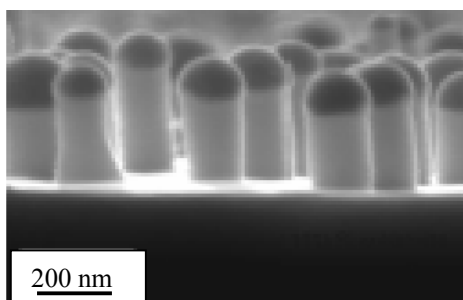


Рис. 3.6. Зображення Si нановіскерів вирощених способом молекулярно-пучкової епітаксії на поверхні Si(111)-Au при $T = 800$ К і $V = 0.05$ нм/с після 120 хв осадження Si

На рис. 3.7 наведені зображення SiGe нановіскерів, вирощених методом плазмо-індуційованої газофазної епітаксії на поверхні Si(111), активованою Au.

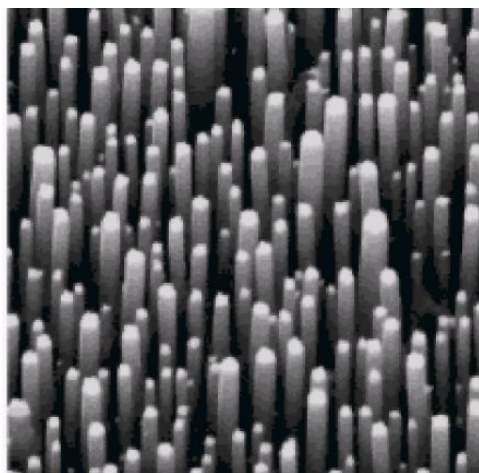


Рис. 3.7. Зображення SiGe нановіскерів на поверхні Si(111)-Au

3. Експоненціальний закон зростання при газофазній епітаксії, який має місце на початковому етапі зростання для коротких віскерів ($L/\lambda_f < 1$) і $R_2H/R\lambda_f \gg 1$ (великі R_2)

$$L \cong \lambda_f \frac{R_1}{R_2} \exp \left(\frac{R_2 H}{R \lambda_f} \right). \quad (3.11)$$

Наведені результати дозволяють розраховувати та інтерпретувати експериментальні залежності довжини нановіскерів від радіуса краплини, товщини осадження та умов вирощування, а також отримувати інформацію про параметри дифузійного зростання. Зокрема, вимірювання залежностей $L(R, H)$ дозволяє оцінити дифузійну довжину атомів на бічній поверхні віскерів і швидкість десорбції з поверхні краплини.

Дифузійна теорія формування нановіскерів. Модель росту враховує наступні кінетичні процеси (див. рис. 3.5):

а) адсорбція на поверхні краплини з інтенсивністю $J = V/\Omega_s$ (V – швидкість осадження напівпровідникового матеріалу, Ω_s – об’єм атома в твердій фазі);

б) десорбція з поверхні краплини з імовірністю $1/\tau_f$;

в) ріст неактивованої поверхні з середньою швидкістю V_s ;

г) дифузійний потік адатомів на вершину $HNK j_{dif}(L)$.

Цей дифузійний потік складається з адатомів, адсорбованих безпосередньо на бічних стінках віскера з інтенсивністю $J \sin \alpha_f$ і з адатомів, що перемістились на бічні стінки з поверхні підкладки. Потік адатомів з поверхні підкладки до основи віскера рівний $j_{dif}(0)$. Цей потік визначається із розв’язку дифузійного рівняння для концентрації адатомів на поверхні підкладки. Імовірність десорбції з бічних стінок рівна $1/\tau_f$. Всі віскери для простоти вважаємо циліндрами з постійним радіусом R і довжиною L , яка відміряється від поверхні епітаксialного шару з середньою товщиною $H_s = V_s t$, де t – час росту. Краплина вважається півсферою з радіусом R , а поверхневу щільність віскерів N_W можливо вважати рівною щільності краплин: $N_W = N_{drop}$, оскільки в дифузійній моделі розмірні ефекти типу Гіббса-Томсона не враховуються. На поверхні підкладки необхідно враховувати процеси (а) адсорбції з інтенсивністю J ; (б) дифузії; (в) нуклеації та росту двовимірних шарів і (г) десорбції (рис. 3.5). Процеси нуклеації та десорбції спільно визначають ефективний час життя адатому

на поверхні τ_s . Всі процеси вважаються такими, що відбуваються за однакової температури поверхні T . Вплив прихованої теплоти конденсації, охолодження віскерів у процесі росту та інші температурні ефекти при цьому можливо не враховувати. Нехтування теплотою конденсації допускається при дослідженні ростових процесів, тобто не враховується теплота переходу газ-кристал та рідина-кристал. Охолодження вершини віскерів при зростанні на «гарячій» підкладці за високовакуумних умов може бути суттєвим для достатньо довгих віскерів.

У стаціонарному режимі зростання концентрації адатомів на бічній поверхні n_f і на поверхні підкладки n_s з урахуванням вказаних процесів описується наступним дифузійними рівняннями:

$$D_f \frac{d^2 n_f}{dz^2} + J \sin \alpha_v - \frac{n_f}{\tau_f} = 0, \quad (3.12)$$

$$D_s \Delta n_s + J - \frac{n_s}{\tau_s} = 0, \quad (3.13)$$

де D_f і D_s – коефіцієнти дифузії адатому на бічній поверхні ННК і на поверхні підкладки, відповідно, Δ – двовимірний оператор Лапласа в площині поверхні підкладки, координатна вісь z направлена перпендикулярно до поверхні. Загальний розв’язок для концентрації атомів на поверхні і підкладці має вигляд:

$$n_f(z) = J \tau_f \sin \alpha_v + \alpha_1 \operatorname{ch}(z/\lambda_f) + \alpha_2 \operatorname{sh}(z/\lambda_f), \quad (3.14)$$

$$n_s(r) = J \tau_s + c_1 I_0(r/\lambda_s) + c_2 K_0(r/\lambda_s). \quad (3.15)$$

Дифузійна довжина на бічній поверхні лімітована десорбцією $\lambda_f = \sqrt{D_f \tau_f}$, а ефективна довжина міграції адатому на поверхні підкладки лімітована нуклеацією – $\lambda_s = \sqrt{D_s \tau_s}$, r – відстань від центру віскера в площині поверхні підкладки. Функції I_m і K_m – модифіковані функції Бесселя порядку m у стандартних позначеннях, I – функції, що зростають, K –

функції, що спадають до нескінченності. Для визначення констант у рівняннях (3.14), (3.15) необхідно виконання чотирьох граничних умов.

1) Потік адатомів на межі живлячої смуги з радіусом R_W дорівнює нулю:

$$\left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r=R_W} = 0. \quad (3.16)$$

Для ансамблю віскерів однакового радіусу величина $R_W = 1/\sqrt{\pi N_W}$ є половиною середньої відстані між центрами ННК.

2) Рівність потоків адатомів на межі віскера і підкладки

$$D_s \left. \frac{dn_s}{dr} \right|_{r=R} = -D_f \left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=0}. \quad (3.17)$$

Дана гранична умова є рівнянням неперервності: потік до основи ННК з поверхні підкладки повинен бути рівним потоку вгору при $z = 0$. При цьому забороняється формування розширення поблизу основи віскера.

3) Неперервність хімічних потенціалів адатомів на межі віскера і підкладки:

$$\sigma_s n_s(R) = \sigma_f n_f(0), \quad (3.18)$$

де σ_s , σ_f – площі адсорбційних місць на основній і бічній поверхні. У виразі (3.18) враховано, що хімпотенціал розрідженої системи адатомів рівний $\ln(\sigma n)$.

4) Концентрації адатомів на межі з краплиною дорівнюють нулю:

$$n_f(L) = 0. \quad (3.19)$$

Зауважимо, що вигляд умови на вершині віскера істотно не впливає на остаточні результати. Зокрема, заміна (3.19) на умову рівності перенасичень призведе до зсуву розв'язку на несуттєво малу величину.

Розв'язки рівнянь (3.13 – 3.19) дозволяють знайти точні

величини концентрацій адатомів на поверхні та на бічних стінках віскера. Так, дифузійний потік на вершину $j_{dif}(L)$ визначається рівнянням:

$$j_{dif}(L) = -D_f 2\pi R \left. \frac{dn_f}{dz} \right|_{z=L}. \quad (3.20)$$

Потім результат для $j_{dif}(L)$ підставляється в рівняння умови матеріального балансу на вершині віскера, звідки маємо швидкість росту dL/dt . За відсутності затримок зростання, викликаних розмірними ефектами Гіббса-Томсона і одноцентричного зародження, рівняння балансу для швидкості росту віскера має вигляд (3.1).

Після ряду перетворень, можна отримати наступні результати для щільності адатомів на поверхні підкладки і для швидкості росту віскера:

$$\frac{n_s(r)}{J\tau_s} = 1 - \beta \left[\frac{\text{ch}(L/\lambda_f) - (\sigma_f \tau_f / \sigma_s \tau_s) \sin \alpha_v (\text{ch}(L/\lambda_f - 1))}{\beta U(R/\lambda_s) \text{ch}(L/\lambda_f) - U'(R/\lambda_s) \text{sh}(L/\lambda_f)} \right] U(r/\lambda_s). \quad (3.21)$$

$$\frac{dL}{dH} = \varepsilon_p - \gamma + \frac{R^*(R/\lambda_s, R_w/\lambda_s, L/\lambda_f, \beta)}{R}. \quad (3.22)$$

При цьому, коефіцієнт ε_p враховує ростовий ефект, а коефіцієнт γ – десорбцію з поверхні краплини.

Функція $U(x)$ в (3.21) визначена, як:

$$U(x) = K_1(R_w/\lambda_s)I_0(x) + I_1(R_w/\lambda_s)K_0(x). \quad (3.23)$$

Функція $U'(R/\lambda_s)$ визначає похідну U по x при $x=R/\lambda_s$. Безрозмірний параметр $\beta = (\sigma_s \lambda_s D / \sigma_f \lambda_f D_s) \cong \sqrt{D_f \tau_s / D_s \tau_f}$. Функція R^* розмірності довжини, яку називають дифузійним радіусом або радіусом збору адатомів, має вигляд:

$$R^* = 2\lambda_f \left[\frac{(\lambda_s/\lambda_f)\beta + \sin \alpha_v (\text{ch}(L/\lambda_f) - 1) + \beta G \text{sh}(L/\lambda_f)}{\beta G \cos(L/\lambda_f) + \text{sh}(L/\lambda_f)} \right], \quad (3.24)$$

де

$$G \equiv -\frac{U(R/\lambda_s)}{U'(R/\lambda_s)} = \frac{I_1(R_w/\lambda_s)K_0(R/\lambda_s) + K_1(R_w/\lambda_s)I_0(R/\lambda_s)}{I_1(R_w/\lambda_s)K_1(R/\lambda_s) - K_1(R_w/\lambda_s)I_1(R/\lambda_s)}. \quad (3.25)$$

Відмітимо, що функція G завжди додатна при $R < R_w$ і її знаменник перетворюється на нуль у випадку $R = R_w$, що відповідає дотику віскерів один одного. У випадку неоднакових віскерів для визначення радіусу живлячої смуги R_w необхідно застосувати умову неперервності концентрації адатомів на межі живлячої смуги для віскерів з різними радіусами R :

$$n_s(R, r=R_w) = n_s(<R>, R_w = 1/\sqrt{\pi N_w}), \quad (3.26)$$

де у правій частині записано середнє значення концентрації при середньому значенні радіусу ансамблю віскерів $<R>$ і при середній відстані між їх центрами. Використання умови (3.26) у виразі (3.21) дозволяє знайти R_w як функцію N_w , R і $<R>$.

Відзначимо, що відповідно до (3.21), поле концентрації адатомів навколо віскера залежить від його довжини L . Підгоночними параметрами у такій моделі є дифузійна довжина на поверхні λ_s та параметр ϵ_p , які залежать від характеру епітаксiального росту на неактивованій поверхні підкладки. Ці результати дають точний розв'язок задачі про дифузійне зростання віскерів.

При врахуванні дифузії з поверхні підкладки R^* вважаємо функцією трьох змінних: $R^* = f(R/\lambda_s, R_w/\lambda_s, L/\lambda_f)$. На рис. 3.8 наведено типові залежності функції R^* від діаметру віскера $2R$ при фіксованій щільності віскерів і від щільності віскерів за фіксованого діаметру. З рис. 3.8, *a* випливає, що функція R^* спадає зі збільшенням латерального розміру віскеру, наближаючись до постійного значення при великих R . У цьому випадку R^* можна вважати сталою, починаючи з діаметру $2R \approx 100$ нм, тоді як для тонших віскерів R^* швидко зростає. Отже, тонкі віскери за певних умов можуть рости значно швидше, ніж передбачено класичною залежністю $1/R$. Згідно

рис.3.8, б, за достатньо малої щільності віскерів дифузійний радіус R^* також можна вважати константою. Проте, зі збільшенням щільності починає впливати конкуренція захоплення адатомів сусідніми віскерами, внаслідок чого довжина віскерів зменшується. Порогова щільність, за якої починається зменшення R^* , складає $10^7 \dots 10^8 \text{ см}^{-2}$, збільшуючись із зростанням радіусу віскерів.

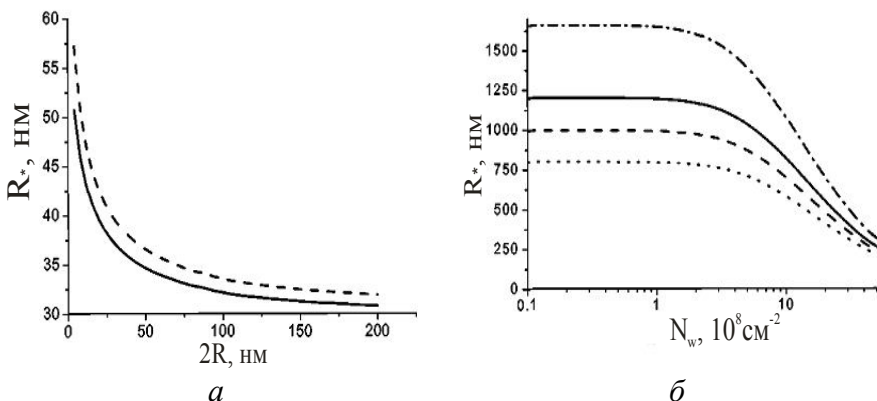


Рис. 3.8. Залежність функції R^* від діаметру віскера $2R$ при $\langle R \rangle = 60 \text{ нм}$, $\lambda_s = 25 \text{ нм}$, $\lambda_f = 10^4 \text{ нм}$, $\tau_s = 2,5 \text{ с}$, $\tau_f = 4000 \text{ с}$, $\sigma_s = 0,553 \text{ нм}^2$, $D_f = D_s = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $\beta = 0,3$, $L = 10^3 \text{ нм}$ для двох значень $N_w = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ (1) і $5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$ (2) (а) та від щільності віскерів при радіусах $R = 10$ (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4) нм при наступних значеннях параметрів: $\langle R \rangle = 20 \text{ нм}$, $\lambda_s = 200 \text{ нм}$, $\lambda_f = 10^4 \text{ нм}$, $\tau_s = 160 \text{ с}$, $\tau_f = 4000 \text{ с}$, $\sigma_s = 0,553 \text{ нм}^2$, $D_f = 2D_s = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, $\beta = 2,4$, $L = 10^3 \text{ нм}$ (б)

Розглянемо асимптотику розв'язку для R^* (3.24) при $L/\lambda_f \ll 1$, справедливу для коротких віскерів. У цьому випадку

$$R^* = \frac{2\lambda_s}{G} = 2\lambda_s \left[\frac{I_1(R_w/\lambda_s)K_1(R/\lambda_s) - K_1(R_w/\lambda_s)I_1(R/\lambda_s)}{I_1(R_w/\lambda_s)K_0(R/\lambda_s) + K_1(R_w/\lambda_s)I_0(R/\lambda_s)} \right]. \quad (3.27)$$

Для випадку великих дифузійних довжин $R/\lambda_s \ll 1$, використовуючи вирази для приєднаних функцій Бесселя при малих значеннях аргументу, з (3.22), (3.27) отримуємо:

$$\frac{dL}{dH} \cong \varepsilon_p - \gamma + \frac{2\lambda_s^2}{R^2 [-\ln(R/\lambda_s) + K_1(R_w/\lambda_s)/I_1(R_w/\lambda_s)]}. \quad (3.28)$$

Якщо середня відстань між віскерами набагато менша від дифузійної довжини ($R_w/\lambda_s \ll 1$), то формула (3.28) зводиться до $dL/dH = \varepsilon_p - \gamma + 4(R_w/R)^2$. Для знаходження R_w використовуємо асимптотику (3.21) за малих R/λ_s і R_w/λ_s , справедливу для не дуже великих відношень R_w/R :

$$n_s(r) \cong \frac{J\tau_s}{2} \left(\frac{R_w}{\lambda_s} \right)^2 \ln \left(\frac{r}{R} \right). \quad (3.29)$$

Підстановка даного виразу до (3.26) дозволяє знайти R_w в явному вигляді через N_w , R і $\langle R \rangle$. Остаточний результат для довжини віскера не залежить від λ_s , оскільки в даному випадку потік адатомів з поверхні підкладки лімітується не дифузійною довжиною, а середньою відстанню між віскерами. Асимптотика (3.28) має вигляд:

$$L \cong [\varepsilon_p - \gamma + 4X], \quad (3.30)$$

де величина $X = (R_w/R)^2$ – розв'язок трансцендентного рівняння

$$X \ln X = \left(\frac{\langle R \rangle}{R} \right)^2 q \ln q, \quad (3.31)$$

де $q = \frac{1}{\pi N_w \langle R \rangle^2}$ – обернена величина до частини поверхні, зайнятої віскерами.

У іншому випадку, коли відстань між віскерами значно більша дифузійної довжини ($R_w/\lambda_s \gg 1$), рівняння (3.28) набуває виду, що не залежить від щільності N_w :

$$L \cong \left[\varepsilon_p - \gamma + \frac{2\lambda_s^2}{R^2 \ln(\lambda_s/R)} \right]. \quad (3.32)$$

У випадку, коли ефективна дифузійна довжина адатомів на поверхні мала порівняно з відстанню між віскерами ($R_w/\lambda_s \gg 1$),

а співвідношення між R і λ_s довільні, з формул (3.22), (3.27) маємо

$$L \cong \left[\varepsilon_p - \gamma + \frac{2\lambda_s K_1(R/\lambda_s)}{RK_0(R/\lambda_s)} \right] H. \quad (3.33)$$

В межах $R/\lambda_s < 1$ формула (3.33) переходить в (3.32), а при $R/\lambda_s \gg 1$ маємо класичну дифузійну залежність $1/R$:

$$L \cong \left[\varepsilon_p - \gamma + \frac{2\lambda_s}{R} \right] H. \quad (3.34)$$

Для дифузійного радіусу R^* в основній формулі дифузійного росту (3.22) у випадках, які частіш за все зустрічаються у дослідах, відповідно до співвідношень L/λ_f , R_w/λ_s та R/λ_s можна виділити наступні спрощені вирази:

$$R^* = \begin{cases} 2\lambda_f \sin \alpha_f; L/\lambda_f \gg 1 \\ 2\lambda_s; L/\lambda_f < 1, R_w/\lambda_s \gg 1, R/\lambda_s \gg 1 \\ \frac{2\lambda_s^2}{R \ln(\lambda_s/R)}; L/\lambda_f < 1, R_w/\lambda_s \gg 1, R/\lambda_s < 1 \\ \frac{4}{\pi N_w R}; L/\lambda_f < 1, R_w/\lambda_s < 1 \end{cases} \quad (3.35)$$

Якщо у третій формулі замінити слабко змінний логарифм на його значення при середньому радіусі віскерів $\langle R \rangle$, то перші дві асимптотики дають дифузійну залежність довжини віскера від радіусу типу $1/R$, а третя і четверта – типу $1/R^2$, у третій асимптотичі присутня також мала логарифмічна складова. Перша асимптотика характерна для газофазного росту довгих віскерів з адсорбцією матеріалу на бічних стінках.

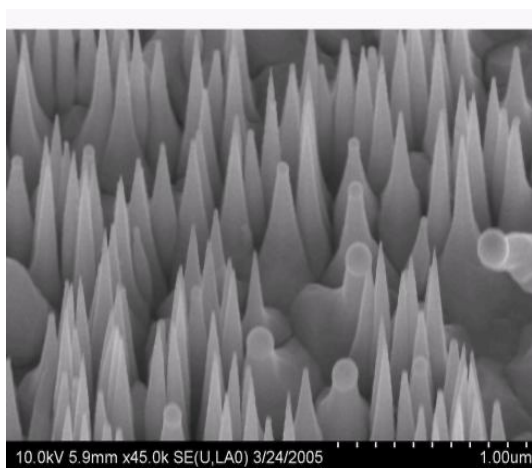
Ріст віскерів при молекулярно-променевій епітаксії у випадку великих (порядку декількох мікрон) дифузійних довжин на бічних стінках за рахунок дифузії адатомів з поверхні підкладки вгору описується другою і третьою асимптотиками.

Дослідження залежності довжини GaAs віскерів, отриманих методом молекулярно-пучкової епітаксії, від

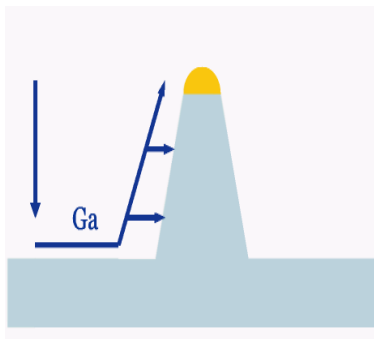
температури поверхні росту дозволили встановити, що:

- У температурному діапазоні 670...770 К віскери мають конусовидну форму, що пояснюється нуклеацією на бічних стінках, яка призводить до латерального росту (рис. 3.9).
- У температурному діапазоні 770...870 К віскери мають циліндричну форму при довжині $L < 3$ мкм, тобто нуклеація на бічних стінках практично відсутня. Після досягнення довжини порядку 3 мкм віскери загострюються і їх діаметр зменшується із швидкістю приблизно 25 нм на 1 мкм довжини (рис. 3.10).
- При підвищенні температури $T > 870$ К довжина віскерів, що вирощуються за інших рівних умов, різко спадає.

Експериментальні залежності $L(T)$ з максимумом при деякій оптимальній температурі отримано при вирощуванні GaAs віскерів методом молекулярно-променевої епітаксії з осадженням шару Au у вакуумній камері за наступних умов зростання: $V=1$ МШ/с, $H=1000$ нм. Температура зростання змінювалася від 800 до 900 К.



a

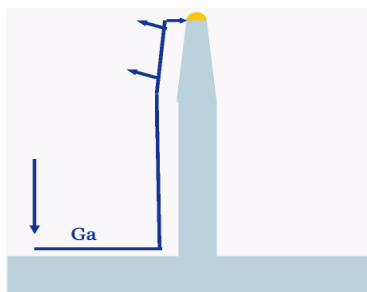


б

Рис. 3.9. GaAs віскери, вирощені при температурі 700 К (*a*) та схематичне зображення дифузійного механізму росту віскера з поверхні підкладки та нуклеацію на бічних стінках (*б*)



a



б

Рис. 3.10. GaAs віскери, вирощені при температурі 820 К (*a*) та схематичне зображення дифузійного механізму росту з урахуванням десорбції з бічної поверхні (*б*)

З рис. 3.11 видно, що збільшення T спочатку приводить до збільшення довжини віскерів, проте при $T=900$ К віскери вже суттєво коротші, ніж при $T=860$ К.

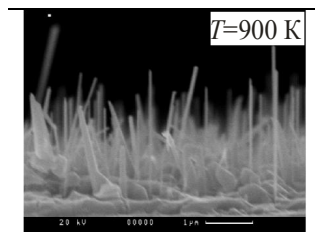
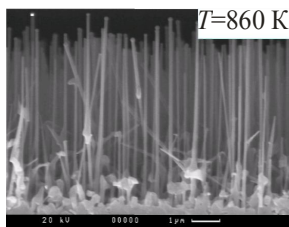
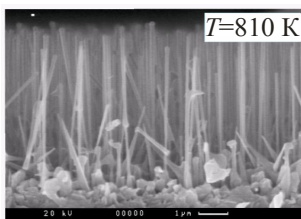


Рис. 3.11. Зображення GaAs віскерів, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії за різних температур поверхні T

Для GaAs віскерів з діаметрами 20...80 нм оптимальна температура росту при молекулярно-променевої епітаксії складає 820...870 К. Експериментально підтверджується існування максимуму температурної залежності довжини віскерів, вирощених за високовакуумних умов, коли зростання контролюється дифузійною адатомів з поверхні підкладки. Ділянка, що зростає, пояснюється зменшенням кількості островців, зароджених на поверхні підкладки і, як наслідок,

збільшенням ефективного радіусу збору адатомів. При подальшому збільшенні температури починає впливати десорбція адатомів, як з поверхні підкладки, так і з бічних стінок віскерів. Це призводить до зменшення кількості адатомів, які досягають вершин віскерів і уповільнює швидкість дифузійного росту віскерів.

На рис. 3.12 наведено зображення GaAs віскерів, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії при різних швидкостях осадження: $V=0,5$; $1,0$ та $1,5$ МШ/с. Інші умови росту були фіксованими і складали: $d_{\text{Au}} = 1$ нм, $T = 860$ К, $H = 1000$ нм.

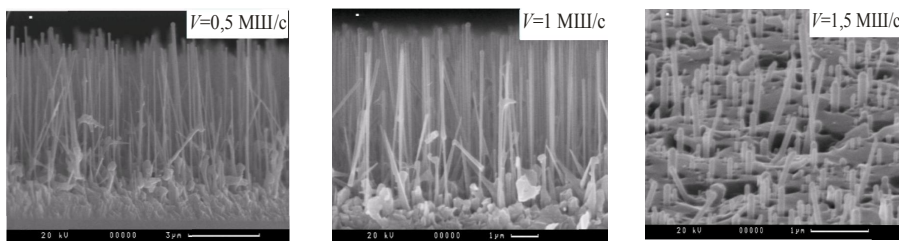


Рис. 3.12. Зображення GaAs віскерів, вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії для трьох різних значень швидкості осадження V

Експериментальна залежність $L(V)$, наведена на рис. 3.13, показує, що в даному діапазоні потоків довжина віскерів монотонно спадає при збільшенні швидкості осадження. Це пояснюється збільшенням щільності острівців при збільшенні V і зменшенням ефективного дифузійного радіусу збору. Проте, збільшення L за малих інтенсивностей потоків не може відбуватися нескінченно, оскільки визначається областю дифузійного зростання. Відповідно, зростання L при зменшенні V має місце тільки у випадку доволі високих перенасичень газоподібного середовища. Оскільки пересичення газової фази по відношенню до підкладки убуває при зменшенні V , у деякий момент дифузійний режим зростання зміниться комбінованим і довжина віскерів зменшиться за рахунок розмірного ефекту Гіббса-Томсона. Крім того, при зменшенні V зростає ступінь частинок, що десорбуються з краплини. Це призводить до

збільшення внеску десорбції γ і монотонного зменшення незалежного від R доданку у виразі для швидкості росту (3.22). Тому можливо очікувати, що залежність $L(V)$ у більш широкій області зміни V буде мати максимум в області малих V .

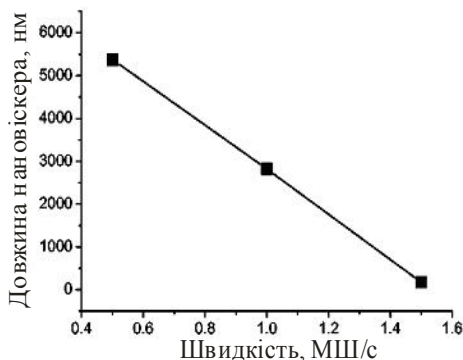


Рис. 3.13. Залежність довжини GaAs віскерів від швидкості осадження V . Вимірювання проводилися для віскерів діаметром 50 нм

Регулярні масиви віскерів. Відмінною рисою росту за механізмом «пар-рідина-кристал» на активованих поверхнях є те, що довжина, поверхнева щільність і розміщення віскерів на поверхні визначаються структурою ансамблю краплин – каталізаторів росту. Нехтуючи можливістю нуклеації на бічних гранях і зміною розміру краплини в процесі зростання, можна вважати, що за оптимальних умов росту радіус віскера R є постійним по всій довжині. Тоді радіус віскера рівний радіусу краплини, на якій він виріс, а довжина L за даних умов осадження визначається значеннями R і товщини осадження H . Дана властивість не залежить від режиму формування віскерів (адсорбційний, дифузійний або комбінований). Важливо лише, щоб умови зростання були однорідними по поверхні підкладки. За однакового розміру краплин формується однорідний ансамбль віскерів однакового радіусу і однакової довжини, якою можна варіювати, змінюючи швидкість осадження. Якщо, крім того, краплини розташовані впорядковано (наприклад, в двовимірній ґратці), то ансамбль віскерів матиме ту ж

упорядкованість.

На рис. 3.14 та 3.15 наведені приклади регулярних масивів нановіскерів, вирощених за допомогою різних технологій. На рис. 3.14 зображені InAs віскери з діаметром 80 нм і довжиною 3 мкм, отримані методом газотранспортного хімічного осадження на підкладці InAs, активованій золотом.

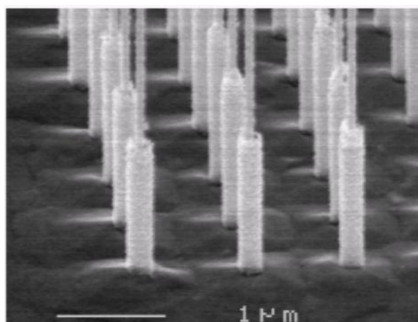


Рис. 3.14. Регулярний масив InAs нановіскерів

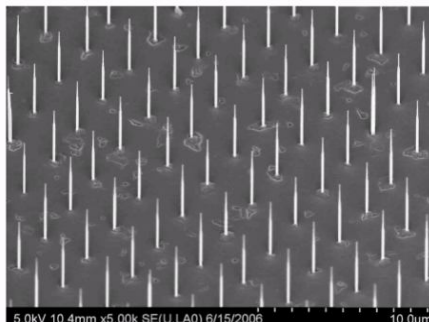


Рис. 3.15. Регулярний масив GaAs віскерів

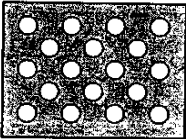
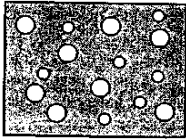
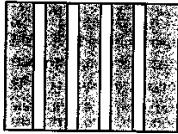
Частинки Au впорядковані у двовимірні періодичні решітки з кроком 1 мкм, були сформовані за допомогою електронної літографії. Масив GaAs віскерів, наведений на рис. 3.15, був вирощений методом молекулярно-променевої епітаксії на поверхні GaAs. Упорядкований масив краплин Au діаметру 120 нм з кроком 3 мкм був також створений за допомогою електронної літографії. Дані віскери мають однакову довжину близько 5 мкм і однакову форму. Проте їх діаметр не є постійним по довжині віскера; з рис. 3.15 видно, що віскери починають загострюватися при досягненні довжини, рівної ~ 3 мкм.

3.2. Нанопористі матеріали

Усі пористі матеріали діляться на три класи: нанопористі (характерний розмір пор $R < 2$ нм), мезопористі ($2 < R < 50$ нм) та макропористі ($R > 50$ нм). Нанопористі матеріали можна

розглядати як наноконпозиційні, у яких пори грають роль другої фази, випадково або закономірно розподіленої у матриці (табл. 3.1). Існує декілька фізичних причин для того, щоб їх виділити в окремий клас матеріалів. Наявність великої кількості пор або каналів розмірами 0,3...10 нм додає нанопористим матеріалам низку унікальних фізичних властивостей.

Таблиця 3.1. Основні типи нанопористих матеріалів

Нанопористі матеріали	Впорядковані	Невпорядковані
З ненаскрізними порожнинами		
З наскрізними порожнинами		

Така специфіка нанопористих матеріалів пояснюється величиною вільної та доступної для взаємодії з газами та рідинами поверхні, яка може перевищувати $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$. Це поліпшує умови для гетерофазних хімічних та каталітичних реакцій, збільшенню сорбційної місткості тощо. Однак, збільшення питомої поверхні далеко не вичерпує причин підвищення подібної активності нанопористих матеріалів. Велика відносна кількість атомів, що знаходяться на поверхні та у приповерхневих шарах з високою кривизною, може радикально змінити властивості самого матеріалу, як і властивості атомів та молекул, адсорбованих порами з навколишнього середовища.

Основні типи нанопористих матеріалів. Важливим параметром пористих тіл є проникність для газових та рідких середовищ. За нанорозмірних пор вона може стати різною для молекул, тобто нанопористі матеріали можуть використовуватися у селективних молекулярних ситах та фільтрах (рис. 3.16). Нанопористі матеріали застосовують у

протигазах, системах автономного життєзабезпечення на підводних човнах та космічних станціях, можуть використовуватися у фільтрах для тонкого очищення повітря та води від забруднень (зокрема від хімічних і бактеріологічних, отруйних речовин). Для їх ефективної роботи важливо перевершити перколяційну межу, за якою не зв'язані між собою пори та канали починають утворювати крізні проходи для пропускання плинного середовища.

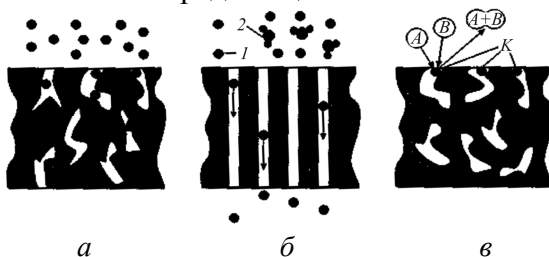


Рис. 3.16. Основні види взаємодії нанопористих матеріалів з навколишнім середовищем: *а* – адсорбція; *б* – фільтрація, розподілення сумішей; *в* – каталіз: 1 – маленькі молекули; 2 – великі молекули; А та В – вихідні реагенти; А+В – синтезований продукт

Особливої цінності набувають матеріали з крізними каналами правильної геометричної форми і однаковими розмірами, оскільки чим менший розподіл останніх, тим краще селективні властивості фільтру. Важливими параметрами нанопористих матеріалів є термочасова та хімічна стабільність, механічна міцність, вартість, технологічність. У хімічній, металургійній, біотехнологічній промисловостях одним з популярних типів нанопористих матеріалів є цеоліти – алюмосилікати, які отримують з особливих глин. Після спеціальної термообробки в них формуються пори розмірами $\sim 0,1\ldots 10$ нм, які утворюють тривимірну структуру з крізними каналами. Розмір пор залежить від кількості атомів кисню у циклічних структурах. Це дозволяє пристосовувати матеріал на поглинання певних молекул або розділення їх сумішей у мембранних фільтрах. Зокрема, алюмосилікати містять впорядковані циліндричні пори діаметром $2\ldots 10$ нм з малою дисперсією розмірів та володіють високою селективністю.

Вельми інтенсивно досліджуються мезопористі кварцити, пористий кремній та споріднені структури, що мають численні застосування. Особливий клас складають нанопористі мембрани штучного та біологічного походження. Іншим пористим матеріалом є активоване вугілля. Велику перспективу різноманітних застосувань мають вуглецеві матеріали на основі фулеритів та нанотрубок.

Зокрема, висока сорбційна здатність по відношенню до водню дозволяє сподіватися на створення високоефективних паливних елементів для екологічно чистої водневої енергетики. Інтенсивно обговорюються можливості створення селективних мембран з нанотрубок.

Ще одна перспективна область нанопористих середовищ – створення на їх основі нових магнітних матеріалів з унікальними властивостями шляхом заповнення пор магнітними наночастками. Зокрема, біологічні молекули феритину є порожніми сферами, які заповнені кристалічним оксидом заліза Fe_2O_3 . Залежно від кількості атомів заліза, ув'язнених в цій порожнині (від декількох штук до декількох тисяч), і температури нанокристал може демонструвати феромагнітні, антиферомагнітні або парамагнітні властивості. Інтерес до магнітних наноструктур обумовлений бажанням створити високощільні носії інформації (у перспективі з щільністю $\sim 10 \text{ ТБ/см}^2$, що на декілька порядків перевищує таку щільність у сучасних системах запису/зберігання інформації). Матрицею для розміщення таких нанокристалів можуть служити цеоліти, пористий кремній, нанопористі полімери.

Розроблені високомолекулярні аналоги цеолітів – заміщені поліацетиленові, фталоціанінові та порфіринові сітчасті полімери з питомою поверхнею $> 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$. Вони використовуються як ефективні сорбенти стічних вод, селективних мембран для розділення компонентів у розчинах, субстратів для каталізаторів тощо.

Великий інтерес викликає відкриття люмінесценції пористого кремнію в області видимого діапазону світла, яка відсутня у монокристалічного кремнію (у ньому спостерігається

лише слабка флуоресценція у інфрачервоній області спектру з енергіями квантів $\sim 1,0 \dots 1,2$ еВ. Крім фотолюмінесценції пористий кремній демонструє також електро- і катодолюмінесценцію (випускання видимого світла під дією прикладеної напруги або падаючих на його поверхню електронів, відповідно). Можливість використання пористого кремнію для створення оптоелектронних пар, дисплеїв, індикаторів, фотоперетворювачів є досить привабливою, оскільки при цьому передбачається застосовувати планарну «кремнієву» технологію. Самостійним напрямом можна вважати розвиток методів інтеркаляції чужорідних атомів, молекул, наночасток у пористі та шаруваті структури. Як середовища – господарі можуть використовуватися різні неорганічні оксиди (найчастіше силікати) та халькогеніди металів. Нанооб'єкти можуть упроваджуватися чи адсорбуватися ззовні або вирощуватися у каналах, порах, міжшарових порожнинах. Такі структури можуть бути також отримані методами самозбірки. Інтеркальовані та впорядковані компоненти подібних нанокомпозитів являють великий інтерес для нано- та оптоелектроніки, хімії, медицини тощо.

3.3. Функціональні матеріали

Розвиток електроніки, обчислювальної та телекомунікаційної техніки, космонавтики, медицини визначив низку проблем створення нових матеріалів з наперед заданими магнітними, електричними, оптичними, теплофізичними, п'єзоелектричними, надпровідними та іншими властивостями. Зокрема, можна згадати провідні та магнітовпорядковані полімери для електроніки, біосумісні матеріали для хірургії та імплантації, сплави з пам'яттю форми, теплозахисні та екрануючі від електромагнітного та іонізуючого випромінювання матеріали, іонні провідники, ядерні матеріали тощо. Такі матеріали прийнято називати *функціональними*. У матеріалознавстві формується нова концепція конструювання так званих "*інтелектуальних*", або "*розумних*" матеріалів, які можуть

адаптуватися до зовнішніх умов, що змінюють властивості у заданому напрямі самі, без участі людини або дій, що керують цими процесами.

Напівпровідникові і діелектричні матеріали. Беззмінним лідером у родині напівпровідникових матеріалів є кремній. Його навчилися очищати від домішок; вирощувати у вигляді довершених монокристалів масою у сотні кілограмів; легувати і модифікувати різними прийомами, вирощувати і напилювати на його поверхні складні структури, що складаються з мільярдів елементів на 1 см^2 . Планарні кремнієві технології зробили революцію у мікроелектроніці та інформаційних технологіях, призвели до створення персональних комп'ютерів, глобальної комп'ютерної мережі, мобільного телефонного зв'язку, цифрової аудіо-, відеотехніки тощо.

В оптоелектроніці, лазерній техніці, сенсориці, засобах телекомунікації і зв'язку велику роль відіграють сполуки типу $A^{II}B^{VI}$ (ZnS, ZnSe, ZnO, CDS і ін.) і $A^{III}B^V$ (GaAs, InP, InGaAsP та ін.), дву-, одно- і нуль-мірні структури на їх основі (квантові ями, квантові дроти, квантові точки).

Неодмінним компонентом мікроелектроніки є діелектричні матеріали з високим коефіцієнтом діелектричної проникності ϵ (для конденсаторів тощо) та низьким ϵ (для підвищення швидкодії і зниження енергоспоживання). Синтетичні п'єзоелектричні матеріали (п'єзокераміки), піроелектрики використовуються для вирішення різноманітних завдань сенсорики, схемо- і мікроробототехніки. Оптичні та оптоелектронні пристрої потребують матеріалів з різноманітними властивостями, які відсутні у природних речовин. Створені стекла для світловодів з винятково низьким коефіцієнтом загасання, світловипромінюючі та світлочутливі матеріали та структури, що здатні перетворювати, зберігати, обробляти та передавати інформацію, відображати її на різних дисплеях та індикаторах. Великі сподівання у наноелектроніці пов'язують з розробкою приладів і пристроїв на основі вуглецевих наноструктур (трубок, фулеренів та їх похідних).

Високотемпературні надпровідники. Після відкриття надпровідності в 1911 р. Камерлінг-Онессом постала проблема створення надпровідників з критичною температурою T_K близькою до температури рідкого азоту ($\approx 77,4$ К) і вище. Розв'язання цієї проблеми мало б революційні наслідки для розвитку науки і техніки. В. Л. Гінзбург і Р. Літл вперше запропонували «нефононні» механізми високотемпературної надпровідності (ВТНП), пов'язані з можливістю виникнення ефективного притягання між електронами для утворення куперівських пар за рахунок обміну віртуальними екситонами, енергія яких набагато більша за максимальну енергію фотонів. В моделі Р. Літла розглядалися одномірні органічні структури типу полімерів. Труднощі в цій моделі пов'язані з сильними флуктуаціями електронної густини в одновимірних системах, які призводять до порушення надпровідності.

Б. Т. Гейлікман досліджував можливість виникнення ВТНП у сплавах з перехідними металами, в яких перекриваються енергетичні зони. Взаємодія між електронами провідності в цій моделі обумовлена присутністю локалізованих електронів. У 1986 р. Й. Г. Беднорцем і К. А. Мюллером спостерігалася ВТНП в металооксидній кераміці (система Ва-La-Cu-O) з $T_K = 35$ К. Після цього почалося інтенсивне дослідження природи їх унікальних властивостей і методів хімічного синтезу. У результаті вдалося підняти критичну температуру переходу в надпровідний стан до $T_K > 100$ К, а при високому тиску – до $T_K > 160$ К.

ВТНП з $T_K > 100$ К стійко проявляють чотири типи речовин:

- лантанові провідники типу $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$, де $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na}$;
- сполуки типу $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$;
- сполуки на основі вісмуту $\text{Bi}_2\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_2\text{O}_8$;
- сполуки на основі талію $\text{Tl}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$.

У всіх ВТНП температура переходу в надпровідний стан істотно залежить від ступеня легування, технологічних режимів

їх виготовлення та термообробки. Основними характеристиками ВТНП-керамік є критична температура T_K , величина критичного магнітного поля H_K та струму J_K , ширина переходу ΔT_K . В порівнянні з металевими надпровідниками ВТНП-матеріали мають більші значення ΔT_K , та менші значення J_K . Ці матеріали володіють значною анізотропією та відносно малою довжиною когерентності ξ_0 . ВТНП-матеріали належать до напівпровідників II роду з великою глибиною проникнення магнітного поля λ_L ($\lambda \gg \xi_0 \approx 10^{-7}$ см), малим значенням нижнього критичного поля H_{K1} та великим значенням верхнього критичного поля H_{K2} . У металооксидних сполуках проявляється іонно-ковалентний зв'язок та формуються шаруваті структури (рис. 3.17).

Елементарна комірка сполуки $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ при $x \approx 0 \dots 0,4$ і $\delta = 1 \dots 0,04$ є тетрагональною структурою (рис. 3.17, а). При $x \approx 0,15$ і $\delta = 0,04$ для цієї сполуки $T_K = 33$ К, а розміри елементарної комірки $a \approx b \approx 0,38$ нм, $c = 1,32$ нм. Іони лантану частково (x) заміщені іонами стронція та розділяють пари кисневих октаедрів. Кожний з шарів зсунутий відносно сусіднього. У центрах кисневих октаедрів розміщені катіони Cu.

Елементарна комірка ітрієвої кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $\delta = 1 \dots 0,3$ є орторомбічною структурою (рис. 3.17, б) і має розміри елементарної комірки $a \approx 0,38$ нм, $b \approx 0,39$ нм, $c = 1,17$ нм. Іони міді та кисню розміщені у двох площинах в центрі комірки між іонами барію у вигляді ланцюжків вздовж осі b . Кожний іон міді у лінійних ланцюжках оточений пірамідою з п'яти іонів кисню.

Провідність ВТНП-матеріалів у нормальному стані є переважно дірковою та внаслідок особливостей їх кристалічної структури має анізотропний характер. Так, для вісмутової кераміки провідність у напрямку, перпендикулярному площині ab , на п'ять порядків менше від провідності у площині ab .

При температурах $T \leq T_K$ надпровідникова кераміка є слабо зв'язаним джозефсонівським гранульованим середовищем, властивості якого зумовлені міжкристалічними прошарками. Наявність міжзеренних границь призводить до зниження критичного струму J_K та підвищення шумових

властивостей ВТНП-матеріалів. Зокрема, для кераміки ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x + \text{CuO}$) при $T = 77 \text{ K}$ значення $J_K \leq 300 \text{ A/cm}^2$, а ширина переходу $\Delta T_K \approx 80 \dots 90 \text{ K}$.

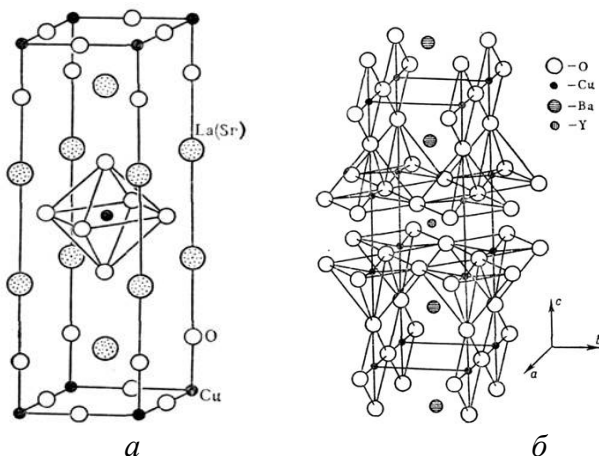


Рис. 3.17. Елементарна комірки ВТНП $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (а) та $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (б)

ВТНП кераміка має невисоку механічну міцність та є крихкою. Для покращення механічних властивостей кераміки створюють композиційні матеріали або проводять легування. Зокрема, YBaCuO кераміки легують сріблом або алюмінієм.

Властивості ВТНП керамік суттєво залежать від вмісту кисню: провідність та критична температура зменшуються при збідненні речовини киснем, а значення T_K корелюють зі ступенем упорядкування атомів кисню. В залежності від вмісту кисню, наприклад, в кераміках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ виділяють дві основні групи фазових перетворень: високотемпературну ($600 \dots 1500 \text{ K}$), пов'язану з тетрагонально-ромбічним фазовим переходом і утворенням ланцюжків Cu-O , та низькотемпературну ($200 \dots 260 \text{ K}$), в межах якої відбувається упорядкування атомів кисню у площині CuO .

Для виготовлення високотемпературної кераміки використовують технологію твердофазного синтезу. Оксиди або карбонати відповідних елементів ретельно змішують до

отримання однорідної маси, відпалюють при $T \geq 1100$ К для вилучення води та CO_2 і знову подрібнюють. Потім суміш пресують під тиском $P = 0,1$ ГПа, спікають у потоці кисню при $T = 1100$ К на протязі 12 год та повільно охолоджують. Для збільшення густини зразків, наприклад, кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ використовують золь-гель метод. Він полягає в тому, що до відповідної кількості гідрооксиду барію додають нітрат ітрію та ацетат міді. Після змішування розчинів у відповідній пропорції забезпечують однорідне осадження компонентів, внаслідок чого утворюється в'язкий гель блакитного кольору. Такий гель піддають сублімаційному обезвожуванню до отримання дисперсного аморфного порошку, який після відповідної термообробки пресують та спікають.

Надпровідність кераміки існує у кожному окремому зерні, а між зернами існує слабкий джозефсонівський зв'язок, який визначає надпровідні властивості ВТНП-матеріалу. Надпровідність здійснюється по надпровідниковим каналам, які утворюють сітку надпровідного стану. Вузли таких сіток розглядаються як ділянки слабого зв'язку. При температурах $T \geq T_K$ сітка надпровідного стану розпадається на окремі контури з включеними в них джозефсонівськими контактами, а при $T < T_K$ такі контури зв'язуються між собою, внаслідок чого утворюється джозефсонівське середовище. Розподіл за розмірами контурів відносно вузький, а основна різниця в параметрах окремих контурів визначається розподілом енергій джозефсонівських зв'язків. Розмір площини контурів змінюється при легуванні надпровідника діелектричними або провідниковими фазами.

У чистих металевих надпровідниках носієм заряду є пара електронів, довжина куперовських пар ξ_0 складає 100...1000 нм. Куперовські пари знаходяться в однаковому квантовому стані: вони мають однаковий імпульс, довжину хвилі, частоту, фазу та енергію. Куперовська пара є Бозе-частинкою, має спин, рівний нулеві. Надпровідниковий стан у ВТНП-матеріалах забезпечується корельованим рухом пар дірок – *бідірками*. Такий рух носіїв заряду супроводжується поляризацією решітки.

В областях локалізації бідірки виникає магнітне упорядкування спінових моментів атомів кристалу, а перехід між надпровідним та нормальним станами є фазовим переходом Бозе-конденсації. Вважається, що в кераміці типу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ перенос електричного заряду здійснюється бідірками, локалізованими у Cu-O -площинах, а спінові магнітні моменти іонів Cu^{2+} знаходяться у станах флуктуаційного руху. Між магнітними моментами електронів в оболонках іонів Cu^{2+} виникає обмінна взаємодія. Енергія обмінної взаємодії суттєво залежить від орієнтації спінів частинок. Область існування хвильових функцій дірок складає $1...1,5$ нм. У ВТНП-матеріалах дірки є важкими частинками: їх ефективна маса m^* майже на два порядки більше маси вільного електрону. Носії заряду локалізовані в межах елементарної комірки, а протікання надструму відбувається шляхом тунелювання бідірки між сусідніми комірками.

Під впливом зовнішнього середовища та агресивних речовин ВТНП-кераміки деградують. Максимальна швидкість деградації спостерігається в кераміці, що містить іони барію. Більш стійкими є системи Bi-Si-Ca-Cu-O .

Керамічні зразки системи $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, ($6,5 \leq x \leq 7$) отримують за технологією двохстадійних помолів та синтезуючих відпалів при $T = 1150$ К протягом ~ 10 год з наступним спіканням при $T = 1220$ К. Шляхом відпалу готових пресформ за різних температурно-часових режимів та швидкостей охолодження досягають зміни вмісту кисню. Зі зростанням x спостерігається викривлення та деформація тетрагональної структури з формуванням спочатку кластерів, а потім на їх основі – площин ортогональної фази.

Зазвичай, кластери характеризуються двома псевдо-структурними типами (тетрагональним та орторомбічним) та мають розміри $7...20$ нм.

У сполуках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, спостерігається нерівномірність розподілу густини електронів, які приймають участь у міжіонному зв'язку міді з оточуючими іонами та вакансіями кристалічної решітки. Немонотонна залежність енергії ΔE від

вмісту x кисню свідчить про можливість зміни валентності міді від Cu^0 до Cu^{3+} та зарядового стану кисню від 0 до -2 .

У решітці $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, зазвичай, спостерігаються дефекти одночасно в аніонній та катіонній підрешітках. Це порушує обмінну взаємодію між іонами, призводить до виникнення анізотропії та утворення неоднорідностей кластерного типу, які мають ланцюгові, площинні та об'ємні конфігурації. При цьому в утворенні кластерів приймають участь групи різновалентних іонів як одного хімічного елемента, розташованого в різних кристалографічних позиціях, так і сусідніх іонів різних хімічних елементів. В обох випадках між іонами існує обмінна взаємодія, яка має анізотропний характер. При концентраційних змінах в катіонних або аніонних підрешітках відбуваються фазові переходи орторомбічно-тетрагонального типів. Зокрема, при збільшенні концентрації кисню мезоскопічні угруповання, які характерні орторомбічним кластерам, стають домінуючими, а структурні угруповання тетрагонального типу зникають.

Певними структурними особливостями та фізичними властивостями характеризуються плівки високотемпературних надпровідних систем. Плівкові структури ВТНП широко використовують у болометрах, сквідах, активних елементах ЦАП, пристроях для обробки НВЧ-сигналів, лініях затримки з заданим законом дисперсії, S-N перемикачах з лазерним управлінням. Проводяться роботи зі створення електродвигунів та генераторів з високим ККД, поїздів на магнітних подушках, сильних магнітних полів для термоядерного реактора, надпровідних ліній для акумуляції та постачання електроенергії, виготовлення магнітометрів, надшвидкодійних ЕОМ та інших електронних приладів. Перспективи використання ВТНП у мікроелектроніці, обчислювальній техніці, медицині, енергетиці тощо залишаються досить обнадійливими. Найбільш пріоритетними завданнями є розкриття механізмів ВТНП та створення матеріалів з надпровідними властивостями при $T_c \sim 300 \text{ K}$.

Магнітні матеріали. Зазвичай, під магнітними матеріалами розуміють речовини, що за певних умов мають магнітне впорядкування того чи іншого типу. Це впорядкування відбувається в межах деякої області – доменів, що і визначає специфічні властивості таких матеріалів. При зменшенні розмірів частинок R або елементів структури до характерних розмірів доменів R_d магнітні характеристики радикально змінюються. Ізольовані або об'єднані у кластери однодоменні утворення викликають великий інтерес як для фундаментальної науки, так і для прикладної, зокрема, як середовища для високощільного запису і зберігання інформації.

Подальше зменшення розмірів частинки приводить до втрати феромагнітних властивостей (зазвичай, при $R < 10...30$ нм) і переходу її спочатку у суперпарамагнітний, а потім у парамагнітний стан. Розмір зерна суттєво впливає на властивості сучасних магнітом'яких і магнітотвердих матеріалів. Зокрема, перехід до наноструктурного стану обіцяє великі перспективи і економію як в енергетичній електротехніці (трансформатори, електродвигуни, генератори), так і в інформаційних технологіях (сильні постійні магніти, магнітні середовища для запису і зберігання даних тощо).

Матеріали з гігантським та колосальним магнітоопором. Під дією магнітного поля матеріали змінюють електро-провідність. Так, у металах під дією сили Лоренца траєкторії руху носіїв заряду викривляються, внаслідок чого питомий електроопір ρ росте (виняток становлять феромагнетики, у яких ρ падає із зростанням поля, – ефект *Кондо*). Зазвичай, ці зміни невеликі: у хороших металів типове значення $\Delta\rho/\rho \sim 10^{-4}$ в магнітному полі з індукцією $B = 1$ Тл. У оксидах типу $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Ba})_x\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіта був відкритий ефект "гігантського" магнітоопору, тобто зміни ρ у багато разів під дією помірних магнітних полів. Найсильніше він виявляється в епітаксialних плівках і багатошарових структурах. Фізичні причини ефекту полягають в наступному. За відсутності магнітного поля спіни носіїв у сусідніх шарах багатошарових структур зорієнтовані антипаралельно як у

антиферомагнетиків. При накладенні магнітного поля достатньої величини всі вони орієнтуються за полем і розсіяння носіїв на межах різко зменшується. У деяких манганітах (багатокомпонентних сполуках на основі оксиду Mn) ефект досягає восьми порядків величини, тому його називають "колосальним".

Потенційні можливості матеріалів пов'язують зі створенням високочутливих датчиків магнітного поля, температури, переміщень, інфрачервоного випромінювання, магнітних головок для надщільних носіїв інформації. Проте, для широкого практичного застосування необхідно значно знизити необхідні магнітні поля і підвищити робочу температуру, за якої ефект ще матиме достатню величину.

Матеріали із спеціальними механічними властивостями. Найвідомішим прикладом таких матеріалів є сплави з пам'яттю форми, тобто здатні відновлювати початкову форму після пластичної деформації в результаті розвантаження або нагрівання. Основним мікроскопічним механізмом відновлення форми є мартенситне перетворення, рідше – зворотне двійникування. Знайдено досить багато дво- і багатокомпонентних сплавів, що мають цю властивість: Cu-Al-(Fe, Ni, Co, Mn), Au-Cd, Ag-Cd, Ni-Al, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Sn та ін., але найцікавішими для практичного застосування є сплави системи Ti-Ni. Встановлено, що наноструктурний сплав Ti-Ni має вищі експлуатаційні характеристики, ніж полікристалічний. Сплави з пам'яттю форми знаходять застосування в конструкціях антен космічних апаратів, що розгортаються, у термочутливих силових елементах, маніпуляторах, роз'ємних та нероз'ємних з'єднаннях, медицині, ортопедії тощо.

Для точної механіки та прецизійного приладобудування необхідні сплави з низьким коефіцієнтом температурного розширення. Традиційні матеріали для цих застосувань – інвари (сплав на основі Fe-Ni), які мають коефіцієнт лінійного розширення $\alpha = (1...2) \cdot 10^{-6}$ при $T = 300$ К (проти $\alpha = 12 \cdot 10^{-6}$ у звичайної вуглецевої сталі). Нульовий коефіцієнт лінійного розширення в діапазоні 100...350 К має сплав Yb-Ga-Ge. Така

поведінка пояснюється перерозподілом електронної густини між різновалентними іонами Yb при зміні температури. При підвищенні температури частина двовалентних іонів Yb перетворюється на тривалентні, які мають менший іонний об'єм. У результаті об'єм елементарного осередку залишається незмінним при деякому відношенні Ga/Ge.

Текстильні наноматеріали. Хіміки і текстильники розробили технологію отримання надміцного текстильного волокна, що складається з великої кількості нанотрубок, які скріплюють між собою полімерним наповнювачем. Такі волокна використовують у виробництві тканин для куленепробивних жилетів, спортивного інвентаря тощо. Створені льняні тканини, що просочені наночастками із заданими властивостями. Оболонка з наночастинок на кожному волокні робить тканину такою, що не мнеться та є водовідштовхуючою. Те ж саме льняне волокно володіє унікальними гігієнічними та медикаментозними властивостями завдяки наявності в ньому специфічних наноструктур.

Інтелектуальні матеріали. Це матеріали, що володіють властивостями цілих пристроїв і здібностями оцінювати поточний стан (сенсорна функція), ухвалювати рішення (обробляти інформацію, що надходить, – процесорна функція) і змінювати свої характеристики (ефекторна функція). Матеріалів, що повною мірою відповідають цим критеріям, дотепер не існує, але ряд функцій вже реалізовано за допомогою різних наноструктур.

Усі інтелектуальні матеріали можна умовно розділити на два класи. Перші – змінюють свої властивості (хімічні, механічні, електричні, магнітні) під дією зовнішніх чинників та навколишнього середовища. Наприклад, фотохромне скло змінює колір, прозорість, інші характеристики під дією світла. Споріднені матеріали міняють колір у результаті впливу теплоти, механічних напружень або електричних полів. Матеріали іншого типу перетворюють енергію одного виду в другий і використовують фотовольтні, термоелектричні, п'єзоелектричні, електромагнітострикційні, фотолюмінесцентні

ефекти. Вони можуть використовуватись при створенні сенсорів, перетворювачів, актуаторів, інтегрованих електромеханічних систем. Зокрема, створені стекла та полімери, що змінюють прозорість, забарвлення та інші характеристики під дією світла, теплоти, механічних чинників, електричних полів тощо. Розроблені сплави з пам'яттю форми, які здатні істотно змінювати розміри і форму в результаті незначної зміни температури.

Однією з найбільш перспективних стратегій у розробці інтелектуальних матеріалів є наближення їх за функціональними можливостями до тканин живих організмів. Як структурні елементи можуть бути використані нановолокна, нанотрубки, фулерени, полімерні нанокомпозиції, багатошарові покриття тощо.

3.4. Тонкі плівки та покриття

Створення тонких плівок та покриттів на поверхні матеріалу дозволяє значно змінити його властивості, не зачіпаючи об'єму, або об'єднати властивості різних матеріалів. Покриття і тонкі плівки наносять різними цілями, з яких найбільш поширеними є:

- підвищення зносостійкості, термо- та корозійної стійкості конструкційних, інструментальних та інших матеріалів;
- створення планарних острівкових одно- та багатошарових плівок і гетероструктур для мікро- /наноелектроніки, оптоелектроніки, сенсорики;
- зміна оптичних характеристик поверхні (фотохромне скло, лінзи, дзеркала);
- створення магнітних середовищ для запису і зберігання інформації;
- розробка оптичних засобів запису та зберігання інформації;
- створення поглиначів, сепараторів газових сумішей, каталізаторів, хімічно модифікованих мембран.

Існують два принципових підходи щодо поліпшення функціональних характеристик поверхні, зокрема:

– модифікація приповерхневих шарів відповідною

обробкою (хімічною, термічною, механічною, радіаційною або їх комбінацією);

– нанесення додаткових шарів або чужорідних атомів.

Серед різних способів нанесення покриттів можна виділити декілька найбільш популярних, що об'єднуються у дві групи: фізичне та хімічне осадження з парової фази (відповідно PVD і CVD). У обох випадках процес здійснюють у камері, в якій створюється невеликий тиск (0,1...10 Па) технологічного газу (N_2 , O_2 , C_2H_2 , Ar).

У PVD-методах використовують переважно три способи доставки нового матеріалу до підкладки: 1) шляхом його випаровування; 2) розпилювання; 3) іонного осадження і імплантації. У першому способі матеріал, що напильється, розміщують у випаровувачі, який нагрівається електричним струмом, індуктором, електронно-променевою гарматою або лазером. Атоми, що випаровуються, осідають на оброблювану поверхню. У другому способі матеріал, що наноситься, розпилюється потоком прискорених іонів (наприклад, Ar^+), які передають свою енергію атомам, що вибиваються з мішені. Матеріал, що розпилюється, розташовують на катоді, а підкладку, на яку наносять покриття, – напроти катоду.

Широко використовують магнетронне розпилювання. Основні елементи процесу полягають в наступному. Електрони, що випускаються розжареною ниткою, рухаються в схрещених електричному і магнітному полях по складних траєкторіях, періодично стикаючись з атомами робочого газу (як правило, Ar), іонізуючи їх. Іони, що утворилися, підхоплюються електричним полем і падають на катод, розпилюючи матеріал, що наноситься. В результаті інтенсивної іонізації атомів робочого газу долається основний недолік методів розпилювання (в порівнянні з випаровуванням) – низька продуктивність при набагато вищій якості покриття. При використанні сучасних методів швидкості осадження можуть змінюватись в широких межах (> 1000 нм/хв). При іонному осадженні та імплантації на підкладку падають не атоми, а прискорені полем іони речовини, що наноситься. В результаті

досягаються зчеплення покриття з підкладкою при низьких температурах та глибоке проникнення іонів (сотні нанометрів) у поверхневі шари матеріалу.

Методами PVD наносять зносо- і жаростійкі покриття: TiC, TiN, Ti(CN), TiO₂, Al₂O₃ та ін. Загальними перевагами методів PVD (зокрема, перед плазмовим напиленням, CVD, електроосадженням) є:

- велика різноманітність складів матеріалу, що напилюється (метали, сплави, тугоплавкі сполуки і навіть деякі полімери);
- можливість отримання високоякісних покриттів в широкому діапазоні температур підкладки;
- висока чистота матеріалу, що наноситься, при якісному зчепленні з підкладкою;
- відсутність істотних змін розмірів деталі та якості її поверхні, що у переважній більшості випадків дозволяє обходитися без подальшої обробки її поверхні.

У CVD-методах тверді продукти на підкладці ростуть в результаті хімічної реакції за участю атомів навколишнього середовища. Як джерела енергії використовують плазму, лазерне випромінювання тощо. Слід зазначити, що CVD-технології ще різноманітніші, ніж PVD-технології, і застосовуються не тільки для створення тонких плівок та покриттів, але і для формування нанопорошків, які потім віддаляються з поверхні підкладки. Методами CVD отримана значна кількість покриттів різного призначення: SiC, TiC, TiC-VC, Ti-Si-C, W₂C, ZrC, AlN, BN, CrN, (Si, Al)N, NiN, (Ti,V)N, ZrN, Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MoB, NbB₂, TiB, W₂B₅, Ta, Al та інші. Перевагами CVD-технологій є:

- гнучкість та велика різноманітність, що дозволяють отримувати покриття на підкладках різної природи і форми;
- простота необхідного обладнання, легка автоматизованість процесу;
- великий вибір хімічних реакцій та речовин, придатних до використання;

- регульованість та контрольованість структури покриття, товщини, розміру зерен тощо.

Наноструктурні карбідні, нітридні, боридні, хромвуглецеві покриття товщиною ~ 1 мкм використовують як зносостійкі шари на металоріжучому інструменті, штампах, фільерах тощо. Це збільшує стійкість інструменту у десятки разів.

Велику роль у виробництві твердотільної електроніки відіграють епітаксіальні шари та плівки. При епітаксіальному зростанні кристалографічні особливості плівки повторюють ті, які має підкладка (якщо різниця у постійних границь матеріалу плівки і субстрата не перевищує декількох відсотків). Епітаксіальне зростання можливе з газової, рідкої та твердої фаз. Це дозволяє вирощувати плівки завтовшки від декількох атомних шарів до одиниць мікрометрів, багатошарові квантові системи, гетероструктури (типу GaAlAs/GaAs/InGaAs/InP) з квантовими ямами, точками тощо, використовувати у дизайні надчастотних та оптоелектронних приладів, лазерів, сенсорів тощо.

Для виготовлення багатошарових структур використовують магнетронне та іонно-променеве напылення. Принциповою відмінністю цих методів, яка визначає властивості одержуваних структур, є різні енергії частинок і кутів їх падіння на підкладку. Домінуючу роль при цьому відіграє вільна енергія γ поверхні та міжфазної межі. Вона визначає зростання у термічній рівновазі (рис. 3.18). Морфологія матеріалу B , що зростає на матеріалі A , залежить від рівноваги між поверхневими енергіями γ підкладки та шару, що наноситься, а також міжфазними поверхнями.

Якщо $\gamma_{\text{підкл}} > \gamma_{\text{нанос.шар}} + \gamma_{\text{міжфаз.межа}}$, то перший атомний шар вкриває всю поверхню і тим самим загальна поверхнева енергія системи зменшується. Для подальших шарів ситуація змінюється. Поверхнева енергія підкладки зменшується, починаючи з першого шару, тоді як міжфазна поверхнева енергія не змінюється. При адсорбції атомів змінюється енергія деформації, яка зростає зі збільшенням товщини плівки.

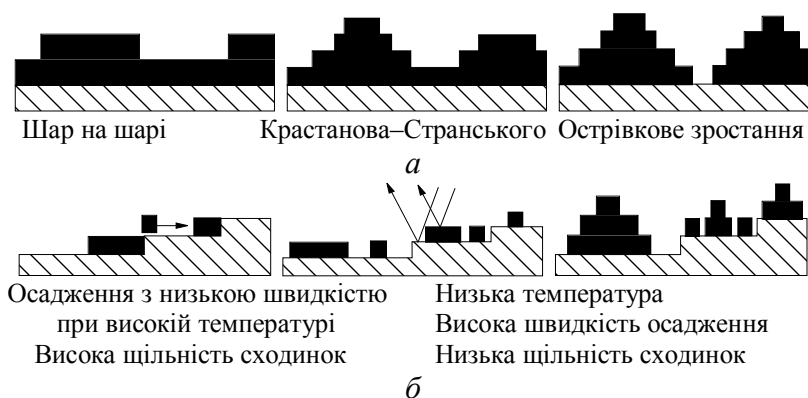


Рис. 3.18. Схема формування тонкоплівкових структур: *а* – рівноважне зростання на різних поверхнях та з різною міжфазною вільною енергією на підкладці і в шарі. Невідповідність параметрів решіток; *б* – нерівноважне зростання на підкладці за низької температури і високої швидкості напilenня

Отже, зростання суцільних шарів один на одному менш імовірне. Найбільш ймовірним є випадок, коли зростання здійснюється у вигляді острівців у першому шарі (зростання за механізмом Крастанова-Странського). Зокрема, мідь на ОЦК Fe(100) зростає у вигляді великих острівців після першого нанесення на поверхню. При цьому виникає енергетично переважне положення першого шару, оскільки напруження зменшуються внаслідок здатності острівців релаксувати.

Якщо енергетичний баланс на поверхні розділу фаз розвивається за протилежним сценарієм, тобто $\gamma_{\text{підкл}} < \gamma_{\text{нанос.шар}} + \gamma_{\text{міжфаз.межа}}$, то шар, який наноситься зверху, має тенденцію до формування тривимірних зародків, що знижує енергію підкладки.

Така ситуація спостерігається, коли вирощуваний матеріал знаходиться на верхній поверхні інертної підкладки з благородного металу або оксиду. Якщо атоми підкладки більш рухомі, то вони можуть змішуватися з напилюваними атомами, що мігрують по поверхні.

Зокрема, магнітні матеріали мають відносно високу поверхневу енергію (табл. 3.2). Підкладки з благородних металів

мають нижчі поверхневі енергії, а ще нижчі – діелектрики. Більш низькі значення енергії γ дають змогу формувати щільні шари з цих матеріалів на феромагнітних шарах і підкладках. При цьому дуже важким є отримання гладеньких феромагнітних шарів на поверхні благородних металів і діелектричних матеріалів. У загальному випадку виконується *закон Мерфі*, згідно з яким епітаксія можлива, коли шари двох матеріалів A і B , що вирощуються, мають різні поверхневі енергії.

Таблиця 3.2. Поверхнева енергія (Дж/м²) для різних матеріалів

Магнітні метали	γ	Перехідні метали	γ	Прості або благородні метали	γ	Напівпровідники і діелектрики	γ
Cr	2,1	Ti	2,6	Al	1,1	Алмаз	1,7
Mn	1,4	V	2,9	Cu	1,9	Si	1,2
Fe	2,9	Nb	3,0	Ag	1,3	Ge	1,1
Co	2,7	Mo	2,9	Au	1,6	GaP	1,9
Ni	2,5	Ru	3,4			GaAs	0,9
Gd	0,9	Rh	2,8			LiF	0,34
		Pd	2,0			NaCl	0,3
		Ta	3,0			CaF ₂	0,45
		W	3,5			MgO	1,2
		Pt	2,7			Al ₂ O ₃	1,4

Примітка. Наведені значення γ приблизні внаслідок складності вимірювання, а також залежності значень енергії від орієнтації і реконструкції поверхні

Якщо A зростає на B шар за шаром, тоді B на A зростатиме у вигляді острівців за умови оборотності поверхневих енергій. Аби позбутися проблеми зростання острівкових плівок, потрібно використовувати нерівноважне зростання за низьких температур. Можна також використовувати короточасний рекристалізаційний відпал перед початком поверхневої дифузії, яка призводить до утворення острівців.

Цей технологічний прийом використовується для отримання рівномірних гладеньких плівок та пригнічення зростання острівців за механізмом Крастанова–Странського. Як приклад можна навести осадження щільних гладеньких плівок

Gd на W за кімнатної температури з подальшим відпалом при 530 К. Для хімічно активних матеріалів, таких, як рідкоземельні елементи та деякі перехідні метали, епітаксiальні плівки мають кращу поверхню, ніж у монокристалів. Ці методи застосовуються також до благородних металів. Так, отримано гладеньку міжфазну межу Cu–Co (100), а також атомно-гладенькі плівки Ag, вирощені на GaAs. Гладеньке зростання може стимулюватися утворенням поверхні з матеріалу флюсу, який вкриває зростаючий шар і знаходиться зверху зростаючої плівки без проникнення всередину неї. Рівномірному зростанню поверхні сприяє низька поверхнева енергія, висока рухливість і незначна реактивність зі зростаючою плівкою. Міжфазна енергія відіграє основну роль, якщо два матеріали добре змішуються один з одним. Зокрема, хром з залізом утворюють неперервний ряд твердих розчинів, тому з'являється сильна тенденція у атомів Cr об'єднатися з атомами Fe на міжфазній межі. Зростання Fe/Cr шарів переважає за рахунок сильного притягування міжфазною межею.

Для багатьох металевих систем встановлено, що перші кілька атомних шарів зростають шар за шаром, але потім розриваються на острівці за рахунок напружень, які обумовлені невідповідністю параметрів ґраток. Зі збільшенням товщини плівки напруження зростають. Це призводить до формування дислокацій невідповідності за критичної товщини, яка переважно залежить від невідповідності параметрів кристалічних решіток. Отже, для одержання досконалих епітаксiальних плівок треба добирати матеріали з малою невідповідністю кристалічних решіток.

Термодинамічні закони зростання плівок дають змогу вирощувати різні багатошарові структури. Більшість унікальних структур утворюється тоді, коли температура відпалу вища за деяку критичну, характерну для конкретної системи. Міжфазні межі стають розмитими внаслідок дифузії, поверхня магнітних шарів стає вкритою атомами благородних металів, які дифундують від підкладки.

Методи нерівноважного зростання набувають все більшого

значення за низьких температур та високих швидкостей осадження атомів. У такому режимі зростання поверхневі сходинки на початку процесу відіграють домінуючу роль. Рис. 3.18, б ілюструє процес нерівноважного зростання. За високих температур абсорбовані атоми дифундують до найближчих сходинок, де вони утворюють зв'язки з найвищою координацією і стають з'єднаними. Це зростання відбувається шляхом злиття поверхневих сходинок. За низьких температур, високих швидкостей осадження або низької щільності сходинок атоми, що прибувають на підкладку, не мають часу, щоб знайти близьку сусідню сходинку і, таким чином, мимовільно зароджуються острівці. Ці острівці зростають шляхом об'єднання атомів, що призводить у подальшому до коалесценції в гладенькі моношари. У міру збільшення товщини плівки при пошаровому зростанні, пружна енергія внаслідок невідповідності сталих ґраток двох матеріалів теж зростає, і для її зменшення системі може стати вигідно сформувати острівці на суцільній плівці, що вже утворилася, навіть для пар, що змочуються. Такий проміжний режим називається зростанням по Странські-Крастанову. Характерний розмір острівців у цьому режимі і відстань між ними визначаються мінімумом вільної енергії (з урахуванням пружної енергії підкладки та плівки).

Оптимальний вибір режимів зростання дозволяє створювати впорядковані системи острівців з кроком у десятки нанометрів. Ці системи квантових точок, що самоорганізуються, надзвичайно перспективні для створення нових типів лазерів, сенсорів, керованих оптичних елементів світловодів тощо.

3.5. Технології отримання матеріалів та покриттів з аморфною та нанокристалічною структурою

Розглянемо технологічні методи отримання аморфних матеріалів із розплаву, виробництво фольги, стрічок і волокон.

Метод гартування шляхом «вистрілювання» розплаву базується на дії ударної хвилі (рис. 3.19, а), яка

розповсюджується у вакуумну частину 2 пристрою за рахунок раптового прориву діафрагми з тонкої фольги 1.

Під тиском ударної хвилі розплав «вистрілюється» через невеликий отвір на охолоджену підкладку. У польоті краплина розплаву 3 подрібнюється на дрібні фрагменти розміром 1...50 мкм, що дозволяє отримати в тонких ділянках плівки швидкість охолодження 10^8 – 10^{10} К/с. За допомогою цього методу отримано в аморфному стані деякі чисті елементи (Ge, Te, Ni та інші). Зразки мали неправильну форму із рваними краями, товщина яких в різних ділянках складала 0,1..100 мкм. Досліджувати фізичні властивості таких зразків досить складно.

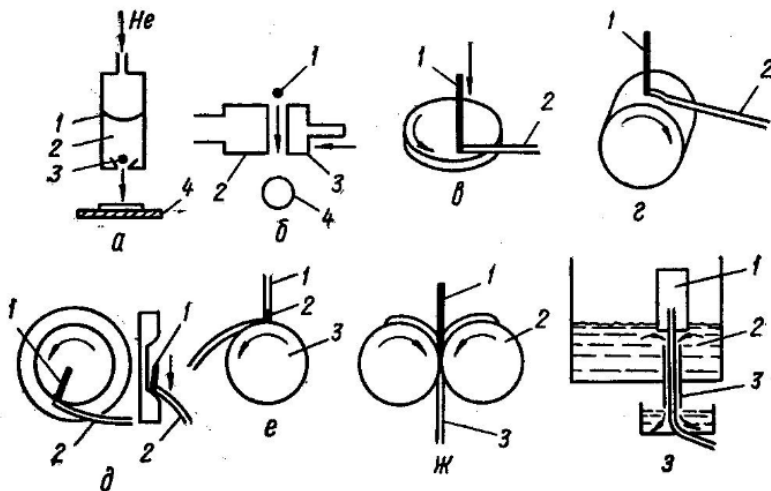


Рис. 3.19. Схеми деяких методів отримання некристалічних матеріалів із розплаву

В методі *поршня та наковальні* краплі розплаву 1, які знаходяться у вільному падінні або вистрілюються під дією ударної хвилі, потрапляють у проміжок між закріпленою нерухомо наковальнею 2 та рухомим поршнем 3 (рис. 3.19, б). Поршень співударяється з наковальнею зі швидкістю 2...5 м/с та розплющує краплю в тонку пластину 4. При цьому швидкість охолодження складає 10 – 10^6 К/с. Метод використовується для виготовлення зразків сплавів на основі тугоплавких металів ($\text{Nb}_{60}\text{Rh}_{40}$, $\text{Nb}_{55}\text{Ir}_{45}$, $\text{Ta}_{55}\text{Rh}_{45}$, $\text{W}_{60}\text{Ir}_{20}\text{B}_{20}$ та інші).

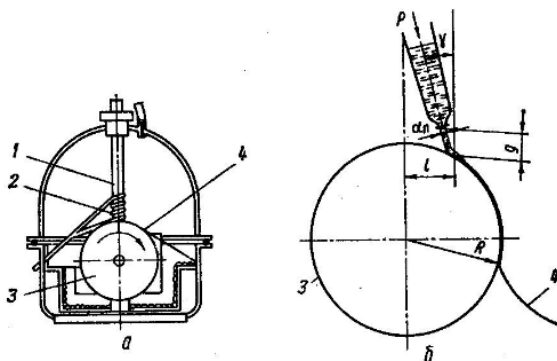


Рис. 3.20. Гартування розплаву зовнішньою стороною диска, що обертається:

a – схема установки; *б* – схема формування стрічки.

Метод *спінінгування розплаву* базується на гартуванні тонкого струменя розплаву *l* на поверхні диска, що обертається, та отриманні неперервної стрічки *2*, формування якої відбувається на торцевій (рис. 3.19, *в*), зовнішній (рис. 3.19, *з*) або внутрішній циліндричній частині диска (рис. 3.19, *д*). Швидкість охолодження в даних модифікаціях досягає $10^6 - 10^8$ K/с. Установка гартування сплаву зовнішньою стороною диска, що обертається, працює наступним чином (рис. 3.20, *a*). Навіс досліджуваного матеріалу розміщують у кварцовому тиглі *1* та розплавляють за допомогою індуктора *2*. Верхню частину тигля з'єднано із системою подачі інертного газу через капіляр. Розплав видавлюється у вигляді тонкого струменя на гартувальний диск *3*, який обертається зі швидкістю $200...300$ с⁻¹. Струмień розплаву швидко твердне на кромці диска, в результаті чого утворюється безперервна стрічка *4*, товщина якої становить $20...60$ мкм.

Якість стрічки визначається лінійною швидкістю обертання v_d диску радіусом *R*, теплопровідністю матеріалу та якістю його обробки, інжекційним тиском *p* та складом газу, формою випускного капіляра, шириною вихідної щілини a_n , відстанню *g* між кромкою капіляра та ободом, часом контакту охолоджуваного сплаву та поверхні диска, кутом зустрічі γ капіляра з ободом диска, величиною зміщення *l* точки зіткнення

розплаву з диском по відношенню до його вісі (рис. 3.20, б). Також визначальними факторами є хімічний склад розчину та його стан, що залежить від часу τ та температури перегріву над лінією ліквідуса, значення в'язкості η , поверхневого натягу σ_n , змочуваності розплавом матеріалу диску Ψ .

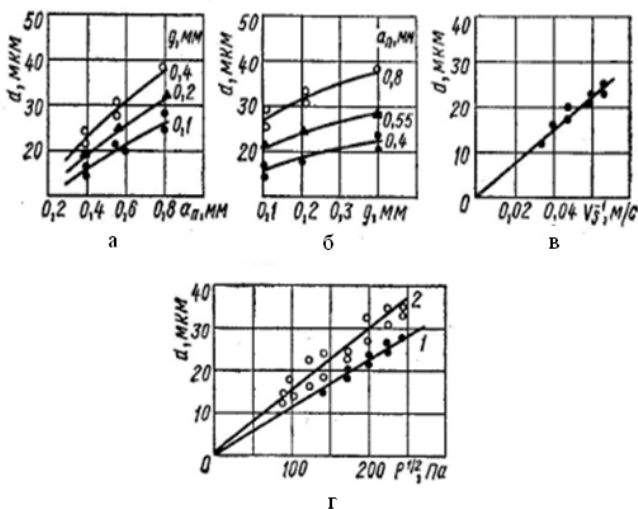


Рис. 3.21. Залежності товщини стрічки d від різних технологічних параметрів:

a – ширини вхідної щілини a_n при різних величинах зазору між капіляром і ободом g (сплав $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$; $v_s = 21$ м/с; $p = 20$ кПа); б – величини зазору між капіляром і ободом g при різних a_n (сплав $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $v_s = 21$ м/с; $p = 20$ кПа); в – швидкості витікання розплаву із капіляру v_s (сплав $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$; $p = 30$ кПа; $a_n = 0,4$ мм; $g = 0, 1$ мм); г – інжекційного тиску p (1 – сплав $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$; 2 – $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13}\text{Si}_4\text{C}_2$; $v_s = 21$ м/с; $a_n = 0,4$ мм).

Товщина стрічки збільшується (рис. 3.21) зі зростанням ширини вихідної щілини a_n , величини зазору g між кромкою капіляра та ободом, зменшенням швидкості витікання розплаву з капіляра a_s , зростанням інжекційного тиску. На підставі аналізу експериментальних даних встановлено, що товщина стрічки визначається виразом

$$d = K_1 a_n v_s (2p/\rho_p)^{1/2}, \quad (3.36)$$

де коефіцієнт $K_I = f(T, \sigma_n, \eta, g)$; ρ_p – густина розплаву.

В процесі розливання великої кількості розплаву внаслідок теплопередачі відбувається збільшення температури диска T_x . Це призводить як до зміни температурного градієнта T_p так і до зменшення величини зазору g , що впливає на товщину стрічки та умови затвердіння розплаву. Для усунення цього використовують охолодження диска та автоматичне регулювання величини зазору з урахуванням коефіцієнта термічного розширення матеріалу диска. Ширина одержуваної стрічки при використанні одиночного циліндричного капіляра обмежена декількома міліметрами. Для отримання більш широкої стрічки використовують щілинні форсунки. Є повідомлення про отримання аморфної стрічки зі сплавів на основі заліза шириною більше 50 см.

Метод *екстракції розплаву* заснований на витягуванні розплаву обертовим диском 3, що контактують з його поверхнею у ванні або з розплавленою краплею 2 (рис. 3.19, е). Змінюючи профіль диску, можна отримати різні форми перерізу дроту та тонких стрижнів. Спосіб витягування металу з розплавленого кінця стрижня 1 найбільш перспективний для гартування сплавів з високими температурами плавлення, а також схильних до окислення. Для плавлення стрижнів використовується електронно-променевий або високочастотний нагрів. Швидкість охолодження при цьому становить $\sim 10^6$ К/с. Таким способом отримані волокна сплавів на основі титану. Для аморфізації деяких сплавів, наприклад $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$, потрібно вторинне охолодження в маслі, оскільки у даному випадку за час контактування з диском температура сплаву не досягає значень нижче температури кристалізації.

У методі *гартування у валках* (рис. 3.19, ж) струмінь розплаву 1 направляється у вузький зазор між двома валками 2, які виготовлені зі зміцненої сталі та швидко обертаються. Процес характеризується двостороннім охолодженням розплаву; проте, мала протяжність контакту матеріалу з валками призводить до недостатнього зниження температури стрічки 3 в момент виходу з валків і можливої кристалізації при її

оохолодженні на повітрі або в газовому середовищі. Одним із шляхів усунення недоліків цього методу і підвищення часу контактування матеріалу з металевою підкладкою є піджим стрічки до одного із валків та створення кута огляду, близького до 90^0 . Методом гартування у двох валках не вдалось отримати повністю в аморфному стані сплави з високими значеннями T_m і низькими T_g/T_m або тільки низькими T_g/T_m як, наприклад, у сплавi $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$.

Методами гартування з розплаву якісні стрічки отримують при виконанні наступних умов:

1) об'ємна швидкість течії розплаву через отвір сопла на поверхню диска постійна протягом усього часу формування стрічки;

2) течія розплавленої стрічки є стабільною та захищеною від впливу дрібних частинок пилу та неконтрольованих потоків повітря, які створюються рухомими частинами апаратури;

3) поверхня диску ретельно відполірована та має хороший механічний та тепловий контакти зі струменем розплаву.

Якщо ці умови виконуються, то для виробництва фольги із конкретного розплаву необхідно шукати наступні оптимальні технологічні параметри: діаметр отвору сопла, кут інжекції струменя, надлишковий тиск, необхідний для виштовхування розплавленого металу із сопла, швидкість обертання диску, довжину випускного сопла, відстань між отвором та підкладкою. Всього цього інколи буває недостатньо, щоб стабілізувати умови отримання аморфної стрічки. Тоді розглядають наступні фактори: перегрів розплаву, форму, кривизну та шорсткість сопла, вибір оптимального матеріалу для охолоджуючого диску, формування температурного градієнту в області випускного сопла, вібрації диску, стабільність нагрівника і т. д.

Методом *екструзії розплаву* (рис. 3.19, з) через капіляр можна отримати волокна великої довжини. В плавильну піч I завантажують матеріал і розігрівають до температури плавлення. Коли температура розплаву піднімається вище точки плавлення на 50 – 100 К, створюють надлишковий тиск

інертного газу 0,07...0,14 МПа, при якому швидкість витікання металу з матриці досягає необхідної величини (~ 2 м/с). Надійшовши у порожнину з вакуумом або зі спеціальною атмосферою 2, струмінь розплаву потрапляє в трубку 3 та твердне. Швидкість охолодження в залежності від режимів змінюється в інтервалі $10^3 \dots 10^5$ К/с. Даним методом в аморфному стані отримано сплав Fe–Ni–Cr–P–B.

Основними недоліками процесу екструзії розплаву є нестабільність струменя розплаву, необхідність використовувати спеціальні капіляри та технологічні ускладнення при зборі виготовленого волокна.

Метод *Улітовського – Тейлора* полягає у витягуванні розплавленого металу, що спочатку знаходиться всередині герметичної кварцової трубки, у дуже тонке волокно. Розплавлене металічне волокно, вкрите оболонкою, охолоджується та кристалізується за рахунок радіації та конвекції. Існуюче обладнання дозволяє отримати мікродріт від десятих до кількох сотень мікрон. Товщина ізоляції коливається від 1 до 15 мкм для дротів з діаметром жили менше 20 мкм. Швидкість отримання дроту досягає 20 м/с. Таким способом у жилі мікродротів отримано аморфні сплави $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$, $\text{Au}_{82}\text{Si}_{12}$, $\text{Ni}_{78}\text{B}_{15}\text{Si}_7$.

Виробництво порошків. Для отримання порошків деяких сплавів, які легко переходять в аморфний стан, застосовують спосіб *розпилення розплаву газоподібним або рідким середовищем*. Переваги цього методу полягають у високій продуктивності, автоматизації процесу та хороших технологічних властивостях порошку. Основним спеціалізованим обладнанням для здійснення процесу виробництва порошків є розпилювальні камери та пристрої для розпилення – форсунки. Для виробництва порошків високолегованих сплавів з охолодженням крапель в газовому середовищі найчастіше використовують вертикальні камери. Ці установки мають систему рециркуляції інертного газу, що забезпечує можливість багаторазового застосування газу для розпилення.

Установки для розпилення водою близькі по конструкції до установок газового розпилення. При розпиленні розчинів водою у воду габаритні розміри камери зменшуються при збільшенні швидкості охолодження порошків. Камеру установки для розпилення водою у воду забезпечено насосом високого тиску, відповідними трубопроводами, гідравлічною форсункою та баком – відстійником порошку. Розпилення здійснюється струменями води під тиском до 10 МПа. В конструкції установки передбачено вакуумування розпилювальної камери або її заповнення інертним газом. Розпилення розплаву ведеться форсункою з двома соплами. Струмені води подаються під тиском 3...5 МПа. Частинки порошку мають неправильну форму.

Розпилення розплавів газами дозволяє досягати швидкості охолодження $10^3 \dots 10^8$ К/с, а водою високого тиску – до 10^5 К/с.

При розпиленні порошків $\text{Fe}_{69}\text{Si}_{17}\text{B}_{14}$ і $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{15}\text{B}_{11}$ струменем води високого тиску 80 % порошку з діаметром частинок 20 мкм має аморфну структуру. З укрупненням частинок порошку об'ємний вміст аморфної фази зменшується. Однак в порошках з розміром частинок 50 мкм фіксується понад 30 % аморфної фази. Для підвищення швидкостей охолодження при водострумному розпиленні до 10^6 К/с необхідно створювати умови для спрямованого переміщення частинок порошку після руйнування струменя, що сприяє пригніченню утворення парової сорочки. При забезпеченні таких умов у разі розпилення сплавів системи Fe–P–C відзначена відносно широка область концентрацій, в межах якої вдається отримати аморфний стан.

Для розширення складу некристалічних порошків, які одержують методами розпилення розплаву, необхідно застосовувати технологічні параметри, конструкції форсунок і пристосування, що забезпечують зменшення розміру частинок порошку. Відзначається, що при охолодженні розплавлених частинок сплаву $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ розміром ~ 1 мкм в азоті при тиску 10^5 Па забезпечується їх аморфізація. Одним із способів, що дозволяє отримувати дрібнодисперсні порошки, є *ультразвукове розпорошення*. При використанні пульсуючих

газових струменів досягається розмір затверділих частинок порошку ~ 20 мкм при швидкості їх охолодження в газовому середовищі до 10^8 К/с.

Дуже подібним за технологічними прийомами до розглянутих вище методів є *спосіб розпилення струменя розплаву при зіткненні з шаром рідини, що обертається*. В порожнину центрифуги вводять гартівну рідину (рис. 3.22). При обертанні центрифуги з гартівна рідина розподіляється по стінці, утворюючи шар 1. Через патрубок, що обігрівается, в кришці центрифуги в її порожнину вводять струмінь розплаву 2. При зіткненні струменя розплаву з шаром, що швидко обертається, відбувається його руйнування та утворення аморфізованих порошків. При підборі технологічних параметрів можливе отримання порошку з розміром частинок менше 50 мкм. Швидкість затвердіння $\sim 10^6$ К/с. Недоліком цього способу є дискретність процесу отримання порошків через нагрів гартівного середовища. Завантаження шихти за один цикл зазвичай не перевищує 0,5 кг.

Спосіб *відцентрового розпилення* заснований на подрібненні розплаву за рахунок використання відцентрової сили. При розпиленні електродом, що обертається, стрижень (діаметром 50 мм) сплаву, який розпорошується, закріплено в шпинделі. Із зазором до нього розташований нерухомий вольфрамовий електрод. Усю систему поміщено в герметичний бункер, в який нагнітається інертний газ. При загорянні електричної дуги електрод частково розплавляється. Краплі розплаву відриваються від стрижня і твердіють. Різні варіанти способу передбачають нагрів стрижня плазмовим струменем, променем лазера або електронним пучком. Швидкості охолодження частинок при їх затвердінні в бункері зазвичай не перевищують 10^4 К/с.

Удосконалення методу відцентрового розпилення розплаву збільшує швидкість охолодження до 10^8 К/с і вище. При відцентровому розпиленні розплаву (рис. 3.23) в атмосфері гелію розпилювачем є металевий диск 1, що обертається зі швидкістю до 600 с⁻¹. Під дією відцентрових сил розплавлений

метал розтікається у вигляді тонкої плівки, від якої відриваються дрібні краплі 3. Швидкість охолодження частинок розміром 25...80 мкм в потоці гелію 2 досягає 10^6 К/с. Для підвищення швидкостей охолодження при відцентровому розпиленні розплаву застосовують диск-кристалізатор із спеціальним профілем. В експериментальних установах досягнуто швидкості охолодження до 10^8 К/с.

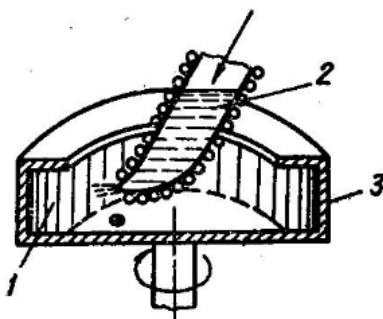


Рис. 3.22. Схема установки для розпилення розплаву шаром рідини, що відцентрово обертається.

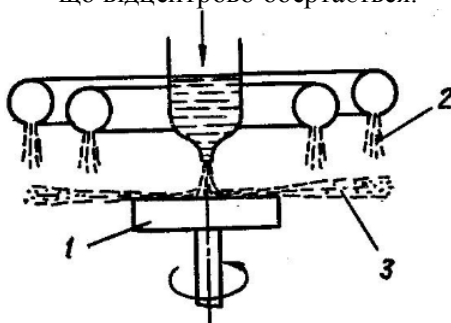


Рис. 3.23. Схема установки для відцентрового розпилення розплаву у гелії.

Метод *електрогідродинамічного розпилення* полягає в руйнуванні поверхневого шару розплаву, що подається в капіляр емітера, під дією електромагнітного поля. На виході з емітера утворюється гострий виступ, з якого випускається потік заряджених крапель, що твердіють у газовому середовищі. Розмір частинок змінюється від 0,01 до 100 мкм. Швидкість охолодження досягає 10^7 К/с.

Для отримання порошків *гартуванням розплаву в валках* вибирають такі режими, за яких швидкість подачі розплаву недостатня для утворення суцільної стрічки. В аморфному стані таким методом отримано порошки сплавів $\text{Ni}_{75}\text{B}_8\text{Si}_{17}$ та $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. Для інтенсифікації охолодження частинок під валками розміщують резервуар з охолоджуючою рідиною або диск, що обертається.

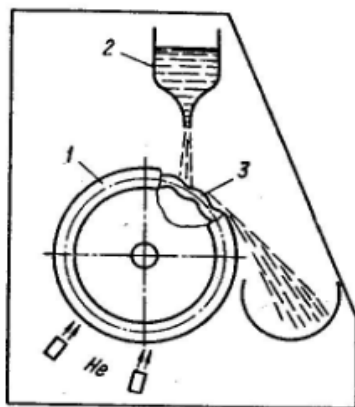


Рис. 3.24. Схема пристрою для отримання порошків гартуванням розплаву на зубчатий диск.

Застосовуються також способи одержання порошків *гартуванням розплаву на зубчастий диск*. Пристрій складається з полого обода 1 із зубами 3 (рис. 3.24). Розплав з тигля 2 подається на обід, що обертається. При отриманні порошків застосовується двостороння система охолодження зубчастого диска – внутрішня і зовнішня (обдування гелієм). За допомогою цього пристрою отримані аморфні порошки низки евтектичних сплавів. При використанні диска діаметром 200 мм, що обертається з лінійною швидкістю 10...100 м/с, отримано частинки з нанокристалічною структурою при швидкості охолодження 10^5 К/с.

Змінюючи профіль диска в *методі екстракції розплаву* і технологічні параметри, домагаються дисперсуванню розплаву та отримання порошків. Одним з таких конструктивних рішень є

установка «Циклон». На таких установках отримують порошки голчастої та лускатої форми зі швидкістю охолодження 10^6 К/с. Максимальна продуктивність таких установок становить 2,5 кг/хв при швидкості обертання диска 30 с^{-1} .

Визначення швидкості охолодження при гартуванні розплаву. У всіх методах загартування розплаву величина швидкості охолодження має вирішальне значення, оскільки це визначає можливість досягнення некристалічних станів. У зв'язку з розробкою і вдосконаленням методів гартування виконано ряд теоретичних і експериментальних досліджень з визначення швидкостей охолодження. У більшості випадків розглядається задача охолодження тонкої плівки на напівнескінченній підкладці. Отримано рішення для вивчення температурних законів та оцінки швидкостей охолодження стосовно різних методів гартування. Розрахунок ускладнюється через необхідність урахування поверхні розділу між шаром розплаву та підкладкою, яка може перешкоджати перенесенню тепла внаслідок наявності шарів оксидів і недостатньо хорошого контакту, наприклад, при захопленні газу і розташуванні його між шаром розплаву та підкладкою. Вплив таких факторів апроксимують введенням в розрахунок коефіцієнта тепловіддачі α поверхні розділу. Складність полягає в тому, що у разі швидкого гартування коефіцієнт α найчастіше можна визначити лише за результатами експериментальних досліджень швидкості охолодження.

Експериментально швидкості охолодження визначають при використанні термопар, розміщених в центрі плівки, що затвердіває, оптичної пірометрії або дендритного параметру. Швидкості охолодження за допомогою дендритного параметру оцінюють для неаморфізованих сплавів, близьких за складом до досліджуваних. Встановлено експериментально, що залежність має наступний вигляд:

$$d_{\phi} = A v^{-n}, \quad (3.37)$$

де d_{ϕ} – величина дендритного параметру (відстань між дендритними осями другого порядку в пластинках евтектики), мкм; v – швидкість охолодження, К/с; n , A – константи.

Для сплавів на основі заліза і нікелю A знаходиться в межах 1,6...3,6, $n = 0,45$. Застосування дендритного фактора правомірно при швидкостях охолодження до 10^6 К/с.

При загартуванні розплаву мають місце три режими охолодження. Граничний випадок – коли поверхня поділу не є перешкодою для передачі теплоти, тобто існує ідеальний контакт, коефіцієнт тепловіддачі нескінченно великий. При ідеальному охолодженні середня швидкість охолодження до температури T , дорівнює половині початкової температури T_0 , змінюється обернено пропорційно квадрату товщини шару. В іншому випадку, коли величина коефіцієнта тепловіддачі α досить мала, охолодження повністю контролюється поверхнею поділу. Такий процес носить назву ньютонівського охолодження. Для товщини шару 10 мкм, який твердіє на мідній підкладці, при $\alpha = 4,2 \cdot 10^4$ Вт/(м² · К) швидкість охолодження до $T_0/2$ досягає 10^6 К/с, тобто на два порядки нижча порівняно з ідеальним охолодженням. За типових експериментальних умов реалізується проміжний режим охолодження і для товщин, які, зазвичай, одержують в методах спінінгування розплаву (20...40 мкм), швидкість охолодження становить $10^6 - 10^7$ К/с. При товщині стрічки менше 50 мкм вплив теплопровідності матеріалу зменшується і швидкість охолодження визначається переважно методом гартування.

При гартуванні на металевих поверхнях можна досягати значення α до 10^6 Вт/(м² · К), а при використанні рідкого або газоподібного теплопоглинача цей показник, зазвичай, нижче. Коефіцієнт тепловіддачі α в разі розпилення аргоном крапель діаметром 75 мкм, визначений за міждендритними відстанями, становить 10^4 Вт/(м² · К).

Газотермічне напilenня. Газотермічне напilenня (ГТН) полягає у нагріванні матеріалу, який розпорошується, високотемпературним газовим струменем до температури плавлення, утворення спрямованого двофазного потоку, перенесенні цим потоком напильованого матеріалу і формуванні покриття на поверхні основи. До процесів, заснованих на цьому

принципі, відносять газополуменеве, плазмово-дугове (безперервні методи) і детонаційно-газове напilenня (імпульсний метод). Розділення методів напilenня засноване на відмінностях способу створення високотемпературного газового потоку: струмінь полум'я (газополуменеве напilenня), плазмова струмінь (плазмово-дугове напilenня), продукти детонації суміші кисню з горючими газами (детонаційно-газове напilenня). При нанесенні покриттів методом ГТН як вихідний матеріал використовують дріт або порошок.

Покриття, отримані методами ГТН, мають шаруватий характер і формуються шляхом твердіння та деформації розплавлених частинок. У газотермічному покритті можна виділити структурні елементи, що виникають через різну тривалість витримки між нанесенням частинок (рис. 3.25).

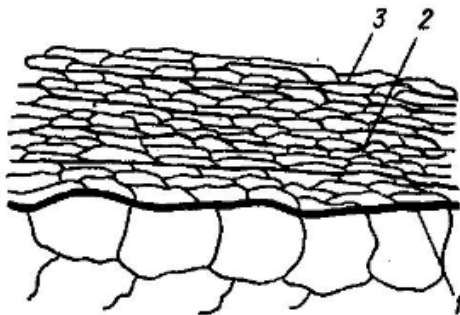


Рис. 3.25. Схема структури газотермічного покриття: 1 — границя між покриттям та основою; 2 — границя між нанесеними за один прохід шарами; 3 — границя між напиленими шарами.

Застосування методів ГТН для формування некристалічних фаз. Однією з найважливіших переваг газотермічного напilenня при отриманні металевих матеріалів з некристалічною структурою є можливість формування аморфізованих шарів товщиною до декількох міліметрів. Поряд з високою продуктивністю процесу та використанням серійного обладнання для напilenня це відкриває перспективи отримання нового класу покриттів для

захисту традиційних металевих матеріалів від зовнішніх впливів і формування шарів зі спеціальними властивостями.

Поширеним методом ГТН є *газополуменеве напилення*. Це пояснюється простою технологією нанесення покриттів, низькими вартістю обладнання та витратами на експлуатацію. При нанесенні порошкових покриттів б напилюваний порошок 2 надходить в пальник 3 із дозатора, розганяється потоком транспортуючого газу 1 (суміш кисень – горючий газ) і на виході з сопла потрапляє в полум'я 4, де відбувається його нагрівання. Прискорені струменем гарячого газу розплавлені частинки наносяться на поверхню 5 (рис. 3.26). Подача напилюваного матеріалу в полум'я та прискорення розплавлених частинок може також проводитися за допомогою струменя стиснутого повітря або аргону.

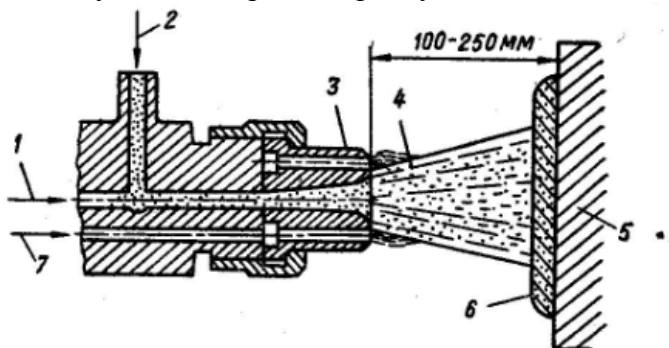


Рис. 3.26. Схема газополуменевого напилення порошкових покриттів:

1 – транспортуючий газ; 2 – порошок; 3 – пальник; 4 – полум'я; 5 – напилювана поверхня; 6 – покриття; 7 – суміш кисню та горючого газу

У більшості випадків в якості пального газу використовується ацетилен. Можна також застосовувати пропан або водень. При співвідношенні в суміші кисню до ацетилену 1:1 формується нейтральне полум'я, однак на виході із сопла можливе утворення відновлювальної атмосфери. При подачі в струмінь стисненого повітря атмосфера полум'я є окислювальною. Температура полум'я газового пальника досягає 3120 К. Отже, при газополуменовому напиленні можливе

розплавлення та нанесення покриттів із сплавів евтектичного типу, схильних до аморфізації.

При використанні полум'яного дефлектора та поперечного струменя аргону (рис. 3.27) отримують аморфні покриття товщиною 450 мкм із сплавів $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{13}\text{Ni}_{64}\text{Cr}_3\text{P}_{14}\text{B}_{16}$, $\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{64}\text{P}_{14}\text{B}_6$, $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{39}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$. Значення температури T_k і теплоти кристалізації ΔH покриттів зі сплавів $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ та $\text{Fe}_{16}\text{Ni}_{64}\text{P}_{14}\text{B}_6$ складали відповідно 681 К, 4,80 кДж/Моль і 662 К, 4,65 кДж/Моль. Значення ΔH дорівнювали приблизно 30 – 40% теплоти плавлення, що збігається з даними для аморфних сплавів, отриманих у вигляді стрічок.

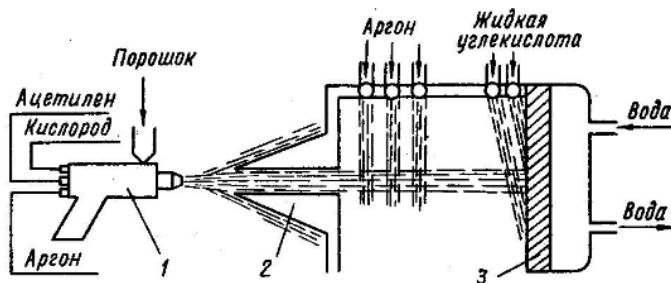


Рис. 3.27. Схема нанесення аморфних газополум'яних покриттів з використанням полум'яного дефлектора та поперечного струменя аргону: 1 – палик; 2 – полум'яний дефлектор; 3 – мідна плита.

При газополум'яному напиленні покриттів із металевих сплавів з аморфною структурою обов'язковою умовою є зменшення теплового впливу на підкладку струменя полум'я, оскільки в процесі напилювання можливе нагрівання основи до $T = 700$ К та кристалізація аморфізованого покриття. Так, у газополум'яному покритті зі сплаву $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$, нанесеному на мідний зразок розміром $10 \times 10 \times 10$ мм без охолодження, некристалічні фази не виявляються. При нанесенні на більш масивну підкладку покриття мають аморфно-кристалічну структуру. Об'ємний вміст аморфної фази збільшується при застосуванні охолодження підкладки струменем газу. В покриттях із сплавів, що мають більш високу термічну

стабільність ($\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, $\text{Fe}_{67}\text{Ti}_7\text{B}_{24}\text{C}_2$, $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{14}\text{C}_{10}$), фіксуються аморфні фази навіть при напиленні без застосування додаткового охолодження.

Для нанесення газополумених покриттів з некристалічною структурою переважно застосовують ацетилен-кисневу горючу суміш. При використанні горючої суміші пропан – бутан – кисень спостерігається незначне окислення частинок порошку, яке особливо посилюється для сплавів, що мають велику спорідненість до кисню ($\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$). Для більш тугоплавких сплавів ($\text{Fe}_{67}\text{Ti}_7\text{B}_{24}\text{C}_2$ і $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{14}\text{C}_{10}$) спостерігається неповне розплавлення порошку.

Плазмово-дугове напилення отримало найбільше розповсюдження серед газотермічних методів нанесення покриттів як гнучкий та рентабельний в промисловому відношенні метод. Завдяки значній продуктивності, а також високій температурі та швидкості напилюваних частинок стало можливим розглядати метод плазмово-дугового напилення як важливий засіб для формування метастабільних станів у металевих сплавах.

Основним інструментом в установках для нанесення плазмових покриттів є газорозрядний пристрій – плазмотрон (рис. 3.28). При подачі газу плазму генерують за допомогою незалежної електричної дуги постійного струму, яка збуджується між вольфрамовим катодом і охолоджуванім водою соплом – анодом. В результаті формується високотемпературний потік – плазмовий потік, який витікає з каналу сопла. Напилюваний матеріал вводиться в цей струмінь, нагрівається, плавиться й у вигляді двофазного потоку направляється в сторону основи. Серед газів, що утворюють плазму, найбільш часто використовують аргон, азот або суміші аргону з азотом, воднем або гелієм. При напиленні плазмово-дуговим методом у захисній атмосфері досягали аморфізації сплаву $\text{Zr}_{40}\text{Cu}_{60}$. Покриття наносили на мідний рухомий диск, який інтенсивно охолоджували зсередини водою. Плазмотрон закріплювали на рухомій каретці для отримання покриття рівномірної товщини. За даною технологією можливе

досягнення високої якості покриттів з аморфною структурою, проте зважаючи на необхідність застосування водоохолоджуваного диска та захисної атмосфери, можливість їх використання ускладнено.

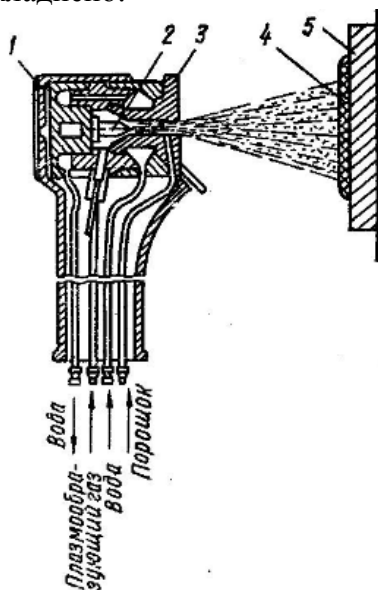


Рис. 3.28. Схема установки для плазмово-дугового напilenня:
1 – корпус плазмотрона; 2 – вольфрамовий катод; 3 – мідне сопло; 4 – покриття; 5 – основа.

Нанесення покриттів з аморфною структурою можливе при використанні відносно простих технологічних прийомів. Так, методом плазмово-дугового напilenня отримані на мідній плиті повністю аморфізовані покриття зі сплаву $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ із застосуванням відхилення теплового потоку в сторону від основи. Покриття зі сплавів $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, $\text{Fe}_{71}\text{Cr}_{10}\text{P}_{12}\text{C}_7$, $\text{Fe}_{67}\text{Ti}_7\text{B}_{24}\text{C}_2$, $\text{Fe}_{69}\text{B}_{15}\text{C}_{14}\text{Si}_2$ мають, в основному, аморфну структуру. Плазмові покриття зі сплаву $\text{Fe}_{83}\text{V}_{17}$ мають аморфно-кристалічну структуру (частка кристалічних включень становить 20-40 %). Оскільки як товщина деформованих частинок для сплавів Fe-B знаходиться в інтервалі 5...15 мкм, то ці дані підтверджують результати моделювання структуроутворення при напilenні.

Методом плазово-дугового напилення також було отримано аморфно-кристалічні покриття зі сплавів, які важко аморфізувати – Ni_3B , $\text{Fe}_{61}\text{B}_7\text{C}_2$, $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{14}\text{C}_{10}$ та ін. Для аморфізації покриттів із зазначених сплавів напилювали кристалічні порошки розміром менше 100 мкм при режимах, що забезпечують їх повне розплавлення. Є повідомлення про застосування аморфних порошоків для плазово-дугового напилення. Зокрема, були отримані аморфні зносо- та корозійностійкі покриття з частково кристалічною структурою зі сплаву Ni-Mo-Cr-B .

Великий практичний інтерес для формування захисних покриттів з металевих сплавів має детонаційно-газове напилення. При відносно високій вартості обладнання та більш низькій продуктивності в порівнянні з газоплазовим і плазово-дуговим напиленням цей метод володіє важливими перевагами при здійсненні надшвидкого гартування: більш високі швидкості напилюваного матеріалу та менший тепловий вплив газового потоку на підкладку. Внаслідок цього досягаються більші ступені деформації частинок при їх твердінні на основі (а значить, і більш високі швидкості охолодження) і зникає необхідність застосування додаткових технологічних прийомів для зменшення перегріву підкладки. Покриття, які отримано детонаційним напиленням, володіють великою міцністю зчеплення з основою та меншою пористістю, що також розширює можливості їх застосування.

Робочий цикл напилення в будь-якій конструкції детонаційної установки складається з наступних основних етапів: 1) заповнення каналу горючою сумішшю; 2) дозування і подача порошку в канал установки; 3) займання та згоряння горючої суміші, яке відбувається в умовах нестационарного поширення полум'я в детонаційній хвилі; 4) формування потоку напилюваних частинок, їх прискорення у напрямку поширення детонації та нагрівання продуктами згорання за фронтом детонаційної хвилі; 5) витікання продуктів детонації з відкритого кінця каналу в повітря; 6) ударна взаємодія імпульсного двофазного потоку продуктів детонації та частинок

порошку з напилюваною поверхнею, що супроводжується утворенням одиничної плями напilenня. Крім того, процес заповнення каналу горючою сумішшю зазвичай виконується з попередньою продувкою флегматизуючим газом, що виключає можливість займання горючої суміші при контакті з гарячими продуктами детонації. Серед горючих газів найчастіше використовують ацетилен і пропан-бутан.

Пристрій для напilenня (рис. 3.29) – це канал круглого або прямокутного перерізу, закритий з одного кінця, з механізмом для періодичної подачі горючої суміші газів і порошку і концентричним джерелом для періодичного займання горючої суміші. Під час вибуху порошок набуває великої кінетичної енергії і швидкість частинок на відстані 75 мм від зрізу стволу установки досягає 800 м/с і більше.

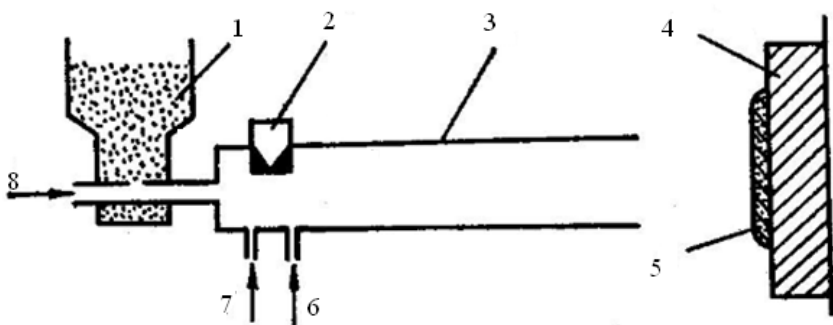


Рис. 3.29. Схема детонаційно-газового пристрою для напilenня покриттів: 1 – бункер з порошком та пристроєм для дозування; 2 – свічка запалювання; 3 – робочий канал; 4 – виріб для обробки; 5 – покриття; 6 – горюча суміш; 7 – флегматизуючий газ; 8 – транспортуючий газ

Методом детонаційно-газового напilenня сплавів систем Fe–P–C, Fe–B–C, Fe–Cr–B–P–C, зі складом, який близький до евтектичного, отримано аморфні покриття товщиною 1,5...2 мм. При детонаційно-газовому напilenні досягнуто також аморфізація сплавів $Ni_{60}Nb_{40}$, $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, $Fe_{69}Si_2C_{14}B_{15}$. Це свідчить про те, що швидкості охолодження в даному випадку перевищують 10^5 К/с.

Аморфні детонаційні покриття з металевих сплавів мають велику газонасиченість і більша частина газів присутня у вигляді твердих розчинів. Вміст кисню в аморфному покритті зі сплаву Fe-B-C досягає 1%, водню – 0,01%; азоту – 0,4%, що значно (за воднем більш ніж на порядок) перевищує рівноважні концентрації. Кисень у таких покриттях частково зв'язаний в оксидну фазу.

Аморфізація металевих сплавів при детонаційно-газовому напиленні досягається як при використанні детонуючої ацетилен-кисневої, так і пропан-бутан-кисневої суміші. У разі застосування ацетилену для виключення утворення вільного вуглецю (сажі) необхідно застосовувати суміш, в якій вміст кисню менше 53%. Наявність вільного вуглецю небажано, оскільки він є дефектним включенням, що знижує міцність покриття. Можлива також хімічна взаємодія вільного вуглецю з компонентами сплаву. Так, зокрема, в покриттях із сплаву Ni₆₀Nb₄₀, отриманих при таких режимах, поряд із аморфною фазою присутній карбід ніобію. При напиленні сплавів, які містять компоненти з великою спорідненістю до кисню, його вміст у детонаційній суміші не повинен перевищувати 56% через небезпеку окислення.

Методи типу зварювання. Методи типу зварювання можна використовувати для швидкого гартування розплаву шляхом обмеження товщини шару, що розплавляється, а потім охолоджується. Ці методи дозволяють короткими імпульсами великої енергії розплавляти поверхневий шар матеріалу й охолоджувати його зі швидкістю до 10^{10} К/с. Методи зварювання зводяться до двох типів: переривчастого способу розплавлення гострофокусним високоенергетичним імпульсом на поверхні та безперервного способу поверхневого гартування високоенергетичним променем, що переміщується відносно матеріалу. Основний недолік цих методів полягає в невеликій глибині оброблюваного шару через обмеження, що пов'язані зі швидкістю охолодження.

Лазерна обробка. Лазерне випромінювання має низку унікальних властивостей (високою щільністю енергії, вузькою направленістю, монохроматичністю і когерентністю) та дозволяє локалізувати в часі та просторі енергію зі щільністю потужності від гранично малої величини до 10^{18} Вт/см³. Завдяки впливу лазерного випромінювання на матеріал при малій тривалості (10^{-4} ... 10^{-10} с) і крутому задньому фронті імпульсу можливо отримувати в поверхневому шарі матеріалів товщиною 2...20 мкм швидкість гартування 10^6 ... 10^{10} К/с, яка є достатньою для отримання аморфного стану. Процес лазерної аморфізації поверхні можна здійснювати безпосередньо у сплавах евтектичних складів, у тому числі і на основі заліза, а також на інших матеріалах, які вкрито схильними до аморфізації одно- або багатокомпонентними складовими. При цьому основними факторами, що впливають на аморфізацію поверхні матеріалів, є щільність потужності лазерного випромінювання, тривалість його дії на матеріал, просторова й часова структура теплового імпульсу, теплофізичні властивості матеріалу. Оптимізація цих параметрів зводиться до вибору таких умов, за яких би пригнічувався епітаксійний ріст поверхневих шарів матеріалу. Найбільш складним з точки зору підбору оптимальних режимів для аморфізації є плавлення та подальше гартування матеріалів, що знаходяться в порошкоподібному стані. В цьому випадку при енергетичному впливі лазерного випромінювання можуть протікати наступні процеси: плавлення частинок легкоплавкого компонента, розчинення в цьому розплаві та плавлення тугоплавкого компонента, змішування компонентів в рідкій фазі та гартування розплаву. Внаслідок неоднорідності розподілу енергії по перерізу лазерного променя ці процеси можуть зазнавати змін як у часі, так і в просторі.

Як приклад змін теплофізичних властивостей матеріалів можна відзначити, що для Cu, Zn, Fe та інших металів є характерною зміна їх теплопровідності при лазерному гартуванні приблизно на порядок. Зміни умов теплопровідності із зони обробки можна досягти як за рахунок застосування композиційних матеріалів, так і шляхом використання

матеріалів-підкладок з високою теплопровідністю. Залежно від вимог, що висуваються до різних деталей, використовують як опромінення масивних зразків з матеріалів, які за хімічним складом схильні до аморфізації, так і лазерне оплавлення покриттів з сплавів, які попередньо нанесені на масивну підкладку. При цьому використовують імпульсні лазери з модульованою добротністю або неперервне випромінювання газових лазерів при переміщенні оброблюваної деталі. Аморфізацію поверхні спостерігали при впливі імпульсу лазера з густиною енергії $3,5 \text{ Дж/см}^2$ і тривалістю 15 нс на поверхні алюмінію, модифікованих чавунів, сплавів Pd–Cu–Si, Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ та ін.

Значний інтерес викликає використання для аморфізації лазерів мікросекундної тривалості. Сплави Fe₈₂B₁₈, Fe₇₉B₂₁, Fe₇₇B₁₉Si₄, що характеризуються різною схильністю до аморфізації при гартуванні з рідкого стану, опромінювались у вакуумі імпульсами лазерного випромінювання тривалістю 4 мкс при частоті проходження 1 кГц. При енергії 2 Дж глибина переплавленого шару складала приблизно 10 мкм. В цьому випадку зафіксовано утворення аморфних фаз, за винятком сплавів Fe–B. Певні результати отримано при використанні лазерної аморфізації із застосуванням покриттів. На поверхню масивних зразків із інструментальної сталі (2,1% C; 12 % Cr) і монокристалічного ніобію наносився різними методами шар порошку Fe₈₀B₂₀ товщиною 40 мкм. Поверхня зразка оплавлялася випромінюванням неперервного лазера потужністю 3 кВт при швидкості відносного руху 0,2 м/с. Переплавлення охоплювало шар підкладки товщиною 20 мкм. За таких умов спостерігалось утворення аморфного шару на поверхні, а при русі вглиб зразка проявлялася дендритна зона та зона термічного впливу.

Електронно-променева обробка матеріалів з метою аморфізації поверхні отримала менше поширення у порівнянні з лазерною обробкою. Метод обробки електронним пучком є більш ефективним щодо передачі енергії оброблюваному матеріалу, однак вимагає роботи у вакуумі. При електронно-

променевій обробці також можна досягти високих швидкостей гартування. Так, при обробці нержавіючої сталі електронним пучком потужністю 30 Вт із швидкістю переміщення 0,6 м/с глибина розплавленого шару складала 40 мкм, а швидкість охолодження досягала 10^7 К/с. За допомогою імпульсного електронного пучка тривалістю 0,1 мкс, енергією 0,35 MeV і щільністю потужності 3 ГВт/см² на поверхні сплавів Fe₇₂Cr₈P₁₃C₇ і Fe₄₀Cr₄₀P₁₃C₇ досягали аморфізації шару товщиною 30...50 мкм.

Перспективним є застосування електронно-променевої обробки для формування аморфізованих покриттів на різні матеріали. При переплавці електронним променем покриття зі сплаву Ni₆₀Nb₄₀, який напилено на монокристали ніобію та сталі, отримували аморфний шар. В даному випадку зразок обертали зі швидкістю 15 с⁻¹ та переміщували його вздовж осі зі швидкістю 0,1 см/с. Одночасно здійснювали розгортку електронного променя на довжині 1 см уздовж осі зразка з частотою 1 кГц. Аморфні покриття отримали також на сплавах Fe₈₀P₁₃C₇ за допомогою електронних пучків потужністю 50...200 Вт при швидкості переміщення променя 3...5 см/с.

Для отримання некристалічних шарів на поверхні металевих матеріалів застосовують також *обробку плазовими потоками*. Дія на поверхню масивних зразків сталей 30ХГБН2А і Ш15 потоком водневої плазми зі щільністю частинок $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³, швидкістю $5 \cdot 10^5$ м/с, тривалістю імпульсу 5...10 мкс та енергією протонів 10^3 еВ призвела до появи аморфного шару товщиною 10...15 мкм. Аморфний шар товщиною 5 мкм отримано на поверхні сплаву Fe₇₇B₁₉Si₄ при обробці згусткам дейтерієвої плазми, що генерується плазовим інжектором. Щільність енергії, яка передавалась зразку за 3 мкс, становила 60...70 Дж/см².

При обробці поверхні *електроіскровим розрядом* отримували аморфний шар у сплаві Fe₈₆B₁₄ товщиною 3...5 мкм. При зануренні зразків у гартівну діелектричну рідину електроіскровий розряд використовували для отримання аморфних порошків сплавів Fe₄₀Ni₄₀B₂₀, Fe₇₀Ni₁₀P₁₃C₇ та ін.

Електроіскровим методом отримано також шари зі сплавів Fe–Cr–P–C та Ni–Cr–B–Si, що мають аморфно-кристалічну структуру.

Атомне осадження. Для отримання некристалічних металевих матеріалів застосовують метод іонно-плазмового розпилення, який дозволяє наносити шари з аморфною структурою товщиною від кількох нанометрів до 1 см. Іонне розпилювання відбувається за рахунок бомбардування швидкими частинками мішеней, виготовлених з осаждованого матеріалу. Для цього використовують діодні, тріодні та багатоелектродні системи, а також іонні джерела. В тріодній системі емітовані катодом електрони сприяють утворенню плазми за рахунок ударної іонізації. Осадження іонів на мішень здійснюється за рахунок прикладання до неї негативного потенціалу. При цьому крім позитивних іонів на підкладку можуть також конденсуватися нейтральні атоми. При відстані від мішені до підкладки приблизно 2 см швидкість осадження атомів в центрі підкладки складала приблизно половину швидкості ерозії мішені. Для отримання аморфних структур у процесі осадження здійснюють охолодження підкладок. При цьому важливим є вибір матеріалу підкладки та стан її поверхні. Якщо коефіцієнт термічного розширення матеріалу, що наноситься, і підкладки різні, то виникають напруження на межі між ними, які руйнують напилені шари. Матеріал підкладки також впливає на формування внутрішніх напружень у покритті. Методом іонно-плазмового розпилення при 0,01 Па аргону отримані порівняно товсті (0,3 ... 0,5 мм) аморфні плівки сплавів Fe₈₃B₁₆, Co₆₃Fe₈Si₁₃B₈, систем La–Fe, Sm–Co та інші. При цьому застосовували розігрів плазми пучком електронів і водяне охолодження підкладки. Швидкість напилення становила 20...80 нм/с.

Висока швидкість осадження може бути досягнута при магнетронному розпиленні. При застосуванні магнітного поля, паралельного мішені, вторинні електрони утримуються біля мішені, викликаючи значну додаткову іонізацію атомів інертного газу. За допомогою високочастотного магнетронного

розпилення напилюють аморфні плівки на основі металів групи заліза для магнітних записуючих і магнітооптичних систем. Ефективне напilenня сплавів систем Fe–Gd і Fe–Tb здійснювали із мішенню завтовшки до 2 мм діаметром 100 мм при відстані від мішені до основи, рівній 5...6 см. Сучасні установки високошвидкісного розпилення дозволяють формувати аморфні шари зі швидкістю 0,02...0,05 мкм/с.

Термічне випаровування у вакуумі. Процеси нанесення аморфних металевих шарів термічним випаровуванням включають нагрів у високому вакуумі матеріалу до температур випаровування та направлення потоку атомів або молекул на охолоджену підкладку. Для випаровування використовують резистивний, електронно-променевий, індукційний, дуговий і лазерний нагріви. Випаровування матеріалу в більшості випадків здійснюється з охолоджуваного водою тигля, зі стінками якого розпорошуваний матеріал має мінімальний контакт. Теплопровідна підкладка забезпечує ефективний відвід енергії, що віддається атомами сплаву в процесі конденсації. Для запобігання швидкого нагріву підкладки джерело випаровування віддаляють на 25-30 см. При цьому за рахунок променевої енергії джерела випаровування та кінетичної енергії конденсованих атомів можлива часткова кристалізація аморфних шарів.

Методами термічного випаровування отримують аморфні плівки різних металів і сплавів, в тому числі і таких, які неможливо перевести в некристалічний стан іншими способами. Зокрема, цими методами отримано аморфні модифікації таких металів, як Mg, Cr, Hf, Nb, Ta, Ni, Mo, W, Re, Gd та інші. Однак аморфні фази чистих металів, що утворюються при низькотемпературній конденсації, існують в достатньо вузькому температурному інтервалі (до 50 K), вище якого вони кристалізуються.

Хімічне та електричне осадження. Ряд аморфних сплавів можуть бути отриманими хімічним або електрохімічним осадженням. Електрохімічний синтез відрізняється від інших способів отримання некристалічних сплавів порівняльною

простотою, що забезпечує значне розширення діапазону товщин плівок і покриттів та є основним способом отримання деяких матеріалів в аморфному стані. Метод електроосадження дозволяє ефективно варіювати в широких межах структурою та властивостями аморфних сплавів шляхом зміни напруги на катоді, температури електроліту, природи та концентрації компонентів, що осаджуються. При ідентичних умовах аморфні покриття ряду сплавів на основі *d*-перехідних металів можна отримати тільки в певному інтервалі складів. При цьому суттєвим фактором, що визначає можливість утворення аморфних структур, є природа та концентрація компонентів сплаву. Характерною особливістю електро-хімічного осадження аморфних сплавів на катоді є поява на кривих $j = f(V)$ в області потенціалів, які безпосередньо передують утворенню некристалічних структур, ділянки із затримкою росту струму при зсуві потенціалу на 10...50 мВ. При збереженні постійного складу сплавів і умов електрохімічного синтезу підвищення швидкості процесу електроосадження може сприяти отриманню більш досконалих аморфних структур. Однак на відміну від швидкого гартування з розплаву та вакуумного випаровування, в яких виникнення аморфного стану істотно залежить від швидкості процесу, при електрохімічному синтезі густина струму такої ролі в певному інтервалі, характерному для обраного складу сплавів, не відіграє.

Для електрохімічного осадження використовують анод з чистого металу і катод з міді або берилієвої бронзи. Обидва електроди поміщають у відповідний електроліт, температура якого підтримується постійною, а густина струму становить 0,1...1 А/см². Електролітичним осадженням отримували зразки аморфних сплавів Со – Р товщиною 10...100 мкм. При цьому використовували електроліт наступного складу, г/л: СоСl·6Н₂О – 160...190, Н₃РО₄ – 50...65, СоСО₃ – 30...40.

Аморфні структури спостерігали лише при концентрації фосфору $9 < P < 25$ % за об'ємом, а при відхиленнях його вмісту за ці межі в аморфній матриці були присутніми кристалічні фосфіди.

При хімічному осадженні некристалічних сплавів здійснюється автокаталітичний процес без підведення електричного струму. Під час процесу кислотність і температура реактиву повинні підтримуватися постійними. При неперервному хімічному осадженні протягом багатьох днів отримували плівки аморфних сплавів системи $\text{Co}-\text{P}$, що містять 5...9 % (по об'єму) товщиною до 0,2 мм.

Спільним недоліком методів електролітичного хімічного осадження при отриманні некристалічних плівок з металевих сплавів є необхідність ретельного підбору реактивів, які забезпечують певний склад сплаву в процесі його формування. Отримання товстих покриттів багатокомпонентних аморфних сплавів цими методами ускладнене, оскільки в процесі їх формування спостерігається концентраційна неоднорідність елементів по товщині покриттів, що призводить до зміни структурних властивостей. Широке використання електролітичного та хімічного осадження стримується їх відносно низькою продуктивністю.

Вплив на кристалічну структуру. Переведення кристалічних тіл в аморфний стан нетермічними способами засновано на досить сильному впливі зовнішніх сил. При цьому атоми можуть залишати свої рівноважні позиції, наприклад за рахунок одержання ззовні імпульсу енергії. В ході твердофазних реакцій при певних умовах часто відбувається розпад структури вихідних речовин без побудови нової кристалічної структури з періодичним розташуванням атомів.

Радіаційний вплив. Іонна імплантація є способом впровадження атомів легуючих елементів у поверхневі шари твердих тіл. Пучок іонів, який формується будь-яким джерелом, аналізується за масами і з заданою швидкістю направляється на мішень, всередині якої сповільнюється в результаті серії зіткнень. Імплантація іонів у поверхневий шар металів може при відповідних умовах привести до утворення аморфного стану. Так, аморфні фази в тонких поверхневих шарах виявлені в залізі, кобальті, нікелі, міді, нержавіючій сталі після впровадження

іонів P^+ , B^+ і Du^+ , в алюмінії після впровадження іонів P^+ і As^+ , у міді після впровадження іонів Ag^+ , W^+ і Ta^+ . При цьому імплантація іонів дозою 10^{17} іон/см² здійснювалася при енергії 40 кеВ. У разі імплантації іонів фосфору в Fe, Ni та Co шари, що містять близько 10 об. % P, є ще кристалічними. При 15 об. % P з'являються ознаки аморфної фази, а при концентраціях фосфору більше 25 об. % вся плівка товщиною 60 нм стає аморфною. При імплантації перехідних металів іонами N^+ , Pb^+ , Ni^+ і Kr^+ аморфні фази не утворюються. Передбачається, що фізико-хімічні чинники, які визначають стабільність аморфної фази в одержаних методом швидкого гартування з розплаву, можуть бути використаними і в разі імплантованих шарів.

Перевагами методу іонної імплантації є стабільність процесу, можливість чіткого управління параметрами, широке варіювання складів некристалічних матеріалів та отримання шарів на порівняно великій площі. Основним недоліком є мала товщина шару, яка складає кілька сотень нанометрів. Підвищення товщини імплантованих шарів можливе за рахунок збільшення енергії іонів за умови контролю теплового впливу іонного пучка з метою уникнення кристалізації в процесі імплантації.

Нейтронне та електронне опромінення. При опроміненні матеріалів швидкими нейтронами, електронами або під дією сильно прискорених іонів порушується періодичність розташування іонів у вузлах кристалічної решітки. При цьому не спостерігається проміжної стадії переходу твердого тіла в розплав. Товщина некристалічного шару обмежується глибиною проникнення випромінювання в матеріал. Так, зокрема, при бомбардуванні монокристалів Ge іонами кисню з енергією 10^5 еВ при дозі опромінення 10^{15} іон/см² отримано аморфні шари германію товщиною 60 нм. При дослідженні тонких плівок еквіатомної інтерметалічної сполуки NiTi у процесі її опромінення іонами Ni^+ з енергією 390 кеВ фіксували перехід мартенситу в аморфну фазу. Цей сплав також аморфізується при опроміненні електронами енергією 1,5 МеВ. Перехід в аморфний стан спостерігається також в сплавах FeNi + Fe₂Ti,

ZnCu, $Zr_2Al + Zr_3Al$, NiAl, Ni_2Al , Ni_3Al , CuTi, $Cu_3Ti_2 + Cu_4Ti$, Nb_2Ni_6 , $CoTi + Co_3Ti$ та інших при опроміненні їх електронами енергією 2 МеВ.

Механічний вплив. При механічній обробці матеріалів, наприклад, при шліфуванні, поліруванні і різних видах тертя, часто виникають аморфні поверхневі шари. Отримання аморфних порошків спостерігається також у вихідних кристалічних сплавах систем Ni–Nb і Cu–Zr. Синтез аморфних порошків досягається при механічному змішуванні порошків Ni, Co, Fe, Cu, Zr у співвідношенні близькому до евтектичних складів сплавів, і тривалому перемолі в кульовому млині. Цей метод отримав назву «механічне легування сумішей».

Аморфізація сплавів спостерігається також при спільній пластичній деформації вихідних компонентів. Таким способом отримано аморфні сплави систем Mg–Al, Mg–Co, Ti–Cu, Ti–Fe, Ti–Ni, Ti–Pb, Ni–Nb та інших. В цьому випадку за допомогою установки Бріджмена тонкий шар матеріалу товщиною 0,2 мм, що складається з суміші порошків, затискали між зустрічними плоскими пуансонами діаметром 6...8 мм з подальшим обертанням одного з них під тиском до 7 МПа. Аморфні сплави систем Ni–Zr і Cu–Zr отримували прокаткою в захисній атмосфері тонких порошків і фольг кристалічних металів. Температури склування та кристалізації аморфних сплавів, які отримано спільною пластичною деформацією компонентів, близькі до таких температур для сплавів ідентичного складу, отриманих методом над швидкого гартування розплаву.

Твердофазна дифузія. За відповідних умов в дифузійних металевих порах можуть утворитися дифузійні прошарки. Утворення аморфного проміжного шару зафіксовано в двошаровому зразку Ni–Hf товщиною до 250 нм. Аналогічним методом отримували аморфні сплави Zr–Co. Однією з твердофазних реакцій з утворення аморфних фаз є гідрування кристалічних сполук. При ізотермічному відпалі в інтервалі 420...490 К утворюється аморфний гідрид $Zr_3RhH_{5,5}$, а при 490...570 К – кристалічна сполука ZrH_2 і збагачена родієм аморфна фаза або кристалічна сполука. Енергія активації

процесу становить 0,5 еВ. Передбачається, що в даному випадку дифузія водню відіграє роль теплового потоку при надшвидкому гартуванні.

Особливості будови некристалічних матеріалів і покриттів. Атомну структуру некристалічних матеріалів вивчають шляхом створення моделі на основі фізичних припущень і її порівняння з експериментальними даними. Експериментально аморфні сплави досліджують методами дифракції рентгенів-ських променів, нейтронів, електронів. Застосовують також мессбауерівську спектроскопію, ядерний магнітний резонанс, феромагнітний резонанс та інші методи. Для аморфних металевих сплавів характерною є дифракційна картина, яка подібна до такої ж для металевих розплавів. Це відповідає статистично рівномірному розсіюванню центрів, що знаходяться на певній відстані один від одного. За площею під першим дифузним максимумом визначають координатне число z . Використовуючи залежність інтенсивності від кута розсіювання, можна обчислити радіальну функцію розподілу (РФР), яка визначає середнє число атомів на відстані r і $r + dr$ від деякого атома, обраного за початок відліку. Це середнє число атомів визначається величиною $4\pi r(r)r^2 dr$, а функція радіального розподілу – $4\pi r^2 \rho(r)$, де $\rho(r)$ – густина речовини. Однак, при цьому неможливо отримати повну інформацію щодо локальних угруповань атомів, способів їх утворення та руйнування.

За кривими радіального розподілу можна виявити лише середньостатистичну картину розташування атомів в аморфному тілі, але не можна судити про точне просторове розташування атомів один відносно одного.

Упорядкування в аморфних сплавах проявляються тільки в межах областей, розміри яких не перевищують декількох міжатомних відстаней. Віддаляючись від вибраного атому порядок у розташуванні оточуючих його атомів поступово розмивається. Найпростіший ближній порядок виражається в тому, що певні значення вектора, який з'єднує центри двох

атомів, зустрічаються частіше, ніж інші. Близький порядок може характеризувати топологічне (розташування атомів незалежно від їх сорту) і композиційне (розподіл атомів різного сорту) упорядкування. Якщо в однокомпонентній системі близький порядок завжди є топологічним, то в разі багатоконпонентних систем можна говорити про ступінь близького порядку, яка характеризується ступенем переважання різнойменних сусідніх атомів над однойменними.

Близький порядок аморфних сплавів істотно впливає на їх властивості. Зокрема, топологічний близький порядок визначає такі властивості, як пружні константи, внутрішнє тертя, зміна щільності. Композиційний близький порядок, в основному, впливає на температуру Кюрі, магнітну анізотропію під дією поля, фазові переходи або сегрегацію.

Труднощі в отриманні однозначних відомостей про атомну структуру аморфних металевих сплавів викликали створення різних структурних моделей. В даний час ще немає універсальної моделі некристалічного стану, придатної для будь-яких систем, яка дозволила би достатньо повно описати структуру та здійснити її зв'язок з властивостями. Інтерпретація реальних аморфних систем ускладнюється ще й тим, що структура залежить від хімічної та індивідуальної складових атомів, температурного інтервалу існування, передісторії та технологічних режимів отримання. Тому необхідно вводити уявлення про структурні дефекти в цих сплавах, які враховували б відхилення реальних некристалічних матеріалів від ідеального аморфного стану. Однак механічно переносити теорію дефектів структур матеріалів типу дислокацій, вакансій на аморфні сплави не можна.

Передбачається, що точкові, лінійні та планарні дефекти структури аморфних сплавів можна визначити як локальні області, де близький порядок відхиляється від ідеального. У разі топологічного близького порядку ці відхилення можуть характеризуватися за допомогою локальної присутності певної кількості вільного об'єму. Т. Егамі визначає дефекти як джерело внутрішніх напружень, що мають більш високі значення σ в

аморфному стані, ніж у кристалічному сплаві, тобто дефект структури аморфного стану визначається як концентратор внутрішніх напружень. При цьому дислокаційно подібні дефекти визначають як напружені області, що складаються із стиснутих і розтягнутих частин низької симетрії.

Є спроби ввести в розгляд напружень атомного рівня коефіцієнти локальної симетрії, які можуть описувати локальне оточення кожного атома. Протяжність цих дефектів становить кілька міжатомних відстаней. Інший підхід визначає дефекти аморфної структури як атомні кластери, в яких локальні параметри значно відрізняються від середньої величини.

Перспективним є уявлення про природу локальних флуктуацій щільності, які можна розглядати як прояв дефектів типу n і p . Щільність аморфного сплаву в дефектах n -типу нижча, ніж середня щільність, а в дефектах p -типу – відповідно вища, за середню щільність. Така різниця локальної щільності може становити більше 10 %. Кількість атомів, яка задовольняє умовам для включення в дефекти n -типу, приблизно дорівнює кількості атомів для дефектів p -типу. Зміни щільності, що викликаються структурною релаксацією при відпалі, пов'язують з рекомбінацією дефектів n - і p -типів.

Більш детальні відомості про особливості будови аморфних та нанокристалічних матеріалів можна знайти у навчальному посібнику [12], монографії [13].

3.6. Рідкі кристали

Речовини, які в певному температурному інтервалі вище точки плавлення поєднують одночасно властивості рідин (текучість, здатність утворення краплин) та кристалічних тіл (анізотропію), називають *рідкими кристалами*. Загальною ознакою рідких кристалів є наявність дальнього орієнтаційного порядку у розташуванні асиметричних молекул. Асиметрична форма молекул рідких кристалів забезпечує анізотропію поляризації та тенденцію до розташування молекул переважно паралельно одна до одної вздовж їх довгих (каламитики та

санидики) і коротких (дискотики) осей. Молекули рідких кристалів (мезофаз) мають подовжену палицеподібну форму, що чергуються лінійними або циклічними атомними угрупованнями.

Усі рідкі кристали поділяють на *термотропні* та *ліотропні*. Утворення термотропних рідких кристалів відбувається лише при термічній дії на речовину. Зокрема, смоли та стекла одночасно володіють властивостями твердих тіл та в'язких переохолоджених рідин. Так, кристали бензойнокислого холестерину при 418 К плавляться, утворюючи мутну рідину, яка при 452 К переходить у прозорий розплав. Якщо цей розплав охолоджувати, то при $T < 450$ К він набуває синього кольору, який швидко зникає і рідина стає мутною, а при 418 К забарвлення з'являється знову і речовина кристалізується. Перехід твердого тіла до рідинно-кристалічного відповідає руйнуванню дальнього порядку у розташуванні центрів мас молекул при збереженні упорядкування у їх орієнтації. Перехід рідких кристалів у ізотропну рідину супроводжується повним руйнуванням дальнього порядку та в зміні орієнтації молекул. Ліотропні рідкі кристали утворюються при розчиненні асиметричних об'єктів у відповідних розчинниках.

За ступенем молекулярного упорядкування рідкі кристали поділяють на *нематичні* (параазоксианізоль, розчини синтетичних поліпептидів), *смектичні* (етиловий ефір азоксибензойна кислота, водні розчини мил) та *холестеричні* (пропиловий ефір холестерину) (рис. 3.30, 3.31).

1. *Нематичний тип*. Назва "нематичний" походить від грецького слова "нема" – нитка. Під мікроскопом препарати цих речовин спостерігаються як тонкі рухомі нитки. Центри мас подовжених молекул розташовані безладно, що свідчить про відсутність трансляційного упорядкування. Допускається їх обертання навколо довгих молекулярних осей. Рідкі кристали цього типу характеризується орієнтацією подовжніх осей молекул вздовж деякого напрямку, тобто вони мають орієнтаційний дальній порядок. Упорядкованість в орієнтації поперечних осей молекул та в розташуванні їх центрів мас

відсутня. Це забезпечує свободу поступального руху молекул, а в'язкість речовини у нематичній фазі близька до в'язкості в аморфно-рідкому стані.

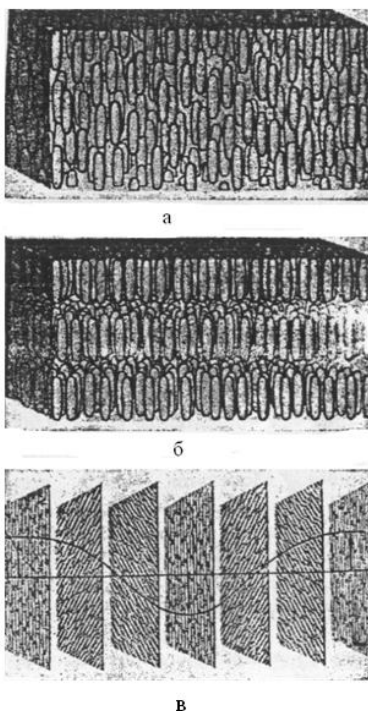


Рис.3.30. Типи рідкокристалічних структур: нематичні (а), смектичні (б), холестеричні (в)

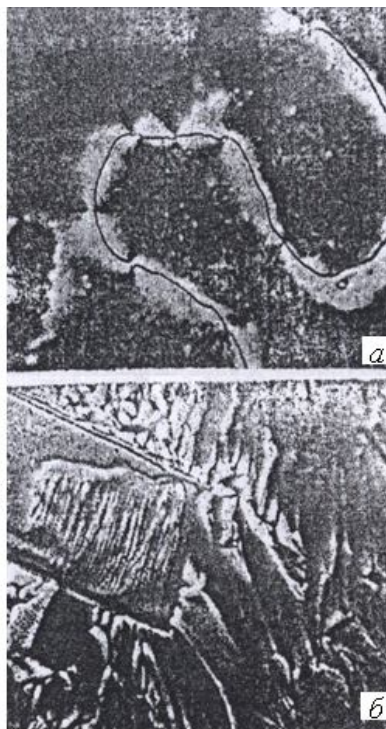


Рис.3.31. Рідкокристалічні текстури: нематична (а), холестерична (б)

2. *Смектичний тип.* Походження виразу "смектичний стан" пов'язано з грецьким словом "смеґма" — мило. Знаходячись у смектичному стані, подовжені молекули речовини утворюють шари. Довгі осі молекул у кожному шарі можуть розташовуватись як перпендикулярно до площини шару (*ортогональні смектики*), так і під деяким кутом (*похилі смектики*). Напрямок переважної орієнтації осей молекул називають директором та позначають вектором $\mathbf{n}$.

Центри мас подовжених молекул, що розташовані на рівній відстані одна від одної, рухаються у двох вимірах. Обертання молекул можливо навколо їх довгих осей. Сметичні рідкі кристали володіють анізотропією текучості. Характерною ознакою будови цих кристалів є закріплення кінців молекул у площинах, які перпендикулярні до їх подовжніх осей. Дальній порядок у розташуванні поперечних осей та центрів мас молекул відсутній. Текучість забезпечується взаємним ковзанням сметичних площин.

3. Різновидом нематичного стану є *холестерична* фаза, яка має гвинтоподібну закручену структуру. Холестерична структура утворюється хіральними (оптично активними) молекулами, що містять асиметричний атом вуглецю. Такі молекули є дзеркально-несиметричними. Вперше холестеричну мезофазу спостерігали у похідних холестерину. Холестерики подібні нематикам, у яких реалізується одномірний орієнтаційний порядок; вони утворюються при додаванні невеликої кількості (1-2 мол. %) хіральних сполук до нематиків. Молекули рідких кристалів холестеричного типу мають форму подовжених пластинок, розташованих паралельно одна до одної. Координаційний дальній порядок в них відсутній. Текучість речовини забезпечується поступальним рухом та обертанням молекул в їх площинах. Структури холестеричного типу подібні до сметичних структур, але відрізняється від них додатковим закрученням молекул у напрямку, перпендикулярному до їх довгих осей. Крок спіральної надструктури досягає декількох мікрон.

Структурні особливості. Серед стрижнеподібних мезогенів (каламитиків) найчастіше зустрічаються бензольні кільця, зв'язані між собою різними хімічними угрупованнями ($-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, $-\text{NH}-\text{CO}-$ тощо). Довжина зв'язуючих молекул приблизно дорівнює 2 нм, а товщина – 0,5 нм. Специфічна структура рідких кристалів формується внаслідок дії сил поверхневого натягу, які задають певну орієнтацію молекул на поверхні, або під дією зовнішнього електричного поля. В окремих випадках застосовують косе напилення на

поверхню молекулярних шарів або нанесення молекул спеціальних речовин-орієтантів з наступним епітаксіальним осадженням. Однорідно орієнтовані шари нематика з осями молекул, які паралельні поверхням зовнішніх пластин, формують *планарну* текстуру, а з осями, які перпендикулярні до поверхні – *гомеотропну* текстуру. Різницю між нематичними та смектичними рідкими кристалами встановлюють при спостереженні їх однорідних шарів у поляризаційному мікроскопі. Кожному типу рідких кристалів відповідає певна текстура: для нематичних – ниткоподібна, а для смектичних – палице-, конусо- або східцеподібна структури.

Нитки у нематичних рідких кристалах є лініями розриву (дисклінації) оптичної неперервності (рис. 3.32–3.33).

Нематичні, ортогональні колончасті та похилоколончасті *дискотики* утворюються молекулами у формі дисків. Колончасті фази дискотиків – це двовимірні упорядковані решітки, утворенні стовпчиками молекул-дисків, тобто в них існує двовимірний кристалічний порядок у сполучені з одновимірною рідиною. Взаємодія центральних частин молекул значно слабкіша, ніж бокових.

Рідкі кристали можна розглядати як неперервне анізотропне середовище, у якому окремі мікрообласті (домени) складаються з паралельно орієнтованих $10^4 \dots 10^5$ молекул. Сукупність таких доменів утворює відповідну текстуру рідких кристалів.

Кожний тип рідких кристалів формує характерні текстури, за якими їх можна ідентифікувати.

Нематичні рідкі кристали характеризуються *шлірен-текстурою* (рис.3.34), яка є системою тонких ниткоподібних утворень та точок з ниткоподібними «хвостами». Такі лінії називають дисклінаціями, які є точками різкої зміни напрямку орієнтації довгих осей молекул. Характерна *віялова текстура* смектиків (рис.3.34) подібна до структури звичайних твердих тіл. Це вказує на аналогію у структурній організації двовимірновпорядкованих смектиків та тривимірно впорядкованих кристалів.

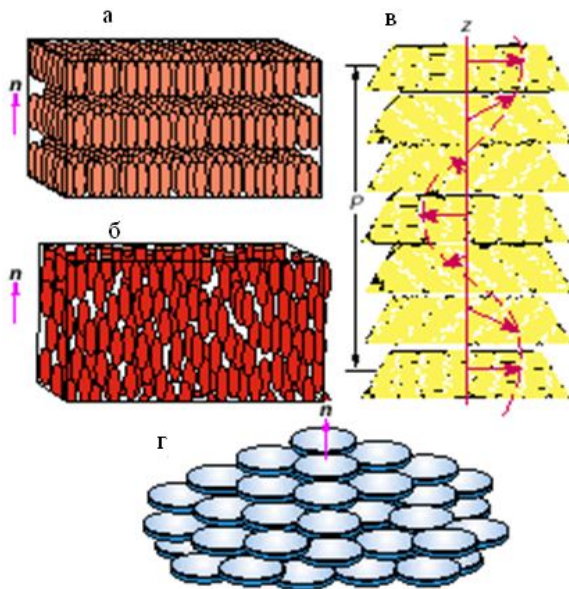


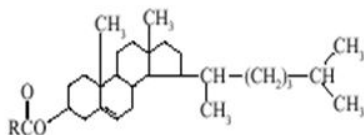
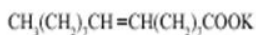
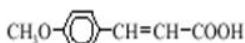
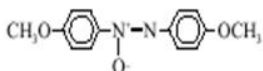
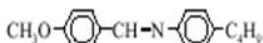
Рис.3.32. Основні типи розташування стрижнеподібних (а-б) та дископодібних (з) молекул у рідких кристалах: а – смектична, б – нематична, в – холестерична, з – дископодібна фази (n – директор)

Неорієнтовані холестерики утворюють текстуру, яка складається з окремих та зв'язаних між собою складних утворень – *конфокальних доменів*.

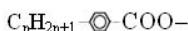
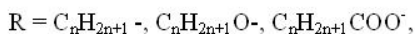
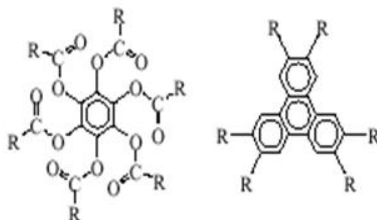
Структурні особливості смектичних рідких кристалів описують в рамках симетрії просторового семиконтиніуму першого роду. В цьому наближенні періодична будова речовин описується за одним або двома напрямками. Семиконтиніум першого роду має шарову структуру, яка визначається паралельним переносом вздовж осі c та нескінченно малими переносами у напрямках, які перпендикулярні до осі c .

Періодична спіральна структура холестериків обумовлює їх здатність селективно відбивати падаюче світло, подібно тому, як це відбувається на дифракційній решітці. При фіксованому куті відбиття умови інтерференції виконуються лише для променів одного кольору, і шар холестерика здається зафарбованим в один колір.

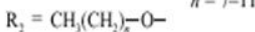
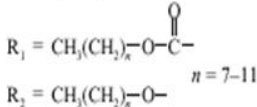
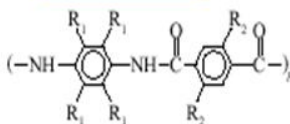
Стрижнеподібні мезогени (каламітики)



Дискотичні мезогени (дискотики)



Планкоподібні мезогени (санідики)



$n = 7-11$

Рис.3.33. Типові приклади хімічних сполук, що утворюють рідинно-кристалічні фази

Цей колір визначається кроком спіралі P , який за нормального кута падіння пов'язаний з максимумом довжини хвилі відбитого світла λ_{max} : $P = \lambda_{\text{max}} / n$, де n – показник заломлення холестерика. Цей ефект вибіркового відбиття плівкою холестерика світла з певної довжини хвилі називається *селективним*. В залежності від величини кроку спіралі, яка визначається хімічною природою холестерика, λ_{max} може належати до різних ділянок спектру (ІЧ, видимий, УФ). Це дозволяє використовувати холестерики у низці приладів.

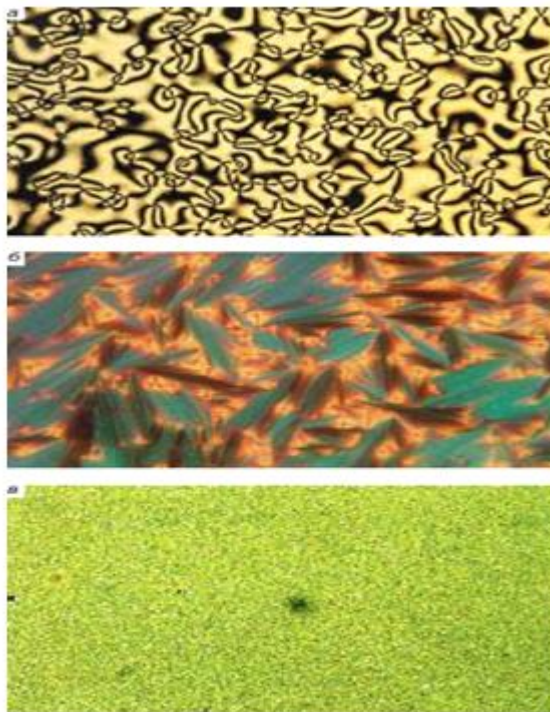


Рис.3.34. Типові текстури нематичних (а), смектичних (б) та холестеричних (в) рідких кристалів:
 а – шлірен, б – віялова, в – конфокальна текстури

Ліотропні рідкі кристали утворюються при розчиненні низки амфіфільних сполук у відповідних розчинах (водні системи багатьох мил, вірусу табачної мозаїки деяких поліпептидів тощо). У порівнянні з термотропними рідкими кристалами вони характеризуються більш складною структурою. Тип структурної організації в ліотропних системах визначається концентрацією речовини та температурою. У складі амфіфільних сполук містяться молекули гідрофільних та гідрофобних груп. Такі сполуки широко розповсюджені у природі. Найчастіше ліотропні рідкі кристали утворюються біологічними системами, що функціоналізуються у водних середовищах. Так, будь-яка жирна кислота є амфіфільною,

молекули якої складаються з *полярної «голівки»* (COOH-група) та вуглецеводневого «хвоста» $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n -]$. Подібні сполуки при розчиненні у воді утворюють мицелярні розчини, у яких полярні голівки стирчать назовні, знаходячись у контакті з водою, а контактуючі між собою вуглецеводневі «хвости» направлені всередину. Такі мицели (рис.3.35) є тими структурними елементами, з яких формуються ліотропні рідкі кристали.

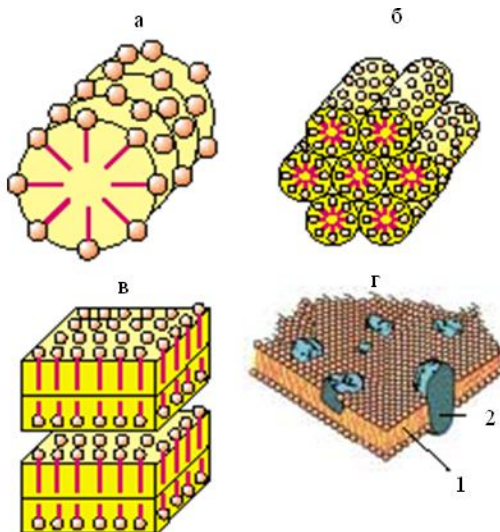


Рис. 3.35. Типи ліотропних рідинно-кристалічних структур, утворених арфіфільними молекулами у водних розчинах: *а* – циліндрична мицела, *б* – гексагональна упаковка циліндричних мицел, *в* – ламелярний смектичний рідкий кристал, *г* – будова мембрани, що складається з фосфоліпідного підвійного шару (1) та молекул білків (2)

Найяскравіше особливості ліотропних рідких кристалів проявляються у біологічних системах, які поєднують лабільність з високою схильністю до самоорганізації. Типовими представниками ліотропних структур є мембрани, що складаються з подвійного шару фосфоліпідів, у якому «розчинені» білки, полісахариди, холестерин та інші життєво важливі компоненти (рис. 3.36). Така анізотропна будова

мембрани захищає її внутрішню частину від дії зовнішніх чинників та забезпечує високі транспортні властивості (проникність, перенос іонів тощо). Це надає клітині визначальну роль у процесах життєдіяльності. Зазначимо, що ліотропний мезоморфізм біологічних нанооб'єктів досить складний і потребує комплексного дослідження сучасними методами діагностики.

Термотропні рідкі кристали знаходяться у мезоморфному стані в певних температурних межах: за нижньою межею речовина є твердим кристалом, а за верхньою межею – звичайна рідина. Більшість рідких кристалів існує в інтервалі 230...470 К. Розмір рідкокристалічного впорядкування (доменів) складає $10^{-2} \dots 10^{-1}$ мм. Під дією електричних або магнітних полів відбувається орієнтація доменів. Холестиричні рідкі кристали досить чутливі до змін температури та тиску. В певних інтервалах зовнішніх параметрів спостерігається зміна їх структурної будови, внаслідок чого змінюються оптичні властивості.

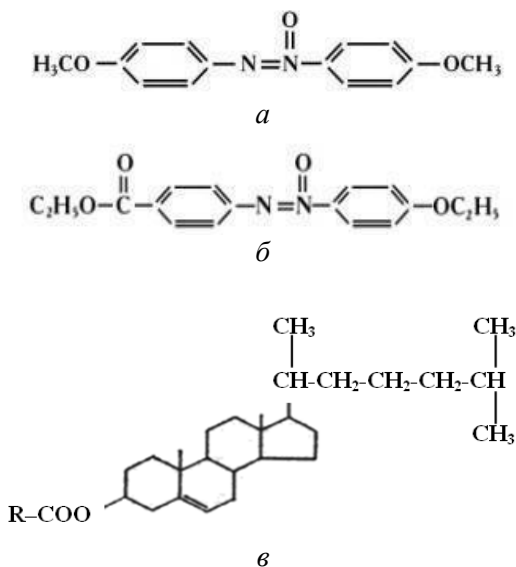


Рис. 3.36. Формульний запис хімічної будови рідких кристалів: параазоксианізол (а), етиловий ефір азоксибензойної кислоти (б), пропіловий ефір холестерину (в)

Деякі термотронні рідкі кристали знаходяться у двох мезоморфних станах, а структурні перетворення 1 роду відбуваються за схемою: твердокристалічна $\rightarrow$ смектична $\rightarrow$ нематична $\rightarrow$ аморфно-рідинна фази. Теплота перетворення рідких кристалів в аморфну рідину у десятки разів менше теплоти плавлення органічних твердих кристалів.

Анізотропія фізичних властивостей. Рідкі кристали характеризуються анізотропією пружності, електропровідності, в'язкості, володіють магнітною та оптичною анізотропією. При збільшенні температури анізотропія властивостей цих кристалів зменшується, що зумовлено зменшенням упорядкованості у розташуванні молекул. У магнітному полі рідкі кристали орієнтуються так, щоб вісь симетрії їх молекул була паралельна силовим лініям магнітного поля $\mathbf{H}$. В електричних полях вісь симетрії молекул може розташовуватись як паралельно, так і перпендикулярно силовим лініям електричного поля $\mathbf{E}$.

Питома діаманітна сприйатливість $\chi_{\parallel}$ нематичного рідкого кристалу вздовж напрямку оптичної осі менше сприйатливості $\chi_{\perp}$ у напрямку, який перпендикулярний осі. Подібна закономірність спостерігається також для діелектричної проникливості $\varepsilon_{\perp} > \varepsilon_{\parallel}$. Характерно, що при збільшенні температури різниця $\Delta\chi$ та $\Delta\varepsilon$ зменшується. Нематичний рідкий кристал оптично неактивний. Однак, якщо в такий кристал ввести оптично активні домішки, то формується холестерична структура, яка призводить до обертання площини поляризації. Прикладом такої суміші є *n*-азоксианізол з домішками каніфолі.

Для рідких кристалів характерні досить великі значення показників подвійного заломлення. Так, для *n*-азоксифенетолу різниця показників заломлення звичайного n_0 та незвичайного n_e променів складає $\Delta n = (n_e - n_0) = 0,37$. Величина Δn зменшується зі збільшенням температури.

Рідкі кристали володіють сильним дихроїзмом, тобто вони по різному поглинають промені, що розповсюджуються у різних напрямках, і вектор яких коливається у різних площинах. Явище дихроїзму рідких кристалів використовується для виготовлення поляроїдів. Холестеричні рідкі кристали володіють значною

оптичною активністю, яка на два-три порядки перевищує оптичну активність органічних рідин та твердих кристалів. Ці кристали різко змінюють колір при зміні температури середовища на десяті долі градуса або при зміні складу речовини на долі проценту.

Величина оптичної активності дорівнює

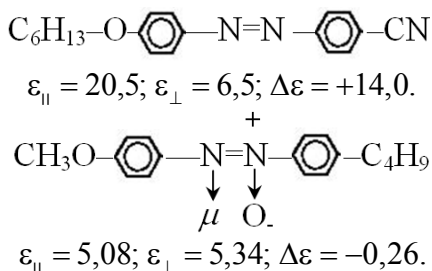
$$\alpha = -4,5 \cdot 10^4 \frac{nP^2}{\lambda^2}, \quad (3.38)$$

де n – показник подвійного променезаломлення, P – крок гвинта структури, λ – довжина хвилі.

Обертання площини поляризації холестеричними рідкими кристалами залежить від структури агрегатів молекул, а не від структури самої молекул.

Основними фізичними ознаками рідких кристалів є наявність орієнтаційного упорядкування, обумовленого анізотропною формою молекул. Ступінь упорядкування у рідких кристалах визначається параметром порядку $S = 1/2(3\cos^2\theta - 1)$, де θ – кут між віссю молекули рідкого кристалу та переважним напрямом всього ансамблю, який визначається директором $\mathbf{n}$. У повністю розупорядкованій ізотропно-рідкій фазі $S=0$, а в ідеальному твердому кристалі $S=1$. Саме існування орієнтаційного порядку обумовлює анізотропію фізичних властивостей рідких кристалів. Зокрема, анізотропна форма молекул каламітиків визначає показник подвійного променезаломлення (Δn) та діелектричну анізотропію ($\Delta \epsilon$), величини яких складають $\Delta n = n_{\parallel} + n_{\perp}$ та $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp}$, де показники заломлення ($n_{\parallel}, n_{\perp}$) та діелектричні константи ($\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp}$), що відповідають паралельній ($\parallel$) $\epsilon_{\parallel}$ та перпендикулярній ($\perp$) орієнтації довгих осей молекул відносно директора. У рідких кристалах значення $\Delta n = 0,3 \dots 0,4$ та в залежності від хімічного складу і будови молекул змінюються в широких межах. Величина та знак $\Delta \epsilon$ залежать від співвідношення анізотропії поляризованості молекул, величини дипольного моменту D та кута між напрямом D та довгою віссю молекул.

Приклади рідких кристалів з різними знаками $\Delta\epsilon$ наведені нижче.



Нагрівання рідких кристалів супроводжується зниженням орієнтаційного порядку та зменшенням значень Δn та $\Delta\epsilon$. Істотні зміни структури та фізичних властивостей рідких кристалів спостерігаються під дією електричних, магнітних полів та зовнішнього механічного впливу.

Приклади на основі рідких кристалів. Рідкі кристали застосовуються в системах обробки та відображення сигналів, які використовують їх електричні властивості (електронні індикатори, мікрокалькулятори, керовані екрани, оптичні затвори, медичні індикатори тощо). Широке застосування мають монодоменні шари нематиків, у яких напрямки орієнтації молекул на поверхнях утворюють між собою кут 90° . В цьому випадку орієнтація осей молекул всередині зазору між пластинами залежить від їх відстані до поверхонь. В оптичних комірках плоский шар рідкого кристалу обмежений скляними пластинами з нанесеними на них прозорими електродами. Товщина шару фіксується діелектричними прокладками (слюда, тефлон, поліетилен), які розташовані між пластинами (рис.3.37). Підключення до електродів електричної напруги призводить до зміни орієнтації молекул внаслідок чого змінюється коефіцієнт поглинання світла. Такі комірки використовуються в керованих оптичних трансформаторах та телевізорах з рідкокристалічним екраном. На 1 м^2 такого екрану розміщується більш як 10^4 рідкокристалічних комірок червоного, зеленого та синього кольору. Під дією телевізійного сигналу відбувається зміна

поглинання відповідних комірок, внаслідок чого створюється зображення.

Основою індикатора є електрооптична комірка (рис. 3.37). Вона складається з двох плоских скляних пластинок з нанесеними прозорими провідними шарами з оксиду олова або індію та тонких ізолюючих прокладок з поліетилену або тefлону, що розділяють електроди. Зазор між пластинками складає 5...50 мкм та заповнюється рідким кристалом. Така комірка розміщується між двома плівковими поляризаторами, площини поляризації яких утворюють певний кут для спостереження ефектів орієнтації молекул під дією електричного поля. Прикладання напруги ($U = 1,5 \dots 3 \text{ В}$) призводить до зміни орієнтації молекул рідкого кристалу. Характерно, що електричне поле діє не на окремі молекули, а на орієнтовані групи молекул (домени), внаслідок чого енергія електростатичної взаємодії істотно перевищує енергію теплового руху молекул. Тому рідкий кристал прагне повернутися так, щоб напрямок максимальної діелектричної сталої ϵ співпадав з напрямком електричного поля. При значній величині двопроменевого заломлення Δn процес орієнтації призводить до зміни структури та оптичних властивостей кристалу.

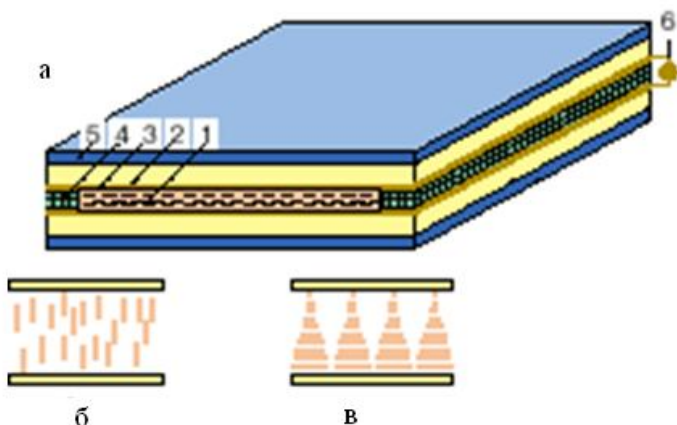


Рис.3.37. Оптична комірка на рідкому кристалі: 1 – шар рідкого кристалу, 2 – скляні пластинки, 3 – струмопровідний шар, 4 – діелектрична прокладка, 5 – поляризатор, 6 – джерело напруги

Виділяють три варіанти орієнтації молекул.

Планарна орієнтація характерна для нематиків з від'ємною діелектричною анізотропією ($\Delta\epsilon < 0$), коли довгі осі молекул паралельні скляним поверхням комірки.

Гомеотропна орієнтація реалізується у рідких кристалах з $\Delta\epsilon > 0$, коли довгі осі молекул з поздовжнім дипольним моментом розташовуються вздовж напрямку ***E*** перпендикулярно поверхні комірки.

Твіст- або *закручена* орієнтація молекул досягається спеціальною обробкою скляних пластинок, коли довгі осі молекул повертаються у напрямку від нижнього до верхнього скла електрооптичної комірки. Зазвичай, це досягається натиранням стекол у різних напрямках або використанням речовин-орієтантів, що задають напрямок орієнтації молекул.

В основі дії рідкокристалічного індикатора лежать структурні перебудови між різними типами орієнтації молекул, які індукуються прикладенням електричним полем ***E***. Так, циферблат електронного годинника є модернізованою електрооптичною коміркою. Крім стекол з напиленими електродами, двох поляризаторів, площини поляризації яких протилежні, але співпадають з напрямом довгих осей молекул в електродах, додається ще розташоване під нижнім поляризатором дзеркало. Нижній електрод роблять суцільним, а верхній – фігурним, який складається з декількох (7...20) невеликих сегментів-електродів і за допомогою яких можна зображати будь-яку цифру або букву (рис. 3.38).

Кожний такий сегмент приєднується до електричного кола та вмикається у відповідності до заданої програми. Вихідна орієнтація нематика *закручена*, тобто реалізується *твіст-орієнтація* молекул. Світло падає на верхній поляризатор і стає плоскополяризованим. За відсутності електричного поля під дією світла змінюється *твіст-орієнтація* молекул нематика і на виході отримуємо напрям поляризації, що співпадає з нижнім поляризатором (рис.3.38). При увімкненні електричного поля у нематичному рідкому кристалі з діелектричною анізотропією $\Delta\epsilon > 0$ відбувається перехід від *закрученої твіст-орієнтації* до

гомеотропної орієнтації молекул, тобто довгі осі молекул повертаються у напрямку, перпендикулярному до електродів, і спіральна структура руйнується.

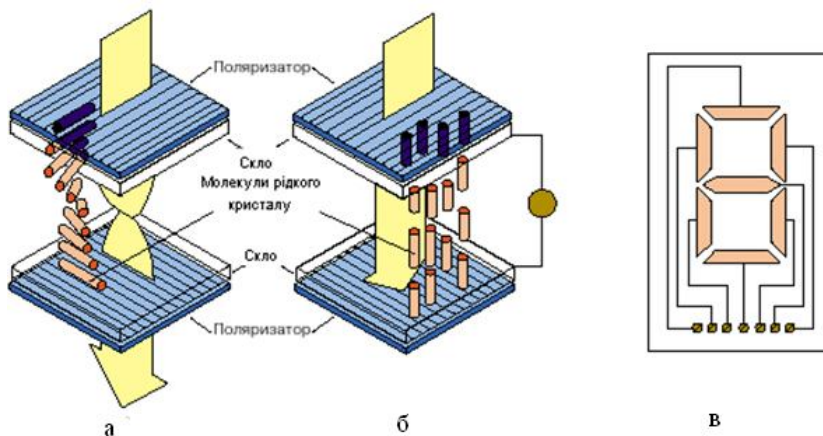


Рис.3.38. Схема роботи індикатора на твіст-ефекті: *а* – до увімкнення електричного поля, *б* – після вимкнення поля, *в* – семисегментний буквенно-цифровий електрод

Тепер світло не змінюючи напрям вихідної поляризації, що співпадає з поляризацією верхнього поляризатора, приймає напрям поляризації, протилежний нижньому поляроїду. В такому випадку світло не доходить до дзеркала і спостерігається темний фон, тобто поява поля E дозволяє малювати будь-які темні символи на світлому фоні. В індикаторах найчастіше використовують семисегментну систему електродів (рис. 3.38). Перевагами таких індикаторів є низька керуюча напруга (1...3 В), мала споживча потужність (1...10 мкВт), висока контрастність зображення, надійність в роботі тощо. Збільшуючи кількість сегментів-електродів та надаючи їм складну конфігурацію, можна формувати плоскі телевізійні екрани, системи оптичного зв'язку та обробки інформації.

Унікальними оптичними властивостями володіють холестерики, спіральна структура яких є досить чутливою до дії зовнішніх чинників. Зі зміною температури, тиску, напруженості електромагнітного поля та механічних напружень істотно змінюється крок холестеричної спіралі і, відповідно,

колір холестерика. Зокрема, у більшості холестериків з ростом температури крок спіралі зменшується і, відповідно, зменшується довжина хвилі селективно відбитого світла λ_{max} (рис. 3.39). Отже, деякій температурі T_i відповідає певний колір. Шляхом нанесення холестериків на поверхню різних об'єктів можна отримати топографію розподілу температури. Це дозволяє використовувати їх як термоіндикатори та візуалізатори для різних практичних застосувань. Так, шляхом капсулювання холестериків у полімерні оболонки можна використовувати їх для діагностики теплових полів. Для збільшення кольорового контрасту до складу плівок вводять чорну фарбу. Накладання такої плівки на поверхню людського тіла дає кольорове зображення розподілу температури ділянок тіла, виявляючи осередки запальних процесів та злоякісних пухлин.

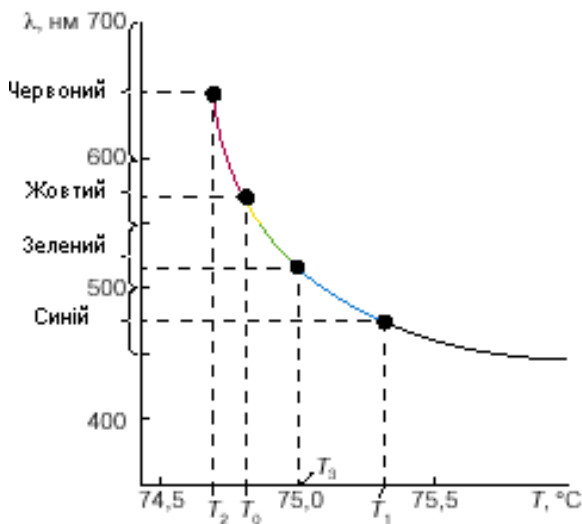


Рис. 3.39. Температурна залежність довжини хвилі селективного відбиття світла λ_{max} шару холестерилпеларгонату

Додавання до холестериків певних домішок дозволяє змінювати крок спіралі. Цей ефект використовують для конструювання чутливих сенсорів різних хімічних сполук.

Холестерики застосовують також для контролю однорідності багатошарових плівок та покриттів, якості пайки та з'єднань металевих та металокерамічних виробів тощо. У цих випадках внаслідок різної теплопровідності холестерики фіксують ділянки з дефектами.

Оскільки під дією поля ***E*** холестерична спіраль починає розкручуватись, то збільшення кроку спіралі дає можливість фіксувати величину напруги, що прикладається. За певної критичної напруги холестерична спіраль може повністю розкрутитись, внаслідок чого відбувається перехід холестерин $\rightarrow$ нематичний рідкий кристал. Цей ефект використовують в електронних системах управління.

Залежність кольору холестерина від температури використовується у медицині для діагностики локальних частин тіла. Оптичні властивості рідких кристалів змінюються під впливом ультразвукових коливань, дія яких впливає на рівноважний розподіл осей молекул. Це призводить до зміни оптичних характеристик рідких кристалів і дозволяє візуалізувати акустичні поля, проводити неруйнівний контроль, медичну діагностику тощо.

Рідкі кристали холестеричного типу досить чутливі до присутності різних хімічних речовин. Ця властивість використовується для аналізу невеликих домішок у повітрі, оскільки внаслідок дії навіть 10^{-6} цих домішок відбувається зміна кольору кристалу. Нематичні ліотропні кристали використовуються для виготовлення поляроїдів. На основі рідких кристалів холестеричного типу виробляють перетворювачі інфрачервоного випромінювання.

Певний унікальний комплекс властивостей мають рідкокристалічні полімери, що утворюють нові типи мезофаз. Складну рідкокристалічну систему має мозок. Сіра речовина мозку складається з цереброзидів, фосфатидів та гліцеридів, що знаходяться у ліотропно-рідкокристалічному стані. Тому дослідження структурних особливостей та фізичних властивостей рідких кристалів, закономірностей їх формування має велике науково-практичне значення.

3.7. Полімерні, біологічні та біосумісні матеріали

Полімерні та біологічні матеріали мають складну ієрархічну структуру, і кожен ієрархічний рівень (атоми, сегменти ланцюгів, впорядковані кластери – кристаліти, ламелі, блоки тощо) взаємодіє з іншими та впливає на їх поведінку. Оскільки теоретична міцність $\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{\pi r^2} = \frac{F}{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2} = \frac{4F}{\pi d^2}$ зв'язку, який забезпечує стійкість більшості полімерних молекул, дуже висока, можна значно поліпшити фізико-механічні параметри реальних пластмас шляхом оптимізації їх молекулярної та надмолекулярної структури. Велику роль в цьому можуть зіграти нанокристали – високовпорядковані фрагменти з певним укладанням ланок полімерних ланцюгів. Властивостями полімерів можна керувати, впливаючи на ступінь впорядкованості їх молекулярних ланцюгів. Зокрема, для деяких полімерів вдається виростити контрольовані дендритні структури – дендромери, які мають низку унікальних властивостей (висока селективність у хімічних реакціях, функціональність тощо).

Велику перспективу мають наноструктури на основі штучно синтезованих полімерів. Серед них є електропровідні молекули (наприклад, поліацетилен, політіофен, поліпірол), які використовуються як нанодроти. Поліанімен та його аналоги з появою зовнішніх напружень змінюють колір, тобто є електрохроматичним матеріалом. Деякі полімерні молекули та супрамолекулярні структури (катенани, ротаксани та ін.) здатні грати роль молекулярних перемикачів, на основі яких можна створити елементи пам'яті нанометрових розмірів. Можливість зміни конформації молекул під дією електричного поля або випромінювання (тобто зміни положення одних груп щодо інших) є фізичною основою дії елементів наноелектроніки та фотоніки.

Блок-сополімери можуть бути хорошою основою для створення впорядкованих наноструктур, як підкладка для вирощування нанотрубок. Такі полімери вже знаходять застосування у планарних оптичних хвилеводах.

Вже синтезовані високопористі структури, що складаються з органічних блоків, сполучених ковалентними зв'язками, у впорядковані гексагональні шари (подібно до атомів вуглецю у графіті). Початковими реагентами для них були 1,4-бензендиборна кислоти та гексагідроксил-тріфенілен або мецитилендіоксан. Синтез проходив при температурі 400 К і займав декілька десятків годин. Отримані структури мали високу термічну стабільність і низьку щільність внаслідок сильного зв'язку між атомами бору, вуглецю та кисню. Їх питома поверхня досягала 1590 м²/г. Такі матеріали перспективні для створення елементів фотоніки, акумуляції та зберігання газів тощо.

Великий клас утворюють полімери, здатні до біодеградації. Їх застосовують у хірургії для створення тимчасових з'єднань при хірургічних операціях (наприклад, поліестери). Час їх деградації в організмі варіюється від декількох днів до декількох років залежно від складу і молекулярної маси, що дозволяє використовувати їх для накладення швів, що розсмоктуються, фіксації кісток тощо.

Масштабне виробництво таких полімерів потрібне для забезпечення харчової, електронної та інших видів промисловості пакувальними матеріалами, що екологічно розчиняються у навколишньому середовищі.

Під біоматеріалами розуміють такі, що виділені з біологічних об'єктів або призначені для медичних застосувань імплантантів, діагностичних або терапевтичних засобів. Одним з найбільш вражаючих досягнень є використання фрагментів молекул дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК) як компонентів наноелектроніки, у якій вони є провідниками струму, вентилями, логічними елементами електронної пам'яті.

Значних успіхів вдалося досягти у створенні матеріалів для відновної кісткової хірургії. Так, були створені керамічні і композиційні матеріали на основі гідрооксипатиту з нанорозмірними морфологічними одиницями (волокнами, наночастинками, порами). Вони мають прийнятні характеристики біоактивності, біодеградації, сумісні з кістковою

тканиною тощо. Існують цікаві розробки матеріалів для доставки ліків у потрібні точки організму. Оболонка пігулки повинна бути нетоксичною, біоінертною та здатною розчинитися через заданий час, звільняючи препарат для поступової дії.

Особливе місце у нанотехнології займають біологічні та біохімічні методи синтезу наноматеріалів. Специфічні білки – ферменти, що є високоефективними селективними каталізаторами біохімічних процесів, мають нанометрові розміри і відіграють значну роль у метаболізмі живих організмів. Пакування ферментів в оболонку з ПАР, які створюють наноконтейнери–міцели, дозволяє зберігати їх каталітичну активність тривалий час і доставляти у вигляді лікарських, косметичних, харчових засобів за потрібною адресою в організмі.

Феритини – клас білків, що містять залізо і утворюють частинки нанометрового розміру, відіграють велику роль у функціонуванні печінки, селезінки, кісткового мозку та інших тканин. Осередок феритину з внутрішнім діаметром ~ 8 нм є нанореактором, у якому можуть відбуватися специфічні реакції мінералізації та синтезу наноструктур.

Існують бактерії, що здатні вилучати з руд різні метали (мідь, уран, цинк) на відміну від методів традиційної металургії. Особливо перспективні мікробіологічні методи для вилучення металів з бідних руд і промислових відходів (відвалів, шлаків, "хвостів" збагачувальних фабрик). Вже освоєні процеси отримання марганцю, свинцю, вісмуту, германію, золота, молібдену, титану тощо.

Молекули ДНК є носіями спадковості у будь-якому живому організмі. Вони є подвійною спіраллю з нанометровими поперечними розмірами і макроскопічною довжиною. У ядрі клітини довга молекула ДНК упакована в полієрархічну структуру, що має окрім первинної (послідовності генів) вторинну, третинну та чотирьохтинну структури. Крім забезпечення життєво важливих функцій у біоорганізмах окремі фрагменти ДНК можуть бути функціональними елементами

наноелектронних пристроїв. Зокрема, гібридні біоелектронні чіпи – серйозна та конкурентоздатна альтернатива традиційній кремнієвій мікроелектроніці.

3.8. Молекулярні ланцюгові структури

В останні роки все більшого значення у фізиці, хімії, біології та техніці набувають цікаві властивості різноманітних молекулярних систем, до яких належать макромолекули полімерів і біополімерів. Крім полімерів-діелектриків, можливим є створення також полімерних матеріалів, що мають унікальні металічні та магнітні властивості.

Хімічна структура найпростішого полімерного ланцюжка макромолекули поліетилєну складається з великої сукупності CH_2 – груп (мономерів), об'єднаних у ланцюжок за допомогою ковалентних зв'язків, схематично наведена на рис.3.40, *а*. Різним полімерам (наприклад, полістиролу і полівінілхлориду) відповідає специфічна атомна структура мономерів (рис.3.40, *б*, *в*), але факт ланцюгової молекулярної структури залишається незмінним.

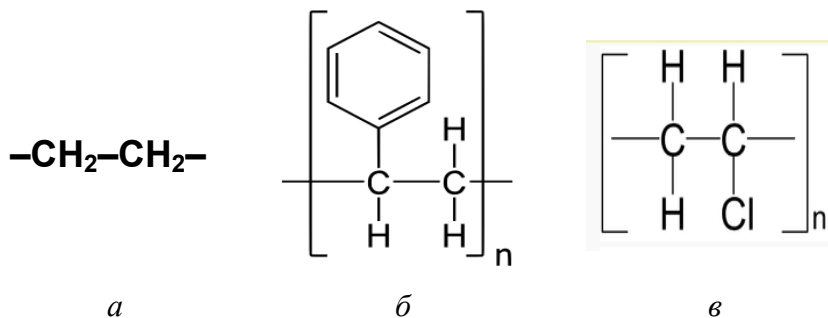


Рис. 3.40. Хімічна структура поліетилєну (*а*), полістеролу (*б*), полівінілхлориду (*в*)

Найбільш виразну квазіперіодичну структуру мають α -спіральні молекули білка, які входять до складу клітин живого організму. Ці величезні молекули складаються з невеликої кількості (біля 20) різноманітних структурних одиниць – амінокислотних залишків, що мають структуру

$-\text{CU}-\text{CHR}_i-\text{NH}-$, де через R_i позначено радикал одного з 20 сортів (у найпростішому випадку це атом водню, а в інших 19 залишках – радикал R_i має складну будову). Атоми азоту N та вуглецю C амінокислотних залишків сполучаються між собою, утворюючи хімічні *пептидні зв'язки*. Групи з чотирьох атомів, які багаторазово повторюються вздовж довгого молекулярного ланцюжка, називають *пептидними групами*. Пептидні групи з'єднують специфічні для кожної ланки групи атомів – CHR_i – ділянку білкового ланцюжка, яка містить дві пептидні групи (рис.3.41).

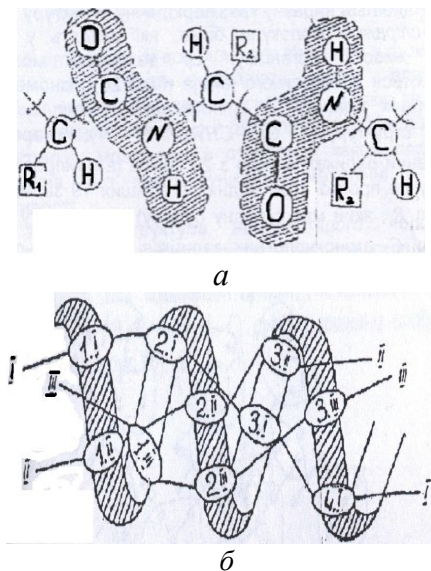


Рис. 3.41. Фрагмент білкової молекули, що містить 2 пептидні групи (а) та схема розташування цих груп у α -спіральній білковій молекулі (б)

Атоми, що входять у склад кожної пептидної групи, лежать в одній площині. Внаслідок можливості обертання навколо одинарних зв'язків білкова молекула являє гнучку структуру. Послідовність амінокислотних залишків вздовж білкового ланцюжка для кожного білка різна. У білковій молекулі міститься від декількох десятків до сотень ланок. Білкова молекула може утворювати різні просторові

конфігурації (вторинна структура білка). Зокрема, вона може мати спіральну структуру (α -спіраль), яка виникає при утворенні трьох ланцюжків водневих зв'язків між пептидними групами білкової молекули.

Схема розміщення пептидних груп в α -спіральній білковій молекулі наведена на рис.3.42, де пептидні групи зображені еліпсами, а водневі зв'язки – лініями, що сполучають ці групи. У комплексах з водневим зв'язком, який має квантово-механічну природу, атом водню Н відіграє роль містка, що з'єднує атоми Х і Y, у ролі яких виступають електронегативні атоми (О, N, F, Cl і S). Водневий зв'язок між атомами Х і Y у більшості випадків схематично позначають так: Y...H–X (де точки відповідають суто водневому зв'язку, а риски – ковалентному зв'язку).

Однією з проблем біоенергетики є встановлення механізму переносу енергії вздовж білкових молекул. Найголовнішою молекулою живої природи є молекула дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК), в якій міститься генетична інформація організму. Хімічна будова одного ланцюжка макромолекули ДНК наведена на рис. 3.42.

В основному ланцюжку чергуються ланки залишків фосфорної кислоти Ф (фосфатів, за рахунок яких ДНК негативно заряджена), і цукру (вуглеводу дезоксирибози). До цукру приєднані бічні групи – нуклеотиди (азотисті основи) чотирьох сортів: аденін (А), цитозин (Ц), гуанін (Г) і тимін (Т). Аналогічно побудовані ланцюжки рибонуклеїнової кислоти (РНК), які відрізняються від ДНК тільки типом цукру в основному ланцюжку і заміною тиміну на урацил (У) у бічних групах.

У живій клітині макромолекула ДНК є комплексом двох ланцюжків типу, зображеного на рис. 3.43, які утворюють подвійну спіраль. Обидва ланцюжки взаємно доповнюють одне одного: аденіну на одному з ланцюжків відповідає на іншому тимін, те ж саме можна сказати про відповідність гуанін – цитозин. З фізичної точки зору комплементарність ланцюжків зумовлена тим, що азотисті основи розташовані у серцевині

подвійної спіралі і лише пари основ у комбінаціях А–Т і Г–Ц можуть бути розміщені там, не порушуючи ходу спіралі. Другий

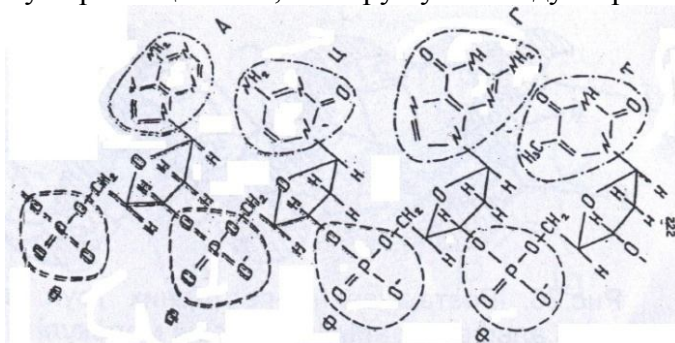


Рис.3.42. Хімічна будова ланцюжка ДНК (штрихом обведені фосфати Φ , штрих-пунктиром – нуклеотиди А, Ц, Г, Т)

ланцюжок у подвійній спіралі не містить коду з додатковою генетичною інформацією, а лише допомагає її відтворенню і тиражуванню. Досить елегантно була розв'язана в спіральній моделі Уотсона-Кріка проблема "реплікації гена" (утворення з однієї молекули ДНК двох однакових молекул, ідентичних першій, шляхом розділення в молекулі ДНК двох ланцюжків та нарощування нових за принципом комплементарності (рис.3.42). Всередині кожного ланцюжка атоми скріплені ковалентними зв'язками, а між комплементарними ланцюжками (у парах А–Т, Т–А, Г–Ц і Ц–Г) діють порівняно слабкі водневі зв'язки.

Ідея про те, що інформація про послідовність 20 сортів амінокислотних залишків у білках живої клітини записана в ДНК у вигляді послідовності нуклеотидів чотирьох сортів (*ідея генетичного коду*) належить фізику-теоретику Дж. Гамову. Проблеми, пов'язані з розшифровкою та реалізацією генетичного коду (у якій, зокрема, важливу роль при передачі інформації від ДНК до білка відіграють молекули РНК), є предметом інтенсивних досліджень молекулярної біології. Досягнуті значні успіхи стають основою для створення і розвитку нанобіотехнології та генної інженерії.

Встановлення структури складних молекулярних систем було б неможливим без застосування сучасних фізичних методів

досліджень. Подвійна спіраль ДНК за допомогою принципу комплементарності дозволила пояснити здатність живих клітин до самовідтворення. Відкриття будови ДНК призвело до народження молекулярної біології та розвитку фізичних основ біологічної спадковості. Носій генетичної інформації – ДНК є також подвійним поліпептидним ланцюгом, згорнутим у спіраль з кроком 3,4 нм і діаметром 2 нм (рис.3.43). Зв'язки між спіралями здійснюються за допомогою чотирьох комплементарних пар азотистих основ (А, С, Т і G). Спарювання спіралей відбувається за рахунок слабких водневих зв'язків між цими основами (рис. 3.44). На один крок спіралі доводиться 10 пар основ. ДНК людини містить близько $1,4 \cdot 10^8$ нуклеотидів (рис. 3.45).

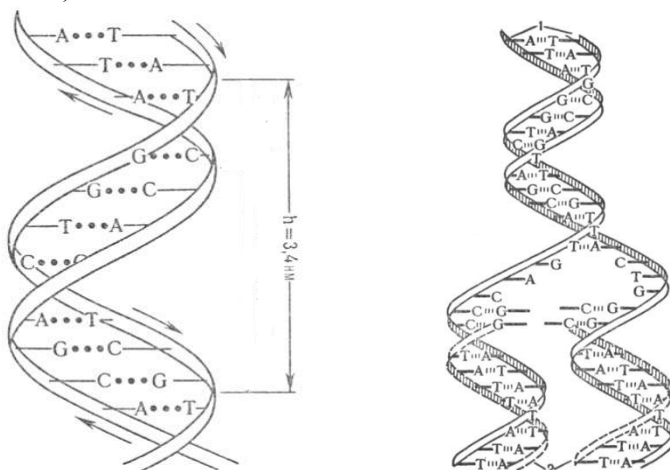


Рис. 3.43. Схематичне зображення подвійної спіралі ДНК (а) та механізму реплікації ДНК с врахуванням комплементарних послідовностей основ у двох ланцюжках

Для того, щоб поміститися в хромосому розміром у кілька мікрометрів, ДНК змушена багаторазово скручуватися і складатися, утворюючи структури вторинного і більш високих порядків з характерними розмірами у $10 \dots 10^3$ нм. Зауважимо, що органічні та неорганічні молекули, важливі для біотехнологій, мають розміри близько 1 нм, а атоми – десятки частки нанометра.

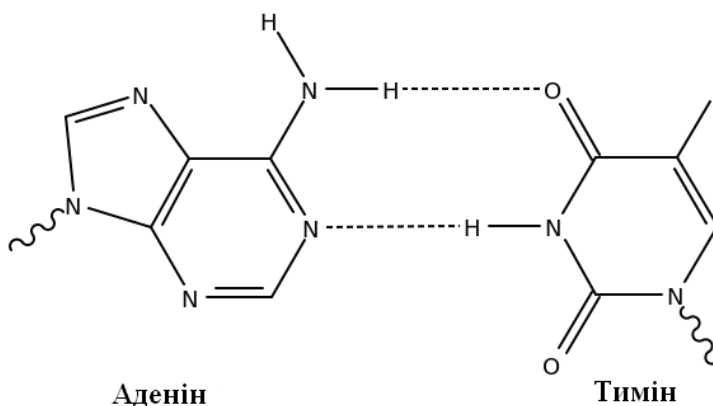


Рис.3.44. Водневі зв'язки між аденіном А та тиміном Т

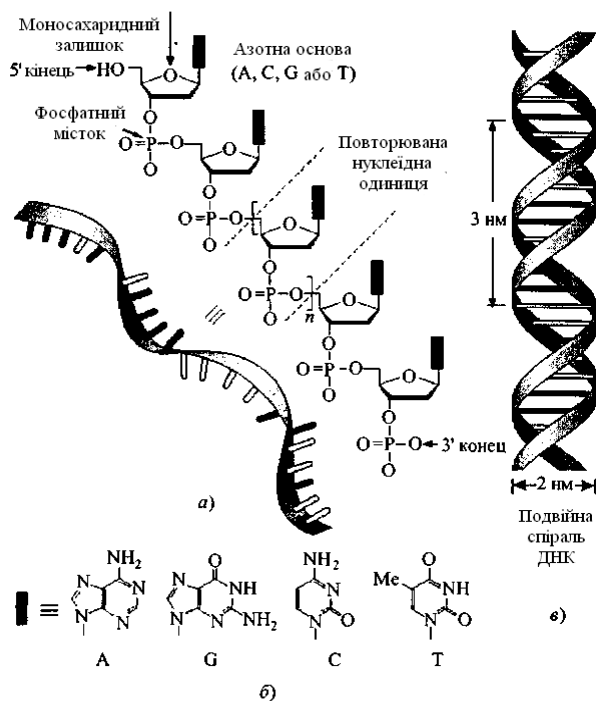


Рис.3.45. Структура молекули ДНК: *а* – поліпептидний ланцюг; *б* – види азотних основ, що прикріплюються до моносахаридних залишків; *в* – подвійна спіраль ДНК, що утворюється завдяки слабкій взаємодії між комплементарними парами азотистих основ (А–С або G–Т)

Отже, будь-який біологічний організм – від найпростішого до вищого – є самоорганізованою наноструктурою, яка може функціонувати, розмножуватись та еволюціонувати.

3.9. Золь-гель технології

Для розуміння природи утворення гелю звернемось до загально прийнятої міцелярної теорії будови колоїдних розчинів, у відповідності з якою золь складається з двох частин: міцел та інтерміцелярної рідини. Міцелою називається структурна колоїдна одиниця, яка являє собою частинку дисперсної фази, що оточена подвійним електричним полем. Інтерміцелярною (міжміцелярною) рідиною зветься дисперсне середовище, що розділяє міцели та є розчином електролітів, неелектролітів, поверхневоактивних речовин та інших компонентів.

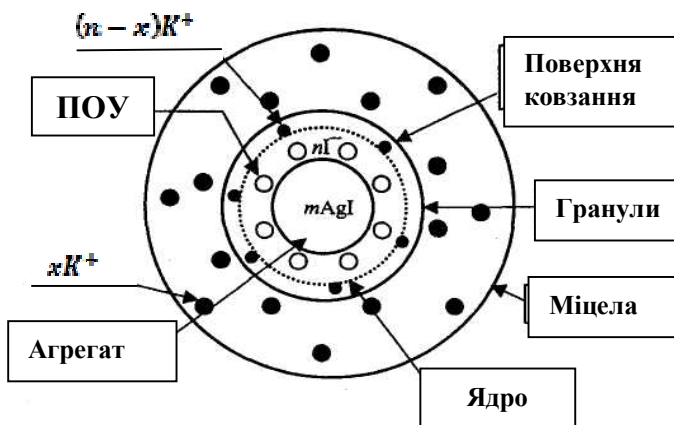


Рис.3.46. Схема будови міцели золя йодиду срібла

Як приклад, розглянемо золь йодиду срібла, що утворюється під час хімічної реакції між азотнокислим сріблом та йодним калієм. У результаті реакції ускладнюється розчинність у воді йодиду срібла (AgI), утворюються дрібні кластери, які і складають основу колоїдних частинок. Ці кластери, які мають фрактальну структуру, називають *агрегатами*. Якщо реакція протікає з надлишком KI , то на поверхні агрегату в результаті вибіркової

адсорбції аніонів йоду виникає негативно заряджений шар, як це продемонстровано на рис.3.46.

Іони йоду в даному випадку є потенціалоутворюючими (ПОУ). Агрегат, який складається з m молекул йодиду срібла та ПОУ утворюють ядро міцели. Під дією електростатичних сил до ядра притягується деяка кількість n іонів протилежного знаку, в даному випадку калію, так званих протиіонів, що компенсують заряд ядра. Частина іонів $(n-x)$, найближче з розташованих до ядра, знаходяться у шарі рідини, яка змочує поверхню твердого ядра. Ці іони випробують вплив не тільки електростатичних, але і ван-дер-ваальсових сил ядра, тому достатньо міцно утримуються біля нього та утворюють так званий адсорбційний шар протиіонів. Залишкова частина протиіонів x під впливом теплового руху розташована в рідкій фазі дифузно (тобто розмито) та носить назву *дифузного шару*. Все це утворення називається *міцелою*.

У цілому міцели золей електронейтральні. Структуру міцели, яка зображена на рис.3.46, можна записати у вигляді формули

$$\{m [AgI] nI^{-1} (n-x) K^{+} \} x^{-1} K^{+}, \quad (3.38)$$

де m – кількість молекул, які входять у агрегат; n – кількість потенціалоутворюючих іонів; $(n-x)$ – кількість протиіонів, що входять в адсорбційний шар; x – кількість протиіонів, які утворюють дифузний шар.

Ядро разом з адсорбційним шаром утворюють колоїдну частинку, чи гранулу. На відміну від міцели гранула має заряд, у даному випадку негативний $(-x)$. Границя між гранулою та дифузним шаром носить назву *поверхні ковзання* (чи границі ковзання) та визначає ту геометричну поверхню, уздовж якої відбувається поділ міцели на колоїдну частинку та дифузний шар у випадку її переміщення відносно дисперсійного середовища (наприклад, при броунівському русі чи при русі під впливом електричного поля).

Фізична теорія стійкості колоїдних систем була розвинута Б. В. Дерягінін та Л. Д. Ландау і Е. Фервеєм та Я. Овербеком (теорія ДЛФО). За цією теорією, між будь-якими частинками при їх зближенні виникає так званий розклинений тиск розділений рідким прошарком. Стан системи залежить від балансу енергії

притягування та відштовхування. Енергія притягання $U_{\text{пр}}$ обумовлена силами ван-дер-ваальса та змінюється обернено пропорційно квадрату відстані x між частинками:

$$U_{\text{пр}} = Ax^{-2}, \quad (3.39)$$

де A – константа молекулярних сил притягання.

Сили відштовхування, відповідно теорії ДЛФО, носять електростатичний характер та проявляються, коли дві однойменно заряджені частинки наближаються настільки, що їх дифузні шари взаємно перекриваються. Енергія відштовхування зменшується зі збільшенням відстані між центрами міцел за експоненціальним законом:

$$U_{\text{від}} = Be^{-\chi x}, \quad (3.40)$$

де B – коефіцієнт, який залежить від значень потенціалів подвійного електричного шару; χ – величина, обернена товщині дифузного шару. На рис.3.47 представлені залежності $U_{\text{пр}}=f(x)$, $U_{\text{від}}=f(x)$ та залежність сумарної енергії системи:

$$U = -\frac{A}{x^2} + Be^{-\chi x}. \quad (3.41)$$

У виразі (3.41) енергія відштовхування вважається додатною величиною та відкладається по осі ординат вгору від початку координат.

Аналіз наведеної на рис.3.47 результуючої кривої $U=f(x)$ дозволяє виділити на ній деякі характерні ділянки. В області малих відстаней між частинками на кривій є глибокий мінімум, який відповідає потенціальній ямі. В області великих відстаней також може бути перевага ефекту притягання, який відповідає другій потенціальній ямі. На рис.3.47 наведена енергетична крива взаємодії двох частинок. Оскільки частинки дисперсної фази перебувають при температурі відмінній від абсолютного нуля, вони володіють кінетичною енергією $\sim kT$, за рахунок якої можуть зближуватися одна з одною на ту чи іншу відстань.

У залежності від співвідношень ΔU_6 , ΔU_y та kT при зближенні частинок можливі наступні варіанти їх поведінки:

1. $\Delta U_6 \gg kT$ та $\Delta U_{\text{я}} \leq kT$. У цьому варіанті частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться без взаємодії. Система агрегативно стійка.

2. $\Delta U_6 \approx \Delta U_{\text{я}} \leq kT$. У цьому випадку броунівський рух може зблизити частинки, які потрапляють у першу (глибоку) потенціальну яму і в результаті відбувається безпосереднє зіткнення. Це елементарний акт коагуляції. Коагуляція – процес злипання частинок в дисперсних системах, результатом якого є зменшення числа частинок дисперсної фази та збільшення їх маси. Теорія броунівської коагуляції розроблена М. Смолуховським.

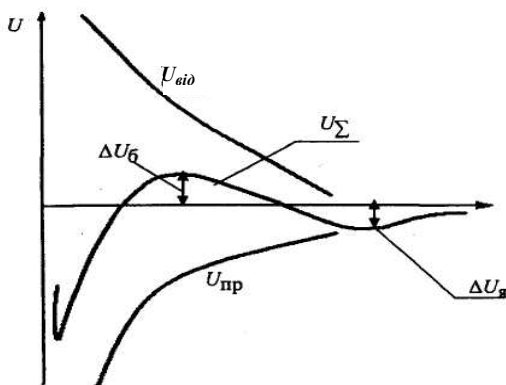


Рис. 3.47. Енергетична крива взаємодії колоїдних частинок ($U_{\text{від}}$ – енергія відштовхування частинок, $U_{\text{пр}}$ – енергія притягування, ΔU_6 – енергія, необхідна для подолання енергетичного бар'єру, $\Delta U_{\text{я}}$ – енергія, необхідна для подолання потенціальної ями)

3. $\Delta U_{\text{я}} \gg kT$, $\Delta U_6 \approx 5 \dots 10kT$. У цьому випадку має місце далека взаємодія двох частинок. Зближуючись в процесі броунівського руху на відстань, яка відповідає другій потенціальній ямі, частинки не можуть подолати бар'єр $\Delta U_{\text{я}}$ і наблизитися впритул одна до одної. Відбувається структурування системи (утворення гелю). При цьому між частинками зберігаються прошарки дисперсної фази. Наведені

закономірності добре узгоджуються з поведінкою гідрофобних золів.

Якщо частинки золю мають високий електричний потенціал і значну товщину дифузного шару, то при перекритті подвійного електричного шару двох частинок енергія електростатичного відштовхування переважає енергію міжмолекулярного тяжіння. Виникає енергетичний бар'єр ΔU_6 , який перешкоджає злипанню частинок, тому зближені частинки віддаляються одна від одної. У цьому випадку система стає агрегативно стійкою. Для здійснення золь-гель-переходу необхідно стиснути дифузійні шари. Це досягається шляхом додавання електролітів. При цьому можлива відстань зближення між частинками стає меншою. Сили притягання і відштовхування утворюють потенціальну яму і відбувається гелеутворення. При подальшому зменшенні дифузних шарів досягаються умови малої відстані між частинками, коли сили тяжіння напевно переважатимуть сили відштовхування. У результаті спостерігається коагуляція золю.

Розглянута схема процесу гелеутворення дозволяє зрозуміти причини втрати агрегативної стійкості системи при температурному впливі. Усі чинники, що знижують величину потенціального бар'єру ΔU_6 (в одиницях kT), неминуче знижують агрегативну стійкість системи. Старіння, що супроводжується змінами наведених вище факторів, також впливає на процеси, що відбуваються в золь-гель-системах.

Для розчинів, у яких істотна роль адсорбційно-сольватного фактора стійкості, теорія ДЛФО є наближеною. У цих випадках необхідно враховувати особливості адсорбції і спорідненості іонів до розчинника. Відзначимо також, що в золь-гель-процесах можна керувати зарядом наночастинок. Наприклад, якщо для розглянутого випадку змінити концентрацію вихідних компонентів (проводити реакцію взаємодії AgNO_3 та KI у присутності надлишку AgNO_3), то на агрегатах важко розчинної AgI будуть вибірково адсорбуватися не іони I^- , а іони Ag^+ та формула міцели буде мати вигляд:

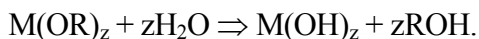
$$\left\{ m[\text{AgI}]n\text{Ag}^+(n-x)\text{NO}_3^- \right\}^{x+} x(\text{NO}_3)^-. \quad (3.42)$$

Особливості отримання хімічного та фізичного гелів

Золь-гель-технологія поділяється на дві принципово різні групи: отримання "хімічного полімерного гелю" (гідроліз та поліконденсація алкооксидів) і отримання "фізичного партикулярного гелю" (гелювання неорганічних золів). При технології "хімічного гелю" вихідними матеріалами є алкоксиди металів або неметалів, з яких готується гомогенний спиртовий розчин, і далі методами гідролізу та поліконденсації отримують мономери оксидів. Ці мономери переводять в гомогенний некристалічний гель, з якого шляхом термообробки отримують так званий сухий гель (ксерогель). Технологія "фізичного гелю" полягає в приготуванні гомогенного водного розчину солей металів або неметалів, з якого методом гідролізу отримують аква-, гідроксо- та оксокомплекси. Ці комплекси переводять потім в гомогенний колоїдний золь, з якого отримують некристалічний гель і ксерогель. В обох випадках технологічні процеси починаються з приготування розчинів, після чого йдуть операції гідролізу та поліконденсації. Нагадаємо, що гідролізом називається реакція розкладання речовини під дією води. Є розбіжності й у властивостях одержуваного гелю. Утворення "фізичного гелю" – процес, як правило, зворотній, тобто осади, що випадають, піддаються пептизації (деагрегації частинок). "Хімічний гель" не піддається подальшій пептизації.

Отримання "хімічного гелю". Склад алкоксидів виражається загальною формулою $M(OR)_Z$, де M – Si, Al, Ti, Sn, Zr та ін.; CH_3 , C_2H_3 , C_3H_7 Z – ступінь окислення елементу M .

Алкоксиди багатьох елементів – рідини при кімнатній температурі, що широко використовується в напівпровідниковій технології, наприклад, тетраетоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$. Алкоксиди в тій чи іншій мірі розчиняються в спирті та інших органічних розчинниках. При додаванні води в спиртовий розчин алкоксиду відбувається гідроліз останнього за схемою:

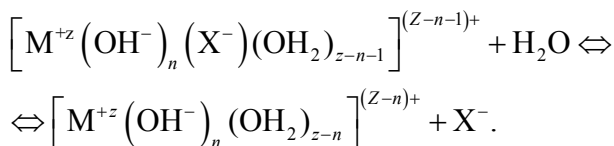


Гідроліз алкоксидів призводить до утворення мономерів гідроксидів, які стають активними центрами в реакції поліконденсації. Реакції гідролізу та поліконденсації алкоксидів, зазвичай, протікають одночасно, вони призводять до утворення димерів, а потім більш складних структур. У результаті процесу поліконденсації формуються дрібні частинки золю розміром 3...4 нм, з яких будується трьохмірна сітка "хімічного гелю". В процесах з алкоголями золеподібний стан наявно може не виділятися. Склад і структура продукту залежать від природи атому М і умов протікання процесу. Управління процесом значною мірою пов'язане з регулюванням співвідношень $\text{H}_2\text{O}:\text{M-OR}$ в реакційній системі та величини рН розчину.

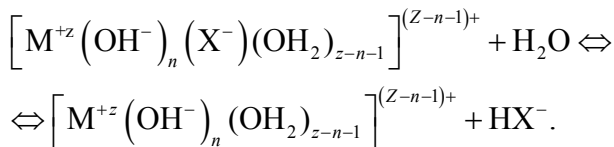
Отримання "фізичного гелю". Водна хімія ускладнена процесами комплексоутворення та гідролізу. Іони в розчині взаємодіють не тільки один з одним, але і з молекулами розчинника. Характер цих взаємодій різний і залежить від типу іонів та природи сил, що діють між ними. Сукупність енергетичних і структурних змін, що відбуваються в розчині, при взаємодії частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника називають сольватацією (якщо розчинник вода, то гідратацією).

За відсутності інших реагентів в розчині в якості лігандів (молекул або іонів, безпосередньо пов'язаних з центральним атомом металу) можуть виступати аква- (OH_2), гідроксо- ($-\text{OH}$) і оксо- ($=\text{O}$) групи. Стан іонів конкретних елементів у водних розчинах залежить від заряду z катіона M^{z+} та рН середовища. Чим вище заряд катіона і чим вище рН розчину, тим більше перетворення аквакомплексу в гідроксо- і оксокомплекси.

Присутність у розчині інших аніонів може істотно впливати на склад і стійкість аква- і гідроксо- комплексів. Утворення і стійкість такого комплексу оцінюють на основі реакції дисоціації:



Рівновага реакції зміщується ліворуч, якщо іон X^- менш електровід'ємний, ніж ліганди H_2O . У цьому випадку іон X^- має більш ковалентний зв'язок $M-X$. Стійкість цього зв'язку впливає і на процес гідролізу:



За певних умов комплекси можуть брати участь в реакції конденсації.

Отримання золей та керування процесом гелеутворення.

При отриманні золів можуть бути використані: різні типи хімічних реакцій (відновлення, окислення, подвійного обміну, гідролізу); методи фізичної конденсації (шляхом заміни розчинника або при пропусканні парів будь-якої речовини в рідині); електричні методи (метод Брандта – розпилення металів у вольтовій дузі під водою або в органічній рідині, метод Сведберга – розпилення у високочастотному розряді).

Ефективний спосіб отримання золів з молекулярних пучків був розроблений Рогинським і Шальниковим. Суть методу полягає у спільному випаровуванні у вакуумі диспергуючої речовини і розчинника. Змішані пари конденсуються і заморожуються, після чого суміш розморожують та збирають в спеціальну ємкість. Цим способом були отримані важкодоступні золі багатьох речовин. Метод забезпечує високу чистоту отриманих золів.

Основна частина методів отримання стійких золів вирішує завдання регулювання в рідкій фазі системи співвідношення $M:X$ (де M – іон металу, X – аніон), а саме зниження вмісту в розчинах аніонів (або в цілому електролітів). Іноді виникає необхідність і у видаленні катіонів. Велике розмаїття способів приготування стійких золів пов'язано з використанням різних фізико-хімічних методів, які тим чи іншим способом досягають

поставленої мети. Перерахуємо основні способи, що застосовуються на практиці.

Іонний обмін застосовують найчастіше для поглинання як аніонів, так і катіонів (аніони в ОН-формі, катіони в Н-формі). Використовують динамічний та статичний режими процесу.

Діаліз – один з перших фізико-хімічних методів, який застосовувався для отримання золів. Суть методу полягає у витягуванні з розчину низькомолекулярних речовин чистим розчинником через напівпроникну перегородку (мембрану), що не пропускає колоїдні частинки. Шляхом зміни розчинника можна практично повністю видалити з колоїдного розчину домішки електролітів і низькомолекулярних неелектролітів. До недоліків методу слід віднести довготривалість процесу.

Електродіаліз – відрізняється безперервністю процесу і можливістю отримувати чисті золі оксидів Si, Al, Sb, Cr, Mn, Sn. Сутність електродіалізу полягає у прискоренні процесу переносу катіонів та аніонів через напівпроникну мембрану під впливом електричного поля.

Електроліз – є ефективним способом отримання деяких золів (Sn, Ni, Zr та ін.). З водних розчинів хлоридів металів видаляють хлористоводневу кислоту шляхом розкладання її на хлор та водень.

Екстракція – застосовується для видалення електролітів з водних фаз (TiCl_4 , $\text{Cr}(\text{NO})_3$ та ін.), що призводить до утворення золів.

Крім того для приготування золів можуть застосовуватися методи диспергування і пептизації. При диспергуванні спочатку отримують осад малорозчинної сполуки, а потім його подрібнюють механічними методами. Метод пептизації полягає в дезагрегації частинок. Розрізняють три способи пептизації:

- 1) адсорбційна пептизація;
- 2) диссолюційна (або хімічна) пептизація;
- 3) промивання осаду розчинником (дисперсійним середовищем). Процес пептизації протікає успішно, якщо осад не зазнав рекристалізації або старіння.

При утворенні гелю первинні частинки формують просторову сітку, в якій іммобілізована рідка фаза. Іншими словами, гель є багатофазною системою, побудовану з частинок дуже малих розмірів. Така система має велику поверхню розділу фаз, надлишок енергії Гіббса і внаслідок цього є термодинамічно нестійкою. Схильність гелів до упорядкування проявляється вже в процесі їх старіння (рис.3.48).

При старінні відбувається поліконденсація безпосередньо в сітці гелю (поки зберігаються групи М–ОН), проявляється синерезис (самоповільне зменшення розмірів сітки, супроводжується виділенням рідини з пор), настає огрубіння просторової сітки за рахунок процесів розчинення та переосадження речовини, з якої складаються первинні частинки різних розмірів. Це пов'язано з процесом утворення додаткових зв'язків між частинками всередині ланок сітки, а також між сусідніми ланцюгами. Процеси старіння суттєво прискорюються при сушінні.

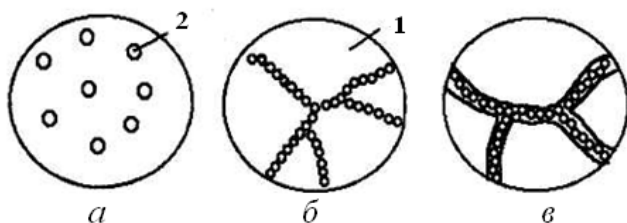


Рис.3.48. Схема перетворення: *а* – золь; *б* – гель; *в* – продукти;
1 – рідка фаза; 2 – частинки

Сушіння – важлива операція золь-гель-технології. Вона викликає глибокі зміни в гелі і супроводжується великою усадкою, підвищенням щільності пакування первинних частинок, зменшенням зазорів між ними і зниженням питомої поверхні матеріалу. При сушінні відбувається випаровування рідини з капілярів. Під дією капілярних сил відбувається стиснення гелю і можливе виникнення механічних напружень, які можуть призводити не тільки до деформації, але і до руйнування гель-сфер. Капілярні сили впливають також на

пористість, що формується при сушінні матеріалу. Щоб зменшити перепад тиску в капілярах, в рідку фазу гелю вводять поверхнево-активну речовину з низькими значеннями коефіцієнту поверхневого натягу.

Особливий ефект досягається, коли рідина з пор гелю видаляється в парову фазу за надкритичних умов, при практично нульовому значенні поверхневого натягу. При цьому гель не дає усадки і переходить у аерогель.

За допомогою золь-гель-технологій отримано нові види тонкої кераміки, тонкі плівки з унікальними фізичними властивостями, оптичні середовища, неорганічні композити, нанокompозити. Велика частина наукових розробок присвячена золь-гель-технологіям оксидних матеріалів, що пов'язані з винятковою роллю цих матеріалів у напівпровідниковій газочутливій сенсориці, каталізі, волоконній оптиці і радіотехнічній кераміці. Останнім часом особливий інтерес викликає отримання та дослідження органо-неорганічних нанокompозитів, зокрема створення структур типу дендримерів.

Частинками, які іммобілізовані в полімерній неорганічній матриці ("хімічний" гель) можуть виступати як агрегати неорганічної природи (кластери "фізичного" гелю), так і каталітично активні добавки або органічні кластерні утворення. Схема наочно ілюструє можливість існування в структурних утвореннях залишкових груп ОН та R – органічних радикалів. Характерно, що структурні зв'язки можуть виникати в різних місцях, що призводить до різного рівня неупорядкованості або, навпаки, упорядкованості кінцевих продуктів золь-гель-процесу.

У процесі утворення полімерної сітки (або навіть її фрагментів) істотно змінюється в'язкість вихідного розчину. Тому ефективними методами контролю золь-гель-нанотехнологій є методи вимірювання в'язкості. Значення в'язкості інформують про "старіння" золю, про ефективні розміри наночастинок і навіть про їх фрактальні розмірності.

4. НАНОБІОТЕХНОЛОГІЇ

Біотехнології – це сукупність фундаментальних і прикладних досліджень, а також інженерних рішень, спрямованих на використання біологічних об'єктів, систем чи процесів у промислових масштабах. Біотехнології, поряд з металургійною, термічною та механічною обробкою вихідної сировини, є найдавнішими в історії цивілізації. Щонайменше, вже п'ять тисячоліть при зброджуванні виноградного сусла у вино, заквашуванні тіста та випіканні хліба, виробництві сирів, пива, кисломолочних продуктів тощо використовуються ефективні біологічні каталізатори - ензими (специфічні білки нанометрових розмірів), що роблять можливим прискорювати бажані процеси у $10^6 \dots 10^9$ разів. Масштаби цього виробництва можна представити хоча б на прикладі пива. Зараз у всьому світі його виробляється близько 100 млрд. літрів на суму понад 100 млрд. доларів на рік.

Деякі бактерії здатні селективно отримувати метали, азот, інші неорганічні речовини з навколишнього середовища; концентрувати їх і кристалізувати в кластери, а потім перекристалізовувати у макрочастинки. Біосорбція та біомінералізація досить поширені у живій природі. Існує велика спокуса використовувати процеси біомінералізації для екологічно чистої технології вилучення корисних речовин із бідних руд, відходів металургійного виробництва, морської води тощо. Біохімічна азотфікація у виробництві добрив, ферментативне біохімічне розкладання води з метою отримання кисню і водню також відносяться до перспективних напрямків пошуків і розробок нанобіотехнології.

Методами нанотехнологій, мікро- та нанокапсулювання активних біологічних речовин, ферментів, металокомплексів в мицелярні структури, плівки Ленгмюра-Блоджетта, золь-гель-матриці вдається сконструювати високо селективні сенсори, ферментні електроди, оптоелектронні прилади, функціональні та інтелектуальні матеріали та покриття.

Біотехнологічні підходи є універсальними і часто найбільш ефективними, ніж традиційні методи вирішення різних

технічних завдань. Зазвичай, вони мають низку переваг: є екологічними, не вимагають дефіцитної сировини, високих температур та тиску для здійснення процесу.

Використання принципів, за якими жива природа вибудовує надзвичайно ефективні наноструктури, може виявитися винятково корисним у створенні вискоелективних каталізаторів, високоякісних полімерів, мембранних структур з керованою селективною проникністю, нових лікарських засобів і методів діагностики хвороб, наномашин і нанороботів, наноелектроніки і багато чого іншого. З цих причин темпи розвитку біотехнологій, зростання інвестицій у них, обсягів збуту в цій сфері ростуть навіть швидше, ніж у середньому для нанотехнологій.

4.1. Основні об'єкти нанобіотехнології

На шкалі розмірів біологічні структури займають величезний діапазон (рис. 4.1), який перекриває приблизно 12 порядків. Для його заповнення природі потрібні різні рівні організації речовини: організм в цілому, тканини, окремі клітини, внутрішньо-клітинні органели, макромолекули, невеликі неорганічні молекули і, нарешті, окремі атоми. Живі організми за типом складових їх клітин можна розділити на еукаріот і прокаріот. Еукаріотичні клітини мають ядро, а у прокаріотів чітко виражене ядро відсутнє. У еукаріот носієм спадкової інформації є ДНК, яка оточена ядерною оболонкою.

Багатоклітинні організми – добре організована сукупність клітин. Основні групи багатоклітинних організмів – це рослини, тварини, гриби і деякі колоніальні види бактерій та ціано-бактерій. У багатоклітинних колоніях прокаріот всі клітини однакові, тоді як у еукаріотичних організмах клітини різняться за формою і функціями, тобто диференційовані. Розміри самого організму можуть змінюватися від 50 мкм (один з найменших багатоклітинних організмів – коловертка має розмір 40 мкм) до десятків метрів (великі тварини та дерева).

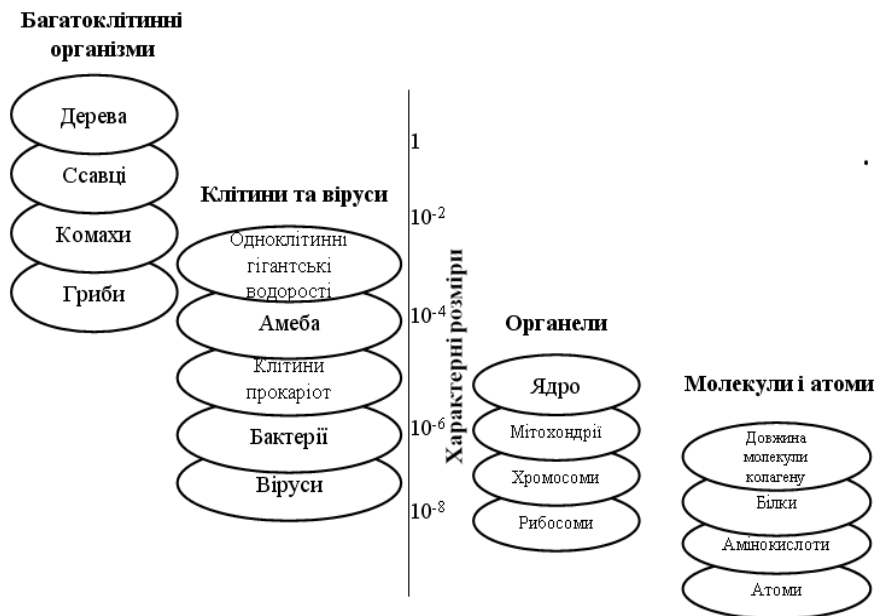


Рис. 4.1. Макро-, мікро- і нанооб'єкти у молекулярній біології

Розміри складових їх клітин близькі один до одного: зазвичай їх поперечник становить 10...50 мкм. Винятків дуже небагато: високоспеціалізовані нервові клітини (наприклад, гігантський аксон кальмара може мати товщину ~ 1 мм). Інший хрестоматійний приклад – одноклітинні гігантські водорості, розмір яких може досягати декількох сантиметрів (ацетабулярія – одноклітинна водорість має розмір 10-12 см).

Клітина може бути визначена, як мінімальна структурна одиниця життя, здатна до самовідтворення. Вона відокремлена від навколишнього середовища ліпідно-білковою оболонкою, яка називається клітинною мембраною. Біологічні мембрани мають товщину близько 10 нм та є дуже привабливими об'єктами для різних нанотехнологій. З одного боку, вони захищають вміст клітини від оточення, а з іншого, – забезпечують керовану двосторонню селективну проникність для тих чи інших речовин у процесі метаболізму.

Перенесення речовини через плазматичну мембрану має фундаментальне значення для всіх живих клітин. Ззовні у клітину повинні надходити живильні речовини і метаболіти та енергія. Одночасно через мембрану повинні виводитися непотрібні клітині сполуки.

Жива клітина підтримує певну різницю концентрацій іонів K^+ , Na^+ і т.д. по обидві сторони від мембрани. У процесах мембранного переносу виділяють: просту дифузію (з області з високою концентрацією в область з низькою); полегшену дифузію (за допомогою білків-переносників) і активний транспорт (з області з низькою концентрацією в область з високою). Усі ці процеси набувають певного інтересу для нанобіотехнології, оскільки дозволяють ефективно фільтрувати та сепарувати речовини на атомно-молекулярному рівні, проводити селективно необхідні реакції у суміші, виявляти токсини і знешкоджувати їх, діагностувати і лікувати багато хвороб.

Будь-яка клітина містить безліч структурних одиниць меншого розміру, які називаються *органелами*. Вони виконують різні специфічні функції, наприклад, виробляють енергію або приводять клітину у рух. Органели занурені у рідку цитоплазму та утримуються клітинною мембраною. Розміри органел лежать в діапазоні 20 нм ... 10 мкм.

Прокаріоти – найпростіші живі клітини. До них відносяться такі одноклітинні організми, як бактерії та ціано-бактерії. У прокаріот хромосома безпосередньо контактує з цитоплазмою, а в еукаріотичній клітині хромосоми розміщуються у ядрі, відокремленому від цитоплазми мембраною. Хромосома у прокаріотичній клітині всього одна. Вона являє собою безперервний кільцевий тяж дволанцюжкової ДНК. У розгорнутому стані довжина молекули ДНК може досягати 1 мм, але в клітині вона туго згорнута в компактну спіральну структуру. Зовні від плазматичної мембрани розташована клітинна стінка, яка покриває всю клітину.

Рух прокаріот здійснюється за допомогою джгутиків, які здатні обертатися як за годинниковою стрілкою, так і проти неї.

Обертанням керує складне білкове утворення, розташоване біля основи джгутіка. Будова та способи управління цим молекулярним рушієм досить цікаві для творців нанороботів, оскільки вони реалізують високоефективний механізм субмікронних розмірів.

Еукаріотичні клітини мають низку структурних особливостей, які відсутні в більш простих, прокаріотичних клітинах. У багатоклітинних організмах є безліч різновидів клітин, що відрізняються функціями і морфологією. Спільним для них є те, що ДНК знаходиться в ядрах, оточених ядерною мембраною. ДНК упакована в окремі хромосоми, кількість яких залежить від виду організму (наприклад, у людини в кожній диплоїдній клітині 46 хромосом, а у огірка –14).

Рибосома – складна органела, в якій здійснюється синтез білка як у прокаріотів, так і у еукаріотів. Її розмір становить кілька десятків нанометрів. Енергія, необхідна для функціонування клітини, запасається, зазвичай, у молекулах аденозинтрифосфату (АТФ).

Основні напрями розвитку та сфери застосування нанобіотехнології наведено у табл. 4.1. До нанооб'єктів можна віднести віруси з розмірами 10 ...200 нм і білки, розміри яких лежать у діапазоні від одиниць до десятків нанометрів. Білки синтезуються з 20 амінокислот, що з'єднуються міцними пептидними зв'язками. Розміри кожної з амінокислот близько 1 нм. Поліпептидні ланцюги містять сотні-тисячі послідовно з'єднаних амінокислот і подібні до нанодротиків. У результаті багаторазових вигинів та згортання утворюється глобула білка, що утримується в цьому положенні слабкими зв'язками.

4.2. Самозбірка та самоорганізація

Самозбірка та самоорганізація відіграють ключову роль у житті всього живого. Зокрема, складні білкові макромолекули збираються з 20 простих амінокислот. Внутрішньоклітинні структури, клітинні мембрани знаходяться у динамічній рівновазі з навколишнім середовищем, реагуючи на зміни в ньому.

Таблиця 4.1. Основні напрямки розвитку нанобіотехнології

Галузь	Конкретні приклади
Генна інженерія	Секвенування і модифікація ДНК
Медицина	Доставка лікарських препаратів і генів всередину клітини, використання ензимів та мікроорганізмів при виробництві складних ліків, синтез нових антибіотиків, діагностика і мікронанохірургія, розробка біосумісних поверхонь контакту і матеріалів для протезування та імплантації
Сільське господарство	Отримання нових штамів мікроорганізмів, нові методи селекції рослин і тварин (включаючи клонування)
Харчова промисловість	Створення нових методів переробки та зберігання харчових продуктів, синтез білка одноклітинними організмами
Хімічна промисловість	Нові ефективні каталізатори, мембранні технології
Контроль за станом навколишнього середовища	Удосконалення методів тестування та моніторингу, засобів детектування та боротьби з хімічною та біологічною зброєю, технології переробки та утилізації відходів
Енергетика	Нові види палива, способи його отримання, зберігання і використання
Наноелектроніка	Сенсорика, біочіпи, інформаційні технології
Матеріалознавство	Збагачення руд, біосинтез, біорозклад

Зазвичай, природа використовує сильні ковалентні зв'язки для побудови молекул, а їх збірку і самоорганізацію влаштовує за допомогою слабкіших зв'язків (водневих, ван-дер-ваальсових та ін.), які легко перебудовуються. Це забезпечує, в певній мірі, стійкість та стабільність самих будівельних блоків і дозволяє легко змінювати їх порядок та створювати нові комбінації. На відміну від суто хімічного синтезу органічних молекул, можливі помилки при складанні таких супрамолекулярних структур легко самоусуваються без зовнішнього втручання. Отже, природа для створення організмів від найпростіших до вищих практикує стратегію "знизу вгору", що здійснюється методами

самоорганізації та самозбірки.

Найпростіші види самоорганізації в неорганічних матеріалах спостерігаються у процесі гетероепітаксialного росту плівок, формуванні гетероструктур, надграток, керованій кристалізації аморфних сплавів та інших процесах створення наноструктур і наноматеріалів. Зрозуміло, ці явища не порушують другий закон термодинаміки, а навпаки, відбуваються у повній відповідності з його вимогами у бік зменшення вільної енергії в системі.

У живих організмах і системах ситуація ускладнюється тим, що вони не є замкнутими і рівноважними, як того вимагає класична термодинаміка. За рахунок обміну речовиною, енергією та інформацією з зовнішнім середовищем і скиданням зайвої ентропії самовпорядкування у таких системах може здійснюватися в набагато більших масштабах, ніж у неживій природі. Однак і того, що можна реалізувати в системі з атомів і простих органічних молекул, використовуючи елементи самозбірки і самоорганізації, цілком достатньо, щоб здійснити багато корисних технологічних процесів.

4.3. Генна інженерія

Найбільш захоплюючими та багатообіцяючими розділами нанобіотехнології є ті, які оперують молекулами ДНК. Ця галузь науки і технології називається *генною інженерією*. Історія цієї сфери діяльності та її видатних досягнень може бути представлена наступним чином:

- 1944 р. – Еверн, Маклеод і Маккарті показали, що генетичний матеріал являє собою молекули ДНК;
- 1953 р. – Дж. Уотсон і Ф. Крік встановили просторову структуру молекули ДНК у вигляді подвійної спіралі;
- 1961-1966 рр. – Розшифрований універсальний чотирилітерний генетичний код;
- 1973 р. – Г. Бойер і С. Коен поклали початок технології рекомбінантних ДНК;
- 1978 р. – фірма Genetech (США) випустила першу партію людського інсуліну, одержаного за допомогою рекомбінантної

технології і бактерії E.coli: (Eshericha Coli – кишкова паличка. Це непатогенні бактерії довжиною < 1 мкм, що мешкають в кишковому теплокровних тварин, в т. ч. людини);

- 1990 р. – початок роботи над проектом "Геном людини";
- 1995 р. – опубліковані генетичні карти людини, що описують великі домени генетичного коду;
- 1996 р. – щорічний обсяг продажів першого рекомбінантного білка (еритропоетину) перевищив 1 млрд. дол.;
- 1997 р. – клоновано ссавця з диференційованої соматичної клітини (вівця Доллі);
- 2005 р. – закінчено секвенування молекули ДНК людини з точною локалізацією кожного гена.

Генетична інформація про організм закодована у послідовності нуклеотидних основ ДНК. Усвідомлення цього факту призвело до революції в біології та її численним наслідкам. Зокрема, розроблено спосіб перенесення генетичної інформації з одного організму в інший. Цей метод, що отримав назву "технологія рекомбінантних ДНК", дозволив виділяти конкретні гени і вводити їх в організм нового господаря.

До епохи рекомбінантних ДНК найефективнішим методом підвищення продуктивності організмів був мутагенез з подальшою селекцією оптимального штаму-продуцента. Це тривалий трудомісткий багатозатратний процес, що дозволяє поліпшити деякі з притаманних природному організму властивостей. Технологія рекомбінантних ДНК – це швидкодіючий ефективний потужний інструмент, який забезпечує створення організмів з наперед заданими генетичними характеристиками. Цей інструмент може працювати як з мікроорганізмами, так і з рослинами і тваринами.

Союз технології рекомбінантних ДНК і біотехнології породив нанобіотехнологію. Однак, щоб цілеспрямовано і з наперед заданим результатом змінювати генотип організму, необхідно досконально його знати. На розшифровку генома людини був спрямований міжнародний проект "Геном людини", що виконується, починаючи з 1990 р. Метою проекту було

спочатку розмітити і розбити ДНК на фрагменти величиною ~ 2 млн. основ; скласти фізичні карти кожної хромосоми з роздільною здатністю близько 100 тис. основ; потім розбити на більш дрібні фрагменти (по 5000 основ) і завершити секвенування ДНК (встановлення послідовності генів) з точністю до однієї основи. В принципі, цей план зараз виконаний, але в процесі роботи виникло багато нових питань, які переважно стосуються функцій великих ділянок ДНК. Встановлено, що в геномі людини міститься ~ 100 тис. генів, тобто послідовностей, що кодують виробництво білків. На них припадає лише 3% загальної довжини ДНК. Функціональна роль решти 97% до цих пір залишається незрозумілою. Попутно з секвенуванням ДНК людини у процесі вдосконалення технологій були розшифровані геноми більш простих організмів (бактерій, дріжджових клітин, круглого хробака, плодової мушки дрозофіли тощо).

Перспективним напрямом використання інформації, отриманої при секвенуванні ДНК людини, є генна терапія. З приблизно 10 тис. відомих захворювань людини, третина належить до спадкових хвороб. Щодо останніх, то актуальним є виявлення конкретних генів, які відповідальні за конкретну хворобу, та встановлення їх місцезнаходження у ДНК. У процесі виконання програми "Геном людини" вдалося виявити гени, відповідальні майже за всі ці захворювання. Знання їх причин на молекулярному рівні допомагає перевести на якісно новий ступінь ранню діагностику і лікування багатьох хвороб. Так, низка генно-інженерних засобів вже працює на благо здоров'я людини: антикоагулянти (для лікування хворих з інфарктом міокарда), еритропоетин (стимулює утворення еритроцитів), ростові фактори (прискорюють загоєння ран), людський інсулін (для лікування діабету), інтерферони (перешкоджають розмноженню вірусів), вакцини (зокрема, проти гепатиту В) і багато іншого.

Важливість та перспективність генно-інженерних технологій і продуктів добре усвідомлюються не тільки вченими, а й економістами і промисловцями. Зараз

біотехнологічна і фармацевтична індустрії – одні з тих, що найбільш динамічно розвиваються та інвестують в науку колосальні кошти (кілька десятків мільярдів доларів на рік!). Фармацевтичні компанії займаються розробкою та виробництвом не тільки лікарських препаратів, а й засобів косметики, парфумерії і побутової хімії, харчових добавок і компонентів для матеріалів різного призначення, виведенням нових сортів рослин та порід тварин. Незважаючи на деяку настороженість громадськості по відношенню до трансгенних продуктів сільського господарства, багато з них мають саме трансгенне походження. Так, в ЄС 90% сої трансгенні, в Аргентині – не менше 95%.

4.4. Штучні мембрани

Клітинна мембрана в живому організмі – унікальна двошарова структура з типовою товщиною ~ 5 нм. Вона оточує клітину, захищає її від шкідливих впливів, регулює і керує двостороннім транспортом речовин, тобто пропускає всередину клітини необхідні для життєдіяльності іони і молекули та виводить назовні відходи життєдіяльності. Заманливо створити штучні плівки, здатні хоча б частково виконувати функції біологічних мембран. Один з найбільш популярних способів їх отримання – витягування мономолекулярних плівок Ленгмюра-Блоджетта з розчину. Спочатку з цією метою намагалися використовувати каналоутворюючі пептиди, такі як граміцидин і аламетицин. Вони можуть служити стартовим матеріалом і піддаються функціоналізації по відношенню до деяких речовин. Крім того, аламетицин відноситься до родини сполук, що утворюють проникні мембрани, керовані електричним полем. Це дає додаткову можливість управління проникністю.

Великий інтерес викликають амфіфільні сполуки з гелікоїдальними структурами, які утворюють іонно-провідні канали. Модифікація головних груп у цих системах забезпечує іонну селективність в проникності. Так, при напрузі ± 60 мВ

мембрани, побудовані з біомолекул (рис. 4.2), демонстрували високу проникність для іонів Na в 0,1 М розчині NaCl.

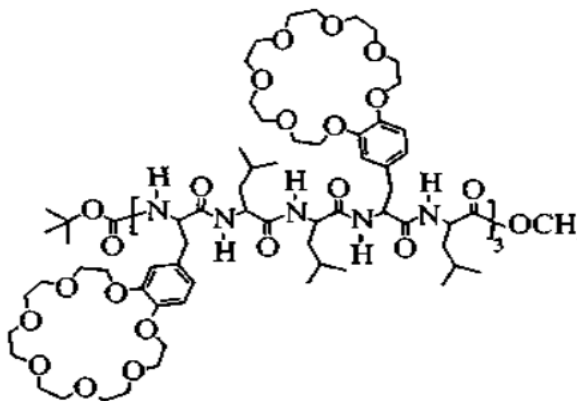


Рис. 4.2. Структурна одиниця штучної мембрани, що керується електричним полем

Ймовірно, механізм управління перенесенням іонів полягав у розташуванні кільцевих структур уздовж однієї осі, що і утворювало канал. Створено штучні мембрани і з функціями розпізнавання молекул. Вони відкривають і закривають свої канали у відповідь на появу специфічних іонів і варіюють розміри пор у залежності від концентрації цих іонів у розчині, тобто керуються хімічним способом.

4.5. Наноконтейнери, нанореактори, міцели

Яскравим і наочним прикладом впливу розміру частинки на її біохімічні властивості є розмірний ефект в каталітичній активності ензимів (біологічних каталізаторів – специфічних білків, що прискорюють біохімічні реакції в живих організмах). З ряду причин молекули ензиму доцільно інкапсулювати – помістити у динамічну оболонку, що самоорганізується, наприклад, з поверхнево-активної речовини (ПАР), введеної в органічний розчинник. Подібні утворення (рис. 4.3) називають оберненими міцелами, а їх сукупність в органічному розчиннику – наноємulsion. Розміри міцел-наноcontainerів

легко регулюються молярним співвідношенням води та ПАР в емульсії. Деякі потрійні системи ПАР – вода – органічний розчинник утворюють близькі до монодисперсних емульсій із середнім розміром міцел у кілька нанометрів, зручним для іммобілізації більшості цікавих для практики ензимів. Зазначимо, що в даний час широко використовується система вода – ПАР (натрієва сіль дізooksилового ефіру сульфобурштинова кислоти – АОТ) – октан.

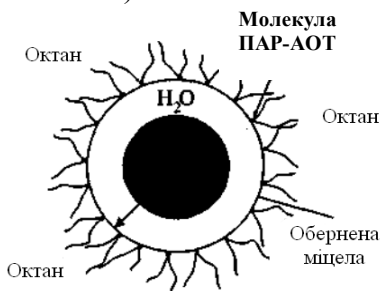


Рис. 4.3. Схематичне зображення оберненої міцели з інкапсульованою молекулою ензиму

Як сильно може впливати розмір міцел – носіїв біохімічних каталізаторів на їх каталітичну активність, видно з рис. 4.4.

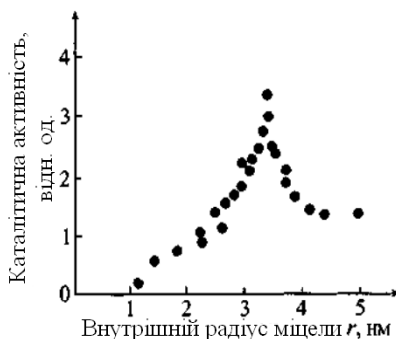


Рис. 4.4. Залежність каталітичної активності Р-глюкози від радіуса обернених міцел в системі АОТ-вода-октан

Якісно подібні залежності спостерігалися і для інших ферментів, іммобілізованих у обернених міцелах. Техніку

створення наноемульсій з обернених міцел використовують і для отримання наночастинок металів. Останнім властива висока реакційна здатність, що ускладнює їх отримання та зберігання. Наночастинки, синтезовані шляхом біохімічного відновлення іонів металів у обернених міцелах, подібних зображеним на рис.4.4, відрізняються високою стабільністю, що дозволяє зберігати їх до року.

Так, метод, заснований на відновленні іонів металів у обернених міцелах рослинними пігментами з групи флавоноїдів, має низку переваг перед традиційними: не вимагає високих температур і великих витрат енергії, складного обладнання, його технологія проста та дозволяє отримувати наночастинки багатьох металів (Ag, Cu, Zn та ін.) завдяки комплексоутворюючій здібності флавоноїдів. У міцелах тепер знаходиться не ензим, як на рис. 4.3, а солі металу і водний розчин флавоноїду. Розміри наночастинок металу, що отримують цим методом, складають одиниці нанометрів.

Розчини наноемульсій та модифіковані ними матеріали мають високі біоцидні та каталітичні властивості і можуть використовуватися як антимікробні, косметичні, профілактичні засоби (у вигляді тканин і активованого вугілля, просочених емульсіями з наночастинок срібла, мазей, кремів). Наночастинки міді, отримані у міцелярних розчинах, виявилися високоефективним каталізатором у реакції ізомеризації дихлорбутанів (проміжних продуктів у виробництві синтетичного каучуку – хлоропрену).

Цим не вичерпується список можливих і вже здійснених застосувань наночастинок металів, отриманих методами нанобіохімічного синтезу. Метали в ультрадисперсному стані демонструють високу хімічну активність, напівпровідниковий тип провідності, підвищену твердість, тощо. Композиційні матеріали для наноелектроніки отримують шляхом введення наночастинок металу в полімерні плівки. Ряд наночастинок проявляє біологічну активність і застосовується у медицині та сільському господарстві.

4.6. Молекулярні пристрої

Молекулярні пристрої умовно поділяють на два великі класи: 1) електронні прилади, у яких відбувається перенесення зарядів під дією різних факторів: освітлення, радіації, електричного поля, потоку теплоти, хімічних реакцій тощо; 2) машини, у яких кінцевою метою є механічний рух. Будь-які зміни конфігурації та конформації молекул приводять до відповідних змін електронних станів (а часто - і навпаки), а саме ці механічні переміщення можуть бути стимульовані різними фізичними впливами. Спеціальні білки переносять генетичний матеріал всередині клітини, взаємодіють і адаптують її форму до навколишніх умов. Їхня колективна поведінка приводить в рух бактерії, сперматозоїди, окремі органи і досить складні організми в цілому.

Намагання створити двигуни, механізми, машини нанорозмірного масштабу підсилює інтерес до біомашинних та фізичних принципів їхньої роботи на молекулярному рівні. В окремих випадках альтернативою розробки та виготовлення наномашин методами нанотехнологій може бути використання вже наявних у природі дуже ефективних молекулярних пристроїв. Перенесення «винаходів» живої природи в світ техніки також може наштовхнути на нові ідеї і підказати шляхи цілеспрямованого конструювання та промислового виробництва високотехнологічних пристроїв. Таку концепцію розвитку техніки називають *біоміметикою* (в електроніці – біоніка), що означає наслідування природи при створенні нової техніки.

Принциповими засадами функціонування будь-якої машини є вид енергії, яку машина використовує, способи її перетворення в механічний рух, взаємодія з навколишнім середовищем, конструктивні особливості, методи управління.

Основний вид енергії, що приводить у дію молекулярні мотори, – хімічний. Зазвичай, хімічна енергія запасається в молекулах аденозинтрифосфату (АТФ) і вивільняється в результаті їх гідролізу з утворенням аденозиндифосфату (АДФ) і фосфорної кислоти H_3PO_4 . В принципі, можливий подальший гідроліз дифосфату до монофосфату, але з меншим виділенням

енергії. Найпоширенішим "паливом" біомолекулярних двигунів є АТФ, який витрачається у процесі перетворення на механічну енергію, але може бути відновлений в інших реакціях. Разом з тим, незважаючи на очікувану оборотність циклу, завжди утворюються "відходи", які необхідно видаляти в процесі роботи двигуна. Інакше він зупиниться навіть при наявності запасів АТФ.

Важливим джерелом енергії є сонячне світло. Сонячна енергія забезпечує фотосинтез у зелених рослинах і частково накопичується у молекулах АТФ. Інша можливість – фотоіндукована ізомеризація молекул, що містять подвійні $-C=C-$ або $-N=N-$ зв'язки, з низькоенергетичної *транс-* у високоенергетичну *цис-форму*.

Такі перетворення вже можуть прямо (без проміжного накопичення енергії в АТФ) використовуватися у молекулярних двигунах.

Як деякі різновиди таких перетворень можна розглядати фотоіндуковані реакції з переносом заряду в супрамолекулярних структурах, в результаті чого відбуваються великі зміщення однієї частини комплексу по відношенню до іншої (рис. 4.5). Спочатку за допомогою поверхнево-активної речовини створюють моношар молекул катенана, а потім розміщують його між двома шарами електродів. Нижні електроди виготовляють з полікристалічного кремнію і розташовують на діелектричній підкладці, верхні електроди виготовляють з напиленої плівки Ti-Al.

Електроди утворюють матрицю з взаємоперпендикулярних провідників, які забезпечують довільне підключення різниці потенціалів до будь-якого вузла, що важливо для створення чипів швидкодіючої оперативної пам'яті. При зміні полярності напруги спостерігається гістерезис в вольт-амперній характеристиці осередку, що трактується, як результат повороту молекулярних кілець в катенані, і може бути використаний для запису біта інформації.

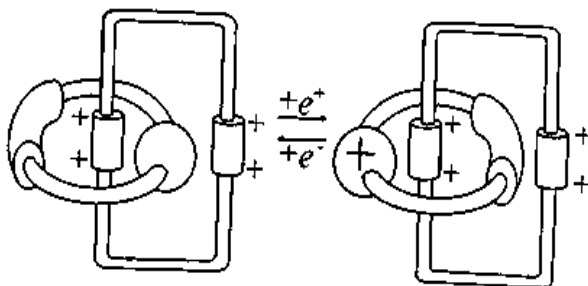


Рис. 4.5. Схема перемикача (комірки пам'яті) на молекулі ротаксана, яка змінює конформацію внаслідок приєднання або втрати електрона (окислювально-відновної реакції). У результаті ліва кільцеподібна частина молекули повертається відносно замкнутої у правій частині на 180°

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

- світло може вмикатися і вимикатися легко і швидко, що забезпечує простий спосіб управління машиною;
- зручним джерелом енергії може бути лазер, світловий промінь якого легко концентрувати в малому просторі за невеликий час;
- фотони можуть не тільки доставляти енергію для руху машини, але й розпізнавати її стан, що також є корисним для управління.

Електрохімічні методи приведення штучних біомашин в рух, зазвичай, здійснюються в рідкій фазі. Різниця електричних потенціалів, прикладена до комірки, в якій знаходиться розчин супрамолекулярних сполук, може викликати значні зміни в їх конфігурації через протікання окисно-відновних електрохімічних реакцій. Якщо використовувати зворотні реакції такого типу, то можна перетворювати електричну енергію у механічну без утворення відходів. Як і у фотохімічних реакціях, управління може здійснюватися легко та швидко, а

електроди можуть стати зручним інтерфейсом для зв'язку з макросвітом.

Молекулярні пристрої можуть виконувати певні види рухів, необхідні для конструювання нанотехніки: поступальний, обертальний, стискання-подовження (штучний м'яз), захоплення та переміщення предмета, закривання-відкривання транспортного каналу та ін.

Молекулярні пінцети. Селективний захват окремих атомів і молекул з суміші і перенесення їх у задане місце – одна з найбільш важливих операцій у нанотехнології. Першими зразками наноприладів, що складаються з однієї молекули, були молекулярні пінцети. Принцип їх дії полягає у зміні конформації органічної молекули під дією кванта світла в області ближнього ультрафіолету. Такі пристрої називають *оптичними пінцетами*. На рис. 4.6 наведено типовий молекулярний пінцет на базі молекули азобензену. Збудження такої молекули світлом викликає транс-цис-ізомеризацію, тобто, різко змінює геометрію молекули. У новому стані вона може захоплювати металеві іони своїми короноподібними кінцевими групами, причому цей ефект є селективним по відношенню до природи іона.

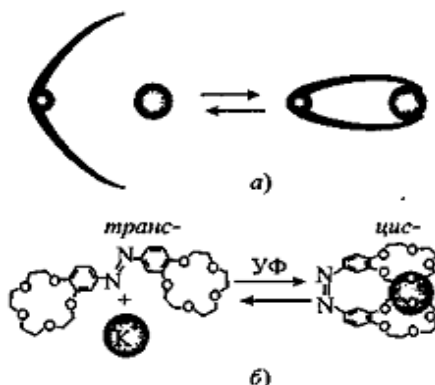


Рис. 4.6. Молекулярний пінцет на базі світлочутливої молекули азобензену: *а* - принцип дії, *б* - схема захоплення іона калію при включенні ультрафіолетового світла

Селективність по відношенню до іонів від K^+ до La^{3+} спостерігалася також при фотозбудженні бензопірену.

Перехід *транс-цис* є зворотнім, і при припиненні дії світла молекула внаслідок термічних флуктуацій повертається у вихідний *транс-стан*. Пінцет розтискається, і захоплений іон може бути звільнений. Згодом були знайдені сполуки, які зберігали "замкнений" стан і у темряві. Інший принцип дії використаний в оптичних пінцетах – маніпуляторах, у яких світло викликає внутрішньомолекулярний перенос заряду і заряджання одного кінця молекули плюсом, а іншого мінусом. Внаслідок дії кулонівських сил ці кінці притягуються і можуть захоплювати різні частинки.

У деяких випадках фотоіндуковане захоплення іона, атома або молекули здатне призвести й до істотних змін структури самого пінцета, що також може мати практичне застосування, зокрема для функціоналізації маніпуляторів.

Молекулярні машини, подібні до оптичного пінцету, можна організувати і на молекулах ДНК. Синтезовано також багато сполук, придатних на роль атомних маніпуляторів. Крім атомно-молекулярних маніпуляцій та дизайну ці молекули можуть використовуватися в селективних сенсорах та у наноелектроніці. Недоліками оптичних пінцетів є низька продуктивність і надійність захоплення. Тому для масового виробництва покладаються на збірку і самоорганізацію, які широко використовує природа в побудові складних біологічних структур.

Ротаксани і катенани. Великий інтерес викликають різні типи супрамолекулярних структур: ротаксани і катенани.

Ротаксани містять гантелеподібну частину з потовщеннями на обох кінцях і кільцеву частину, що охоплює тонку частину гантелі (рис. 4.7). Завдяки наявності кінцевих потовщень структура не може легко дисоціювати на два компоненти, але кільцева частина може переміщуватись на деяку відстань уздовж осі гантелі і обертатись навколо неї. Для фіксації кільцевої частини у певному положенні відносно осі гантелі в певних областях останньої розміщують більш активні групи. Рис. 4.7 ілюструє структуру двох таких сполук, рис. 4.8, 4.9 – потенційний профіль для одного з них у різних станах.

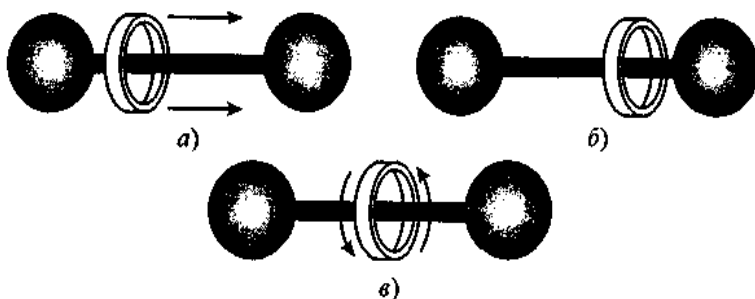


Рис. 4.7. Схематичне зображення ротаксанових комплексів, окремі компоненти яких можуть порівняно легко переміщуватись один відносно іншого: *а* – початковий стан; *б* – кільцева частина змістилася вздовж гантелеутворення; *в* – кільцева частина повернулася щодо гантелеутворення

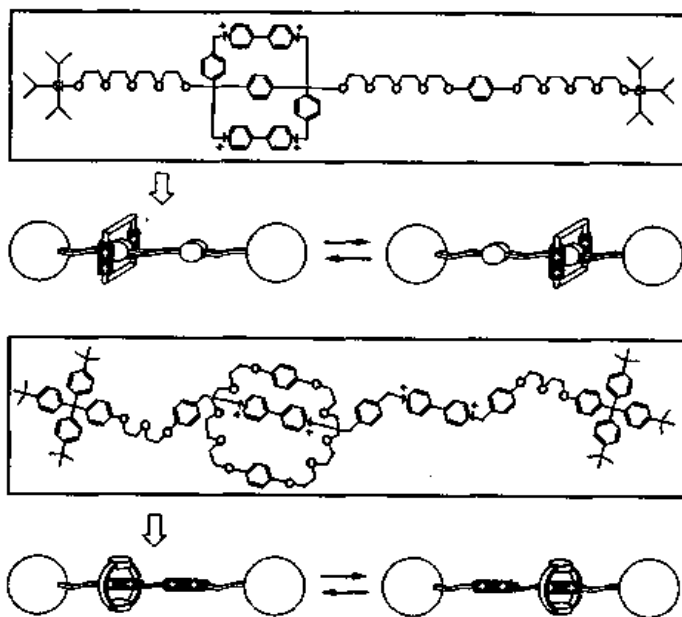


Рис. 4.8. Два ротаксанових супрамолекулярних з'єднання та схематичні зображення двох стійких станів кожного з них

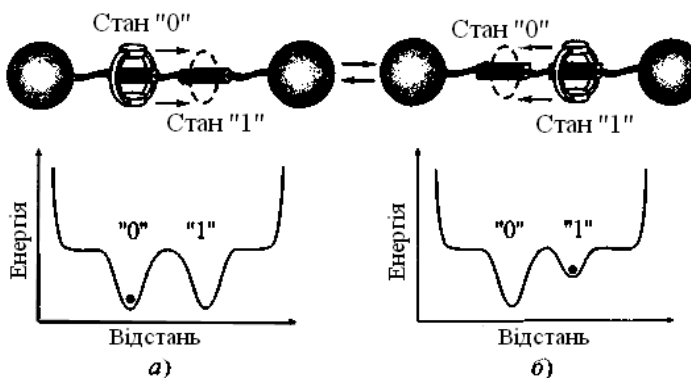


Рис. 4.9. Двоямовий профіль ротаксанів: *а* – симетричний; *б* – асиметричний. Одному із стійких станів можна приписати значення логічного "0", іншому – логічної "1"

Катенани – це супрамолекулярні структури, що складаються з двох або більше замкнутих кільцевих частин, зчеплених між собою подібно ланкам ланцюга (рис. 4.10). Як і в ротаксанах, ці ланки не пов'язані між собою ковалентно, а утримуються в поєднанні лише механічно, що дає їм можливість повертатися і переміщуватися один відносно іншого у різних площинах.



Рис. 4.10. Топологічна схема катенанів, що містять два (*а*) і три (*б*) кільця

Загалом, ротаксани і катенани можна визначити як системи, що складаються з двох або більше стійких одиниць, пов'язаних енергією, меншою, ніж будь-які інші характерні енергії в кожній із складових частин. Станом і геометрією як ротаксанів, так і катенанів, можна керувати хімічно (тобто діяти

деякими реагентами), електрохімічно (прикладаючи різницю потенціалів), фотохімічно (впливаючи світлом) тощо.

На рис. 4.11 зображена послідовність протікання реакцій, що призводять до утворення реального дволанкового катенана, а на рис. 4.12 – структурна схема супрамолекулярних сполук, що містять як ротаксанову, так і катенанову групи.

Обертальний рух. Природа широко використовує обертальний рух в молекулах (бічні групи в лінійних полімерах, окремі ланки органічних молекул, цілі молекули та їх ансамблі у рушійних джгутиках бактерій тощо). Джерелом енергії для цих рухів є АТФ, що для технічних застосувань не зовсім зручно. Інші можливості, що дозволяють легко керувати швидкістю обертання однієї частини комплексу відносно іншої, мають деякі металокомплекси.

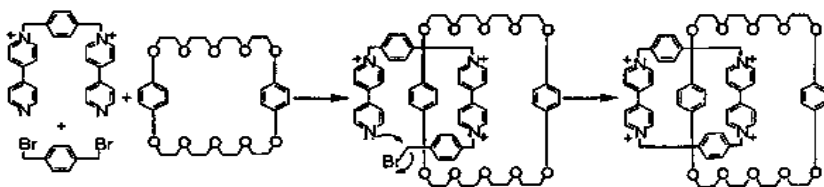


Рис. 4.11. Схема утворення дволанкового катенана

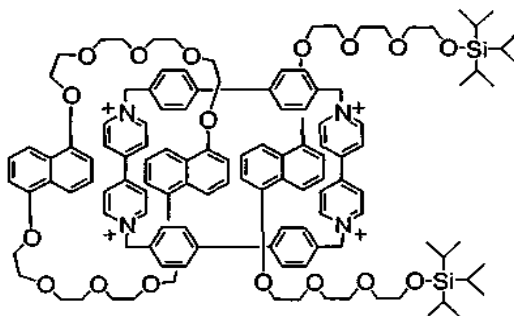


Рис. 4.12. Структурна схема супрамолекулярного комплексу, що містить як ротаксанову, так і катенанову групу

На рис. 4.13 зображено біпорфіриновий металокомплекс, який складається з двох квазіпласких поверхонь, здатних обертатися відносно центральної осі симетрії. Обертання можна

прискорити або уповільнити за допомогою окисно-відновного процесу в розчині нітрату антраценіда у діоксані. При 293 К діапазон керування кутовою швидкістю обертання однієї поверхні відносно іншої становить 1:300.

Фотохімічне та електрохімічне керування молекулярними двигунами є більш бажаним. На рис. 4.14 зображена структурна схема молекулярного двигуна з різними верхньою та нижньою частинами, які з'єднані одним подвійним зв'язком.

Фотоізомеризація (перехід із *цис*- у *транс*- форму) істотно змінює швидкість обертання.

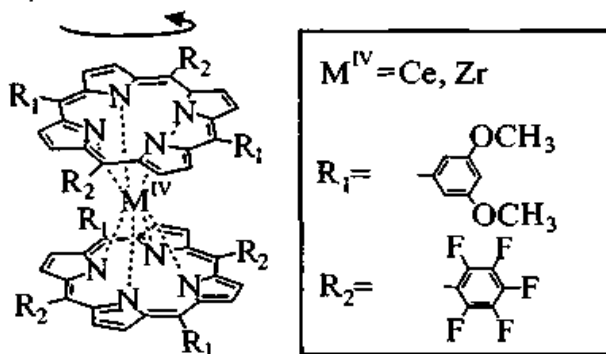


Рис. 4.13. Біпорфіриновий металокомплекс, який реалізує регульований обертальний рух однієї частини відносно іншої у діапазоні швидкостей 1:300

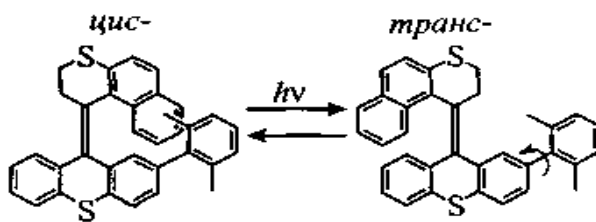


Рис. 4.14. Молекулярний двигун, швидкість обертання якого керується світлом

У низці структур (наприклад, в супрамолекулярній, що наведена на рис. 4.15) фотоізомеризація призводить до повної зупинки обертання, її можна розглядати як молекулярне гальмо,

що служить для зупинки двигуна.

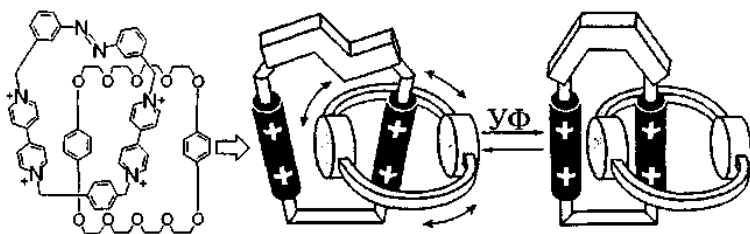


Рис. 4.15. Молекулярне "гальмо", що блокує обертання при увімкненні ультрафіолетового світла

У спеціально синтезованих ротаксанах можливий піруетоподібний рух кільцевої частини відносно осі під дією електрохімічних стимулів (рис. 4.16). Електрохімічне окиснення скоординованого атому міді веде до зміни чотирьох-координатного стану на п'ятикоординатний в результаті повороту кільця. Відновна реакція переводить систему у початковий стан протягом декількох мілісекунд.

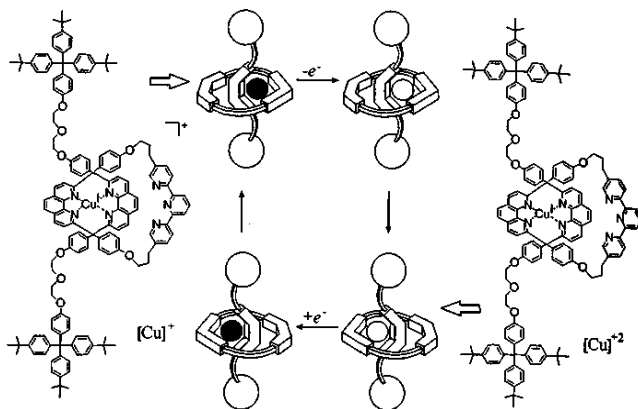


Рис. 4.16. Металокомплекс, що дозволяє реалізувати керований (за допомогою реакції окиснення-відновлення) піруетоподібний рух однієї частини комплексу відносно іншої

Прикладання змінного електричного поля при створенні відповідних умов буде викликати пульсації або обертання однієї частини системи відносно іншої. Такі супрамолекулярні

структури, адаптовані до роботи у змінному полі, синтезовані і реалізують пряме перетворення електричного струму в обертальний рух. Описані вище молекулярні мотори можуть бути "пришиті" однією частиною до наночастинок, тобто бути статором, в той час як інша, рухлива буде служити ротором. Ці двигуни можуть керуватися складом навколишнього середовища, світлом, електричним полем.

Зворотно-поступальний рух. Зворотно-поступальний рух широко поширений як у біологічних об'єктах, так і в техніці. У живих організмах він здійснюється за допомогою спеціальних білкових молекул. Зокрема, скорочення мускулів у вищих тварин відбувається в результаті покрокової взаємодії кінцевих груп міозину з волокнами актину. Молекулярний механізм скорочення м'яза (рис. 4.17) відбувається за рахунок перез'єднання голівки міозину на актиновому волокні та наступній зміні конформації макромолекул міозину.

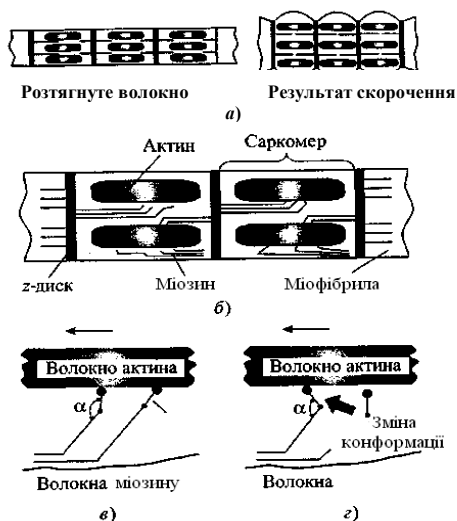


Рис. 4.17. Схема роботи м'яза зі зростаючим збільшенням від а) та б) до в) та з). α – кут між рухомою голівкою та віссю волокна міозину

У нанотехніці для організації зворотно-поступального руху можуть бути використані ротаксанові і псевдоротаксанові структури. Зокрема, "штучний мускул" може бути сконструйований з декількох паралельно з'єднаних ланок

(рис. 4.18). Приклад конкретної молекули, що випробовувалася як один із двох однакових елементів такої ланки, наведено на рис. 4.19.

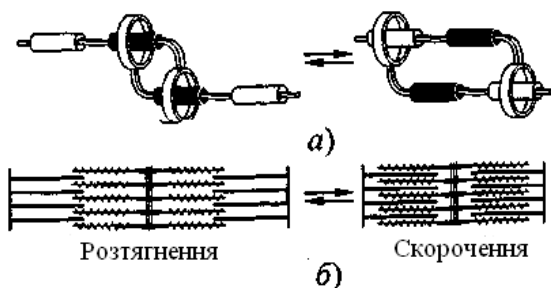


Рис. 4.18. Схема синтетичного аналога (а) реального м'яза (б) у розтягнутому та скороченому станах

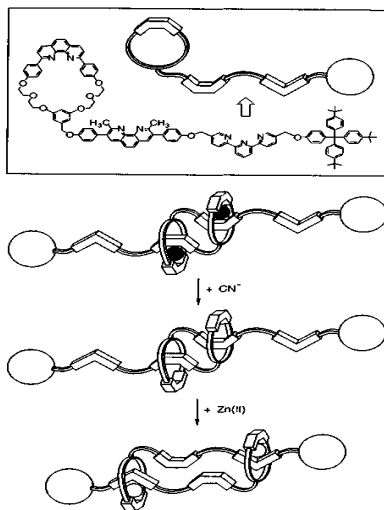


Рис. 4.19. Приклад конкретного ротаксанового димеру, керованого хімічно і придатного для конструювання штучного мускула

Цікаві можливості надають ротаксани з трьома і більше проміжними "станціями" на лінійній молекулі і поліротаксани з декількома кільцевими молекулами. За їх допомогою можна забезпечити багатопозиційне дискретне переміщення з високою точністю (порядку 0,1 нм); позиціонування інших молекул перед

складанням; виконання логічних операцій і запам'ятовування інформації, тобто, вони можуть грати роль супорта в традиційному верстаті, бути аналогами транспортера або маніпулятора, що працюють з високою швидкістю і субатомарною точністю. Їх стан може керуватися хімічними, електричними або оптичними впливами.

До теперішнього часу синтезована та випробувана значна кількість супрамолекулярних структур, які можуть згодитися для реалізації даних цілей. Приклад однієї з них подано на рис. 4.20.

Збірка кільцевих молекулярних структур. Для збирання-розбирання різних молекулярних пристроїв певний інтерес викликає нанизування кільцеподібних молекул на лінійні структурні фрагменти (рис. 4.21).

Низка ротаксанових супрамолекулярних структур надає таку можливість, причому багато з них легко керуються світлом або електричним полем. Тривале існування у зібраному вигляді без участі зовнішніх впливів, очевидно, можливе лише в тому випадку, коли взаємодія кільцевої частини системи, одягненої на лінійну, призводить до зниження вільної енергії (рис. 4.22).

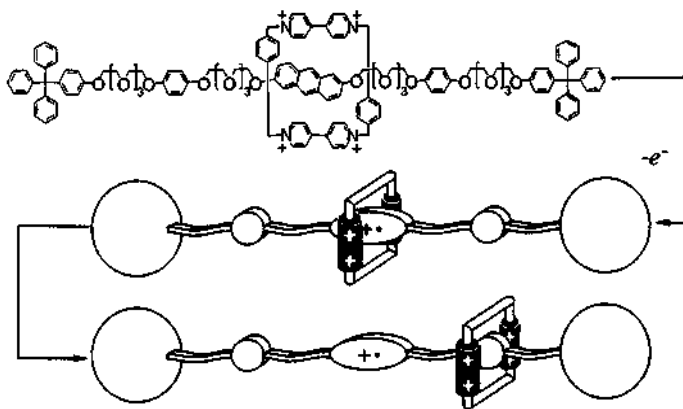
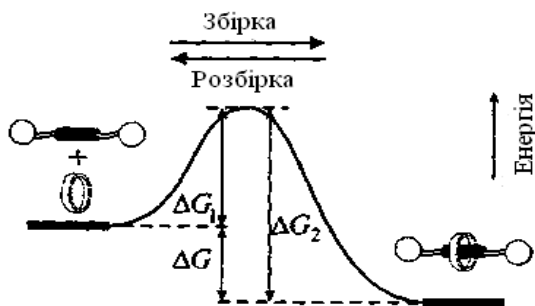
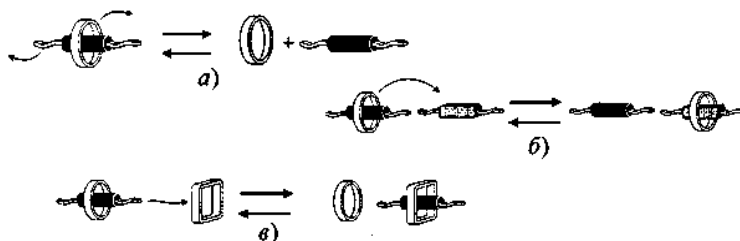


Рис. 4.20. Ротаксан з трьома проміжними "станціями" – станами з локальним мінімумом енергії



Проілюструємо це кількома конкретними прикладами. На рис. 4.23 наведено схему процесу захоплення кільцевою молекулою однієї з двох лінійних молекул, розташованих поблизу.

Інша молекула при цьому також займає певну позицію: вона залишається зовні від кільця, орієнтуючись паралельно захопленій першій молекулі. Таким чином, відбувається хімічно кероване утворення тих чи інших псевдоротаксанових комплексів з упорядкованим розташуванням трьох молекул (однієї по відношенню до двох інших). Більш зручним є керування процесами молекулярного монтажу або демонтажу за допомогою електричного струму, який захоплює або відбирає електричний заряд у комплекса (рис. 4.24).

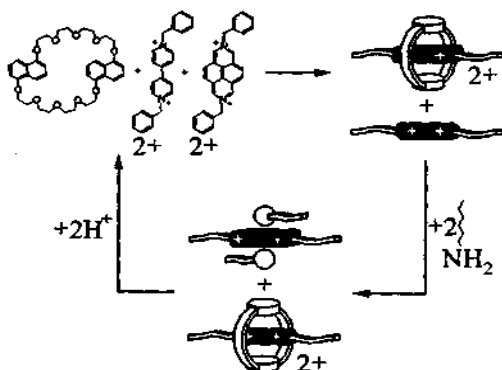


Рис. 4.23. Схема селективного захоплення з розчину кільцевою молекулою однієї з двох стрижневих і орієнтації комплексу, що залишився зовні. Комірка керується хімічно і може замінити захоплену молекулу на іншу, що знаходиться зовні

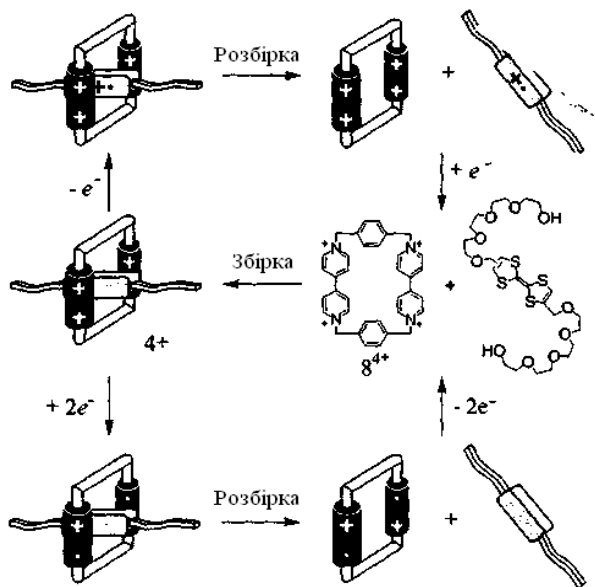


Рис. 4.24. Молекулярний комплекс, в якому операції збірка-розбірка ініціюються електрохімічними реакціями окиснення-відновлення

Зворотна збірка-розбірка супрамолекулярного комплексу здійснюється за рахунок окислювально-відновлювальних реакцій в результаті втрати або отримання електрона. Відзначимо, що всі три стани, які реалізуються в наведеному процесі, легко помітні неозброєним оком, оскільки при утворенні псевдоротаксана розчин забарвлюється в зелений колір, а при декомпозиції комплексу – у коричневий або яскраво-синій (в залежності від того, окиснена або відновлена лінійна молекула). Крім застосування у механічних пристроях, це робить описану систему привабливою і для конструювання різних індикаторів і дисплеїв

На рис. 4.25 зображено супрамолекулярний комплекс, який утворюється в результаті самозбірки завдяки донорно-акцепторній взаємодії електронів, що належать різним молекулам. Освітлення призводить до дисоціації псевдоротаксана внаслідок перерозподілу зарядів у комплексі.

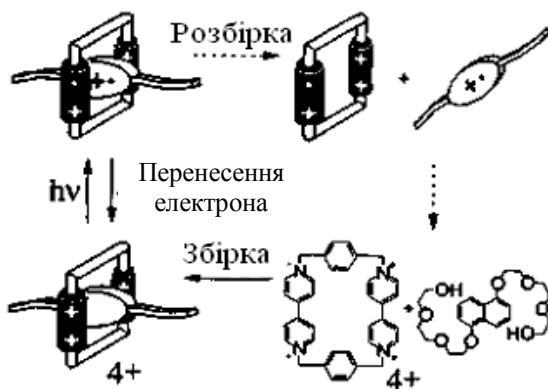


Рис 4.25. Молекулярний комплекс, у якому операції збірки-розбірки ініціюються світлом, що викликає перерозподіл зарядів у комплексі

У гетерогенних системах, які є більш доцільними для практичного використання, є також можливість самозбірки псевдоротаксанів на твердій основі (рис. 4.26). Процес можна здійснити після попередньої адсорбції на необхідній поверхні однієї з взаємодіючих молекул.

З огляду на велику популярність зондових нанотехнологій, що здійснюються за допомогою атомно-силових мікроскопів, на рис. 4.27 наведено схему утворення одиночного псевдоротаксанового комплексу за допомогою маніпулювання одиничними молекулами.

Наявність відповідного набору органічних молекул дозволяє збирати з них широкий спектр машин і приладів нанометрових розмірів, необхідних для наноелектроніки і наноробототехніки. При цьому немає потреби виготовляти кожну деталь окремо, як у традиційному виробництві. Вони або вже є в природі, і їх необхідно виділити з біооб'єктів, або можуть бути отримані за допомогою нескладного хімічного синтезу у значних кількостях. Причому, на відміну від виготовлених людськими руками, вони абсолютно ідентичні, тобто не мають ніяких відмінностей у параметрах. Це скасовує поняття "допуск" при виготовленні, оскільки природа при створенні певної молекули діє строго у відповідності до законів квантової механіки, які не допускають ніяких відхилень від номіналу.

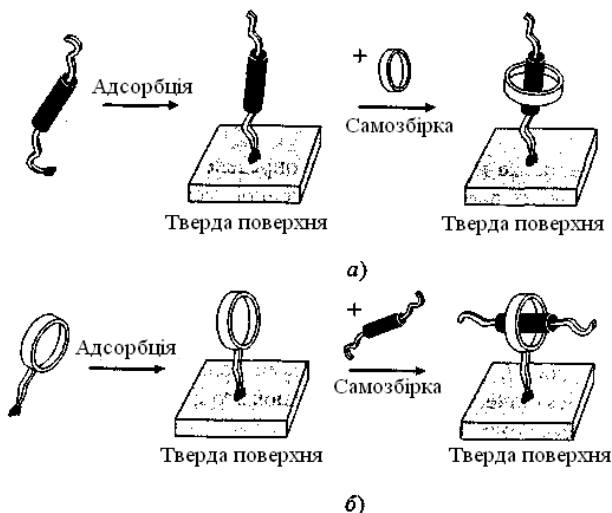


Рис. 4.26. Схематичне зображення самозбірки молекулярного комплексу з попереднім закріпленням на твердій основі однієї з його частин: а – стрижневої; б – кільцевої

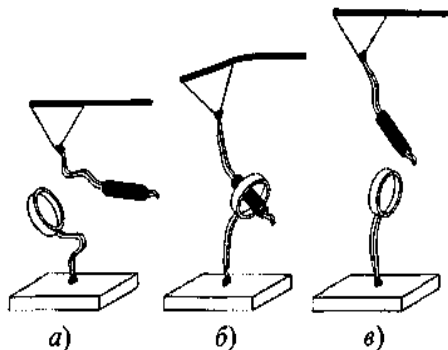


Рис. 4.27. Схема збірки-розбірки ротаксанового молекулярного комплексу за допомогою зонда атомно-силового мікроскопу: *а* – підвід стрижневої молекули до кільцевої; *б* – утворення ротаксана; *в* – розбірка комплексу

Нанобіотехнологія – сфера науки і виробництва, що займається біооб'єктами і біопроцесами на молекулярному та клітинному рівнях. У ній містяться ключі до вирішення багатьох проблем екології, медицини, охорони здоров'я, сільського господарства, нанoeлектроніки, національної оборони та безпеки. Сюди входять: проблеми розшифровки геномів людини, тварин, рослин, генна інженерія, моніторинг навколишнього середовища, утилізація відходів, зберігання та переробка сільськогосподарської продукції, діагностика і лікування хвороб (серцево-судинних, раку, СНІДу та ін.)

Перспективними є розробки нанoeлектронних пристроїв, що використовують біомолекули (зокрема, фрагменти ДНК, полімерні ланцюги тощо). Вже є лабораторні зразки елементів електроніки, що використовують органічні молекули. Це самий прямий шлях до одoeлектронної логіки і пам'яті. Створено промислові біосенсори з унікальною чутливістю та селективністю. Інтегровані сенсорно-аналітичні пристрої розміром до 10 мм можуть виконувати функції цілої хімічної лабораторії.

Яскравим свідченням усвідомлення можливостей і

перспектив нанобіотехнології є найвищі темпи зростання інвестицій в цю галузь. Нанобіотехнологія найчастіше пропонує абсолютно несподівані і дуже ефективні рішення проблем металургії, хімії, охорони навколишнього середовища. З нанобіотехнологією людство пов'язує досить великі надії:

- можливість точної діагностики, профілактики та лікування інфекційних і генетичних захворювань;
- значне підвищення врожайності сільськогосподарських культур шляхом отримання рослин, стійких до шкідників, грибкових та вірусних інфекцій, шкідливих впливів навколишнього середовища;
- створення мікроорганізмів, які продукують різні хімічні сполуки, антибіотики, полімери, амінокислоти, ферменти;
- виведення порід сільськогосподарських та інших тварин з поліпшеними спадковими ознаками;
- переробку відходів, що забруднюють навколишнє середовище.

Разом з перспективами нанобіотехнологія породжує і безліч специфічних питань, оскільки вона має справу з найбільш досконалими витворами природи – живими організмами або їх компонентами. Поряд з складними науковими та інженерними проблемами гостро постають моральні, етичні, юридичні, політичні, філософські.

Серед них, зокрема, такі [1].

- До яких меж доцільне і етично допустиме втручання в природу живого, навіть якщо воно стало технічно можливим?
- Де лежать межі між життям і смертю індивідуума? У чому полягає право людини на життя і біологічну індивідуальність?
- Які операції заміщення, трансплантації етично несуперечливі, припустимі?
- Яким чином мають бути реалізовані право на життя окремих видів і право на повноцінне існування біосфери в цілому в умовах безперервно зростаючого населення Землі і інтенсифікації виробничої діяльності?
- Чи не будуть організми, отримані методами генної

інженерії, мати шкідливий вплив на навколишнє середовище?

- Чи не призведуть створення та розповсюдження генетично модифікованих організмів до зменшення природного генетичного різноманіття?

- Чи правочинно змінювати генетичну природу людини, використовуючи генно-інженерні методи?

- Чи не порушить застосування нових діагностичних методів права людини на недоторканність приватного життя?

- Чи слід патентувати тварин, отриманих генними методами?

- Чи не буде активне фінансування молекулярної біотехнології стримувати розвиток інших важливих технологій?

- Чи не призведе прагнення до отримання максимального прибутку до того, що перевагами молекулярної біотехнології зможуть скористатися тільки заможні люди?

- Чи не завдасть молекулярна біотехнологія збиток традиційному сільському господарству?

- Чи не витіснять підходи до лікування, засновані на досягненнях молекулярної біотехнології, традиційні, настільки ж ефективні методи лікування?

- Чи не завадить боротьба за пріоритети вільному обміну ідеями між вченими?

Особливо гостро ці питання постали після освоєння трансгенної інженерії, яка зробила можливими цілеспрямовані генетичні операції та втручання в життя живих істот.

Проста генетична ідентифікація людини ставить масу морально-етичних проблем. Адже вона несе в собі найбільш "секретні" і повні відомості про походження індивідуума, його біологічних батьків, стан його здоров'я, перенесених і наявних захворювань тощо.

5. ЗАСТОСУВАННЯ ФРАКТАЛІВ У МЕДИЦИНІ

Дослідження складних структур і явищ, які виникають у відкритих системах та знаходяться в умовах протікання дисипативних процесів, викликає зростаючу увагу вчених різних галузей. Встановлено, що дисипативні структури, які самоорганізуються у відкритих системах, є фрактальними. Головною рисою фрактальних, тобто з нецілою розмірністю, структур є самоподібність їхніх частин. Так, деякі біологічні системи володіють характерними розмірними або часовими масштабами, тобто мають фрактальні властивості, які для кожного випадку мають абсолютно різну природу, походження і прояв. У деяких випадках фрактальність проявляється у геометричній формі біологічних об'єктів, тоді як в інших випадках фрактальні властивості більш «приховані» і проявляються при дослідженні часових чи інших спеціальних залежностей. Такі дані можна отримати після топографічної зйомки у вигляді гірського ландшафту з вершинами хребтів у різних масштабах, де видно окремі нерівності або величезні піки. Математично такі ландшафти можуть бути розраховані у термінах фрактальної концепції або самоафінності.

На противагу компактним об'єктам фрактальні біологічні об'єкти мають дуже велику площу поверхні і часто складаються майже повністю з «поверхні», що пояснює розповсюдженість фракталів у біології, де поверхневі явища надзвичайно важливі. Площу поверхні людських легенів можна порівняти з розмірами тенісного корту. Легені ссавців складаються з самоподібних гілок різного масштабу довжини, що є визначальним атрибутом фрактальної поверхні. Ефективність легенів зростає внаслідок цієї фрактальної властивості, оскільки з кожним подихом кисень і вуглекислий газ обмінюються на поверхні легенів. Структури бронхіальних трахей кількісно аналізують, використовуючи фрактальну концепцію. Так, фрактальна геометрія може пояснити спадання середнього діаметра бронхів з номером покоління за силовим законом, на відміну від класичної моделі, яка передбачає експоненціальний спад. Фрактальна геометрія описує як процеси

дихання, так і часові залежності їх наповнення. При умові постійного потоку наповнення легенів газом, об'єм легенів змінюється дискретними стрибками (рис. 5.1).

Для інтерпретації такого підходу була розвинена модель *гілчастості*, за якою повітропроводи з індексами ij є закритими з однорідним розподілом порогового тиску відкриття P . Коли тиск “відкриття повітропроводу” P_B перевищує тиск повітропроводу P_{ij} , то повітропровід відкривається разом з однією або двома його дочірніми гілками, якщо для них $P_{ij} < P_B$. Тобто, модель передбачає “лавинне” відкриття повітропроводів з широким розподілом розмірів. Силовий розподіл, як результат лавини, запущеної пороговими явищами, керує наповненням термінального простору, відкриваючи понад 25 % повного об'єму легенів, істотно збільшуючи таким чином повну площу поверхні, доступну для обміну газу.

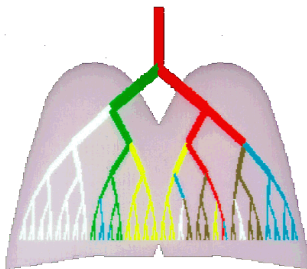


Рис.5.1. Динамічний механізм, що показує “лавинне” наповнення легенів потоком повітря у всіх трахеях різного діаметру

Інший приклад – артеріальна система, яка постачає кисень і поживні речовини у всі комірки людського тіла. Для її опису пропонується модель, за якою система кровоносних судин повинна мати фрактальні властивості. Розподіл кровоносних судин за діаметром варіюється від капілярів до артерій і слідує силовому закону розподілу, який є однією з основних характеристик фракталів. Вивчення рисунку розгалуження артеріальних ниркових судин та аналіз відношення їх маси до радіусу показали, що судини характеризуються фрактальною геометрією з фрактальною розмірністю $2 \dots 2,5$. Гілки дерев та інших рослин, так як і кореневі системи, також мають фрактальну природу. Більш того, розмірний

розподіл комах, які підтримуються рослинами, має фрактальний розподіл, характерний для листя. Одним з чудових прикладів фрактальних об'єктів є поверхня кольорової капусти, де кожна маленька голівка є майже точною копією цілої голови, що сформована шляхом перетину спіралі Фібоначчі малих голівочок, які шляхом обертання містять спіралі менших і менших голівочок, аж до 14 порядку ієрархії.

Значний інтерес до концепції фракталів обумовлений також можливістю кількісної оцінки форми нейронів. Наприклад, вивчаючи фрактальні особливості центральної нервової системи нейронів хребетних тварин, виявили, що фрактальна розмірність зростає зі збільшенням ступеня розвитку нейронів. Доведено, що форма квазідвовимірних сіток нейронів може бути охарактеризована фрактальною розмірністю d_f . Для повністю розвиненої сітки нейронів $d_f = 1,68 \pm 0,15$. Це свідчить, що механізм зростання відростків невритів є прямою аналогією з моделлю зростання, яка називається *дифузійно-обмеженою агрегацією* (ДОО). Структура розгалуження ретинальних судин у людському оці також подібна до ДОО. Фрактальна розмірність оцінюється $\sim 1,7$, що добре узгоджується з ДОО для двовимірного випадку. Судинна система людського ока подібна гіллястому дереву і описується моделлю ДОО.

Модель ДОО-типу, керована в'язкими пальцями, також допомагає зрозуміти, чому шлунок не перетравлює сам себе. Дійсно, концентрація хлорводневої кислоти в шлунку ссавців після вживання їжі достатня, щоб перетравити сам шлунок, але шлунковий епітелій звичайно залишається неушкодженим у такому агресивному оточенні. Одним із захисних факторів є шлунковий слиз – в'язка секреція спеціалізованих клітин, яка формує захисний шар і діє як дифузійний бар'єр для кислоти. Іон вуглекислоти, виділений шлунковим епітелієм, потрапляє в гель слизу, встановлюючи градієнт кислотності від рН 1...2 в порожнині до рН 6...7 на поверхні клітин. Хлорводнева кислота, що виділяється в основі шлункових залоз спеціалізованими парієтальними клітинами, проходить шар слизу до люмена без окислення самого шару слизу, як показали експерименти,

внаслідок утворення *в'язких пальців* – явища, яке спостерігається при інжекції рідини з меншою в'язкістю у рідину з більшою в'язкістю. Так, при впорскуванні хлорводневої кислоти у розчин шлункового муцину свині спостерігали утворення мережі пальців, яка залежить від рН, концентрації муцину та швидкості потоку кислоти. При $\text{pH} > 4$ спостерігаються дискретні пальці, при $\text{pH} < 4$ хлорводнева кислота не проникає через розчин муцину і не утворює пальців. Ці *in vitro* результати підтверджують, що хлорводнева кислота, виділена шлунковою залозою, може проникати крізь шар гелю слизу (з $\text{pH} 5 \dots 7$) через вузькі пальці, тоді як хлорводнева кислота в люмені (з $\text{pH} 2$) утримується від дифузії назад до епітелію високою в'язкістю шлункового гелю слизу на внутрішній стороні.

Зростання колонії бактерій на поверхні агарових пластин також проходить за механізмом ДОА. Дослідження зростання колонії бактерій на вузькій смужці, яка призводила до формування самоафінної поверхні, показало, що зміна площі такої поверхні описується законом $s \sim \exp(0,78 \cdot t)$. Розвиток колонії бактерій може утворювати морфології, подібні до тих, які виникають при ДОА в процесі твердіння розплавів або при електрохімічному осадженні. Сюди входять фрактальне зростання, щільногілчасте зростання, дендритне і хіральне зростання. Встановлено, що взаємодія між мікрорівнем (індивідуальні бактерії) і макрорівнем (колонії) відіграє головну роль у виборі типу морфологій, аналогічних до виявлених у неживих системах. Інші біологічні приклади, для яких доречне фрактальне масштабування – це відношення між розміром мозку і вагою тіла, між діаметром і довжиною кісток, між силою і масою м'язу, між розміром організму і його швидкістю виробництва енергії та споживання їжі тощо.

Масштабування проявляється також у базових парних послідовностях ДНК. Роль послідовностей геномів ДНК у кодуванні структури протеїну добре відома. Людський геном містить інформацію для $\sim 10^5$ різних протеїнів, які визначають усі спадкові риси індивідуума. Послідовність геномів є, очевидно, найбільш складною інформаційною базою даних, створеною природою внаслідок динамічного процесу еволюції, яка забезпечує

точне перетворення інформації (дублювання, декодування тощо) у відносно короткому інтервалі часу. Будівельні блоки для кодування цієї інформації – *нуклеотиди* – містять фосфатну групу, дезоксирибозну цукрову половину та пуринову або піримідинову основу. Два пурини і два піримідини виявлені у ДНК. Два пурини – це аденін (А) і гуанін (G); два піримідини – це цитозин (С) і тимін (Т). У геномах вищих еукаріотичних організмів лише мала частина повної довжини генома використовується для кодування протеїну (біля 3 % для геному людини). Давно відомі області різного розміру з відмінними концентраціями нуклеотидів, але їх походження і статистичні властивості залишаються нез'ясованими. Для опису такої гетерогенної структури ДНК використовують аналіз далекодуючих кореляцій на основі теорії критичних явищ.

Математичне моделювання. Для вивчення масштабно-інваріантних далекодуючих кореляцій у послідовності ДНК використовують графічне уявлення послідовностей ДНК, як *фрактальний ландшафт* або *ДНК-пішохід*. У випадку звичайної одновимірної моделі випадкового пішохода, пішохід рухається або “вгору” [$u(i) = +1$], або “вниз” [$u(i) = -1$] на одиницю довжини для кожного кроку i ходи. За некорельованою ходою напрямок кожного кроку не залежить від попередніх кроків, за корельованою випадковою ходою – напрям кожного кроку залежить від історії (“пам'яті”) пішохода. Визначення ДНК-пішохода – це кроки пішохода “вгору”, якщо піримідин (С або Т) зустрічається в положенні i вздовж ланцюга ДНК і “вниз”, якщо пурин (А або G) зустрічається в положенні i .

Важливою статистичною кількісною характеристикою будь-якого пішохода є корінь середньоквадратичної флуктуації $F(l)$ поблизу середнього зміщення величини $y(l) \equiv y(l_0+l) - y(l_0)$, де

$$y(l) \equiv \sum_{i=1}^l u(i) . \quad (5.1)$$

Якщо немає ніякої характерної довжини (тобто, якщо кореляції мають “нескінченний діапазон”), то флуктуації будуть також описуватись силовим законом $F(l) \sim l^\alpha$, де $\alpha \neq 1/2$. Величина l^α є *параметром самоподібності* і, таким чином, безпосередньо пов'язана з далекодуючими кореляціями у послідовності.

Для аналізу далекодіючих кореляцій використовують модифікований флуктуаційний аналіз випадкової ходи – *детенденційний флуктуаційний аналіз* (ДФА), який виявляє далекодіючі кореляції, приховані у нестационарних послідовностях, а також уникає хибного виявлення видимих далекодіючих кореляцій, які є артефактами нестационарності.

Середній квадрат флуктуації реалізується через автокореляційну функцію

$$C(l) = \overline{u(l_0)u(l_0 + l)} - \overline{u(l_0)}^2, \quad (5.2)$$

та відношення

$$F^2(l) = \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^l C(j-i). \quad (5.3)$$

Підрахунок $F(l)$ може привести до трьох можливих типів поведінки.

1) Якщо послідовність базових пар випадкова, тоді $C(l)$ буде дорівнювати нулю в середньому (виключаючи $C(0)=1$), так що $F(l) \sim l^{1/2}$ (як передбачається для нормального випадкового пішохода).

2) Якщо існує локальна кореляція, яка розширюється на характеристичну область R , тоді $C(l) \sim \exp(-l/R)$, проте асимптотична ($l \gg R$) поведінка $F(l) \sim l^{1/2}$ має бути незмінною від випадкової величини.

3) Якщо немає характеристичної довжини (тобто, якщо корелює багато областей), то масштабні властивості $C(l)$ будуть подібними до функцій силових законів, і флуктуації будуть описуватись силовими законами $F(l) \sim l^\alpha$ з $\alpha \neq 1/2$.

На рис. 5.2 наведено подвійну логарифмічну залежність від середнього квадрату флуктуації $F(l)$ як функції лінійної відстані l вздовж ДНК ланцюга для типового інтронвмісного гена. Фактично, ці дані для інтронвмісних і міжгенних (тобто, некодованих) послідовностей є лінійними для подвійних логарифмічних координат, що узгоджується з силовим законом. Лінійна залежність показує нахил трохи більший, ніж має бути для некореляційних кроків пішохода, тобто $\alpha \neq 1/2$, що є прямим експериментальним доказом присутності далекодіючої кореляції.

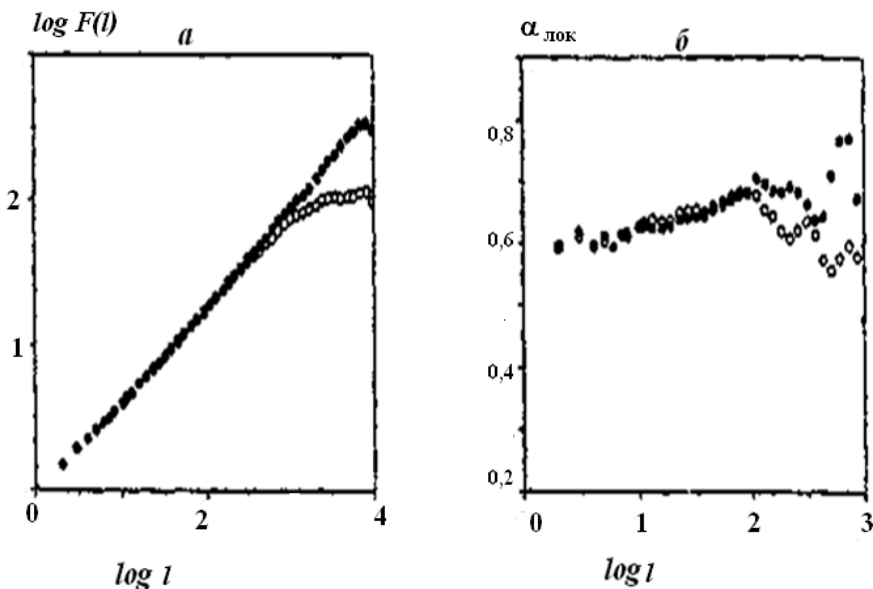


Рис. 5.2. Подвійна логарифмічна залежність (а) середнього квадрату флуктуації функції $F(l)$ залежно від лінійної відстані l вздовж ланцюга ДНК для шурячого ембріона скелетного міозину основного ланцюга гена (о) і його “внутрішньо-зрощеної” послідовності (•). Відповідний локальний нахил $\alpha_{\text{лок}}$ (б) основних пар даних точок в частині (а). Величину α можна вважати постійною. Для цього специфічного гена послідовність екзонів переміщується і розширюється при масштабуванні навіть більше, ніж ДНК послідовність цілого гена, яка показує, що частина (•) лінійна для 10000 нуклеотидів

З іншого боку, залежність $F(l)$ для послідовності кодування нелінійна. У логарифмічних координатах її нахил має кросовер від 0,5 для малих l до 1 для великих l . Проте, якщо одинична частина аналізується окремо, то логарифмічна залежність $F(l)$ знову стає прямою лінією з нахилом 0,5. Це призводить до припущення, що всередині значної частини послідовність кодування практично некорельована. Відомо, що функціональний протеїн формується у вигляді єдиного компактного тривимірного утворення, що відповідає мінімуму загальної енергії в конформаційному просторі. Порядок, який має такий мінімум, цілком достатній для того, щоб амінокислотна послідовність формувалась у вигляді некорельованої випадкової послідовності. Отже, цей факт

підтверджує, що недостача далекодіючої кореляції в амінокислотній послідовності є необхідною умовою для функціонування біологічно активного протеїну.

Наведені приклади далеко не вичерпують усі можливості застосування фрактального аналізу до живих систем. Так, інтенсивно досліджуються кореляційні залежності людського серцебиття, які дають змогу проводити ранню діагностику кардіохвороб. Окремим розділом еконофізики є вивчення нелінійної поведінки та фрактальних рис економічних явищ – від росту компаній до динаміки цін. Таким чином, застосування фізичних законів, які традиційно описують хімічні та фізичні процеси, до складних систем суміжних областей науки виявляє все більше доказів їх універсальності.

6. ЕЛЕМЕНТИ НЕЙРОНАУКИ

Електронні обчислювальні машини (ЕОМ) дозволили досліджувати математичні моделі, що виникають в різних областях, і виявляти безліч цікавих нелінійних ефектів. Комп'ютерне моделювання відіграє важливу роль у міждисциплінарному підході, названому *нейронаукою*. Цей підхід покликаний відповісти на питання, як працює мозок, які психічні події визначаються патернами нервових імпульсів у мозку. Нейронаука виникла на стику багатьох наукових дисциплін: нейрофізіології, біохімії, психології, математики, обчислювальної техніки. Важливим методом розуміння процесів, що протікають в мозку, осмислення наявних експериментальних даних, постановки нових проблем є побудова і дослідження математичних моделей. Моделі скоріше відповідають на питання, як могли б працювати ті або інші системи, що узгоджуються з даними про архітектуру, функції і особливості мозку. Проте, дослідження в нейронауці відкрили шляхи для створення нової комп'ютерної архітектури, яка наділяє обчислювальні системи своєрідною інтуїцією, асоціативною пам'яттю, здібністю до навчання і узагальнення інформації, які раніше вважалися прерогативами лише живих систем.

Інтерес, що проявляється до нейронауки, обумовлений декількома причинами. По-перше, це створення так званого *штучного інтелекту*. Передбачалося, що, спираючись на логіку, дискретну математику, можна буде створити програмне забезпечення, яке вирішуватиме широке коло завдань: від доведення теорем і створення віршів до шахової гри, медичної діагностики і державного планування. У багатьох випадках формалізація процедур оцінки ситуації і вироблення рішення виявилася дуже складною. Їх програмна реалізація, створення детальних інструкцій для гігантської кількості можливих ситуацій, з якими може зустрітися комп'ютерна система, також вимагає значних витрат. Це примусило шукати нові принципи і по-новому дивитись на здатність людського мозку орієнтуватися в незнайомій ситуації, керувати рухом, приймати швидкі і достатньо точні рішення, розпізнавати образи. Насправді, трирічна дитина з легкістю відрізняє кішку від собаки в житті, на картинці, при різному освітленні. Для комп'ютерних програм це невирішена проблема.

Друга обставина, що сприяла розвитку нейронауки і інтересу до неї, – успіхи біології. На новому рівні, пов'язаному з розвитком молекулярної біології, стала зрозумілою універсальність багатьох біологічних механізмів.

Успіхи у дослідженні нелінійних математичних моделей допомогли сформулювати нові ідеї в цій галузі. Основна ідея полягає в тому, що сприйняття, навчання, мислення, інші функції мозку обумовлені колективним процесом, що приводить до узгодженої роботи ансамблів нервових клітин, – *нейронів*. Самоорганізація («самопрограмування») таких ансамблів і є ключем до пояснення функцій мозку. Роботи з дослідження пам'яті людини показали, що не можна виділити в мозку одну чітко локалізовану структури, що відповідає запам'ятовуванню. Ймовірно, ми маємо справу з розподіленою системою.

Простим фізичним прообразом ситуації, яка, ймовірно, має місце, є *голограма*. Голограма дає можливість записувати і зберігати інформацію за допомогою когерентних пучків світла. Принцип її отримання – запис на фотоплатівці інтерференційної

картини, що виникає при накладенні падаючого і розсіяного об'єктом монохроматичного випромінювання. Якщо освітити зафіксовану на фотоплатівці інтерференційну картину променем лазера, то він при розсіянні дасть зображення первинного об'єкту. При цьому інформація про дану точку на поверхні об'єкту виявляється «розосередженою» по всій поверхні фотоплатівки-голограми. Зіпсувавши частину голограми, ми не втратимо зображення об'єкту, а лише зробимо його менш чітким. Це кардинально відрізняється від організації стандартної «фотографічної» пам'яті. Відрізавши і викинувши частину фотографії, ми втратимо можливість дізнатися, що на ній було відображено. Іншу «математичну метафору» розподільної пам'яті дає перетворення Фур'є. Розглянемо деякий силует, контур який можна зберігати у вигляді графіка деякої функції $x(t)$ (рис.6.1, *а*), що задана в дискретному наборі точок $(t_1, t_2, \dots, t_N)$. Його можна зберігати у вигляді набору Фур'є-гармонік:

$$C_k = \frac{1}{2\pi l} \int_0^l x(t) \cos(\pi \frac{kt}{l}) dt.$$

Забувши значення x в окремих точках, ми досить швидко втрачаємо уявлення про картинку в цілому (рис.6.1, *б*). Нехтуючи вищими коефіцієнтами Фур'є, ми всього лише робимо контур більш розмитим (рис. 6.1, *в*). Тому, працюючи з ненадійними елементами, краще мати справу з коефіцієнтами Фур'є, ніж з початковим контуром.

Уявлення про роботу мозку. Розглянемо елементарні уявлення про роботу головного мозку, які відображають різні моделі, а також з'ясуємо декілька базових математичних моделей в цій галузі. Мозок містить близько 10^{12} нейронів і складається з деякого набору дискретних функціональних одиниць. Типовий нейрон схематично показано на рис. 6.2. Він складається з тіла клітки та сильно розгалужених відростків – *дендритів*. Дендрити отримують інформацію від інших нейронів. За передачу інформації відповідає довгий нерозгалужений відросток, який називається *аксоном*. Ділянки контакту між нейронами називаються *синапсами*. Синапси забезпечують

перетворення електричних імпульсних сигналів, що розповсюджуються як хвиля по аксону, в хімічні. Ці імпульси отримали назву *потенціалів дії*. Потенціали дії, потрапляючи до синапсів, викликають в них виділення речовин, які називаються *нейромедіаторами*.

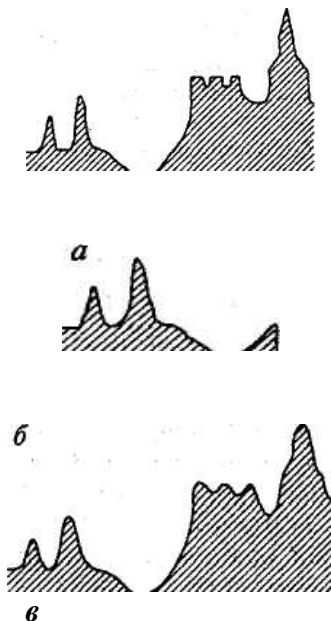


Рис. 6.1. Викривлення, що вносяться при різних способах запису інформації: *а* – вихідний силует; *б* – картина, що виникає, якщо ”зіпсована” частина функції $x(t)$; *в* – картина, що виникає, якщо найвищі коефіцієнти Фур’є C_k втрачені

Нейромедіатори дифундують крізь вузьку щілину між синапсом даного і дендритом пов’язаного з ним нейрона. Рецептори дендритів такі, що за їх допомогою нейрону вдається здійснювати зворотне перетворення – перетворювати хімічні сигнали на потенціали дії. Кількість синапсів у клітинах різна. В пірамідних клітинах біля 10^4 синапсів, в клітинах Пуркінє їх більше $1,5 \cdot 10^5$.

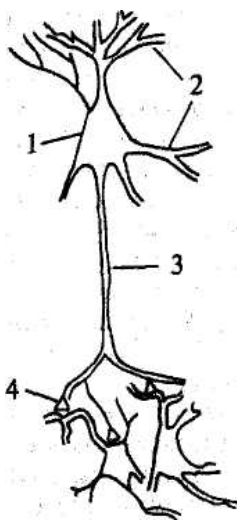


Рис. 6.2. Схематичне зображення типового нейрона:
1 – тіло клітини; 2 – дендрити; 3 – аксон; 4 – один з синапсів

Типовий закон зміни потенціалу дії, виміряного в одній з точок аксона, наведено на рис. 6.3. Характерний часовий масштаб тут має порядок мілісекунд. Амплітуда і форма імпульсів, зазвичай, вважаються постійними. Зміна стану клітин проявляється в зміні частоти генерації потенціалів дії. Ймовірно, для систем мозку характерним є частотне кодування інформації, а сам нейрон нагадує електронну схему, яку називають *блокінг-генератором*. При подачі на вхід такої схеми сигналу він генерує "стандартний імпульс" заданої форми і амплітуди. Цей автоколивальний процес такий, що після кожного "вибуху" система виявляється несприйнятливою до зовнішніх дій. Останній стан називають *рефрактерним*. Отже, ми маємо справу зі збудливою системою, яка може знаходитися у *фазі спокою* (до того, як прийшов потенціал дії), *збудження* (в той час, як імпульс прийшов) і *рефрактерності* (протягом певного інтервалу відразу після проходження імпульсу). Наявність рефрактерного періоду визначає граничну частоту (< 200 Гц) генерації потенціалів дії.

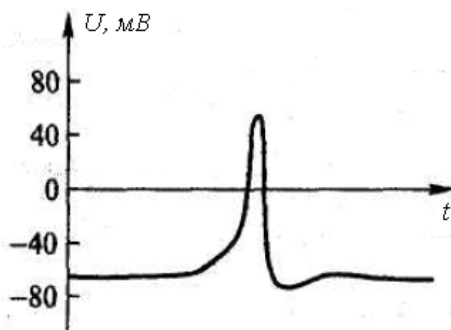


Рис. 6.3. Типовий вид потенціала дії в точці нейрона, що розміщений в аксоні

Нейрон є типовим нелінійним елементом, що діє за принципом "все або нічого". Коли сумарний сигнал, що надходить від інших нейронів, перевищує деяке критичне значення, генерується "стандартний" імпульс. В інших випадках нейрон "мовчить". Потенціали дії служать не тільки для передачі і обробки інформації. Вони можуть змінювати ті нервові мережі, по яких передаються. Ця пластичність синапсів і нейронних мереж є основою для навчання.

Ключова відмінність мозку та ЕОМ полягає в тому, що мозок є "самопрограмованою машиною", здатною створювати, модифікувати та вдосконалювати програми своєї діяльності. Хоча і мозок, і комп'ютер складаються з великої кількості елементарних структур (у одному випадку нейронів, в іншому – тригерів, сполучених певним чином), між ними є принципова різниця. Елементи комп'ютера є вельми ненадійними структурами. Вихід з ладу будь-якого з них може означати вихід з ладу всієї системи. У процесі життя людини кількість нейронів зменшується. Цей процес відбувається нерівномірно. У старості низка структур мозку може втрачати 30-40 % клітин, однак це не обов'язково приводить до порушень розумової діяльності. Поки неясно, яка можлива архітектура такого "комп'ютера із зникаючими елементами". Разюче відрізняються кількісні характеристики обох систем. Максимальна швидкість нервового імпульсу оцінюється в 100 м/с. Це у мільйон разів менше, ніж

швидкість розповсюдження електричного сигналу у провіднику. Тактова частота сучасних персональних комп'ютерів складає десятки гігагерц, а гранична тактова частота нейронних систем в мільйон разів менша.

Чим же забезпечується виняткова ефективність роботи мозку при розв'язанні величезної кількості завдань порівняно з комп'ютерами? Це пояснюється паралельною роботою "елементарних процесорів", а також довершеною архітектурою системи, що дозволяє ефективно "розпаралелювати завдання". Спроби створення ЕОМ з високим ступенем паралельності – багатопроцесорних комплексів, трансп'ютерів, машин-клітинних автоматів, – показали, що формування паралельних алгоритмів, у яких частини обчислювальної системи не заважають один одному і не дуже довго чекають результатів від інших частин, є вельми складним завданням. Ймовірно, в мозку реалізовані виключно ефективні алгоритми навчання нейронних ансамблів, що забезпечують ефективну корекцію і самоналаштування програм. При аналізі такої системи, як мозок, важко відокремити ключові чинники від другорядних, принципи дії від деталей «технічної реалізації». Виявлено, що нейрони з однаковими функціями згруповані у вигляді колонок, своєрідних модулів, що пронизують кору. Модуль може включати більше 10^4 клітин, більшість яких утворюють локальні нейронні мережі. Можливо, ключ до розгадки психічних процесів пов'язаний з алгоритмами і механізмами взаємодії таких модулів? На відміну від комп'ютера, принципи організації пам'яті мозку невідомі.

Модель Хопфілда. У моделі Хопфілда вважають, що динамічні системи можна описати функціями Ляпунова. Нейронні мережі, в яких реалізується функція Ляпунова або її аналог, в цій області досліджень називають *конвергентними*. Нейронна мережа Хопфілда показує, яким чином може бути організована пам'ять в мережі з елементів, які не є дуже надійними. Звернемо увагу на декілька важливих особливостей пам'яті людини, які цікаво було б відтворити в моделі.

Асоціативність, стійкість по відношенню до шуму. Уявимо собі пам'ять як деякий «чорний ящик». Нехай на вхід «чорного ящика» подається деякий вхідний образ ξ_μ^{in} , що вміщує N біт інформації. Припустимо, нам потрібно навчити пристрій розпізнавати M різних образів, які ми назвемо ключовими. На виході «чорного ящика» після пред'явлення даного ключового образу повинен з'являтися вихідний образ, який ми позначатимемо ξ_μ^{out} . Простори вхідних і вихідних образів можуть бути як однаковими, так і різними.

Приклад 1. Множина $\{\xi_\mu^{in}, \mu = 1, \dots, M\}$ може являти собою фотографії колег, множина $\{\xi_\mu^{out}, \mu = 1, \dots, M\}$ – їх імена, $\{\xi_\mu^{in}\}$ – імена друзів, $\{\xi_\mu^{out}\}$ – номери їх телефонів.

В процесі навчання певним чином встановлюються зв'язки між даним ключовим образом $\{\xi_\mu^{in}, \mu = 1, \dots, M\}$ і бажаним вихідним $\{\xi_\mu^{out}\}$. Припускають, що в процесі роботи пристрою він повинен після пред'явлення ξ_μ^{in} на вході видавати ξ_μ^{out} на виході. Вимагають також, щоб при пред'явленні «близьких», "схожих" на даний ключовий образ ξ_μ^{in} образів $\tilde{\xi}_s^{in}$ "чорний ящик" згадував «справжній» ключовий образ ξ_μ^{in} і, відповідно, на виході давав неспотворений образ ξ_μ^{out} .

Приклад 2. ξ_s^{in} – картинка, яку запам'ятав пристрій пам'яті, $\tilde{\xi}_s^{in}$ – який-небудь фрагмент цієї картинки або вона сама з накладеним на неї шумом, ξ_s^{out} – неспотворена картина, що зберігається в пам'яті; ξ_s^{in} – фрагмент тексту, що запам'ятався; $\tilde{\xi}_s^{in}$ – фраза або декілька слів з цього тексту, ξ_s^{out} – бібліографічні дані про текст, що містить пред'явлений фрагмент; ξ_s^{in} – «ідеальна» кардіограма, відповідна даному захворюванню, $\tilde{\xi}_s^{in}$ – кардіограма даного хворого, ξ_s^{out} – діагноз,

що вказує з яким захворюванням зіткнулися лікарі. У створеному «чорному ящику» повинні виникати вірні асоціації. Таке розпізнавання образів може бути корисне для довідкових і пошукових систем, для оцінки ситуації. Важлива проблема полягає також у визначенні «схожості», іншими словами, норми в просторі образів $\|\tilde{\xi}_s^{in} - \xi_s^{in}\|$.

Розподілений характер зберігання інформації, висока надійність. Оскільки в мозку не вдається вказати конкретного елементу, що відповідає за зберігання даного образу, вважають, що інформацію про об'єкт зберігає не один елементарний «нейрон» в «чорному ящику», а ціла група. Бажано також, щоб створюваний пристрій, як і мозок, був би здатний діяти і при втраті або виході з ладу частини елементів. Було б добре, щоб вірогідність правильного розпізнавання для створюваної нейронної мережі залежно від частки знищених елементів поведилася так, як показано на рис. 6.4.

Швидкий доступ до інформації. Не дивлячись на вкрай повільну, порівняно з комп'ютерами, швидкість передачі сигналів та інерційність елементів мозку, наша пам'ять працює вельми швидко. Ймовірно, мозок не проглядає всю інформацію, яку він має в своєму розпорядженні, а діє набагато раціональніше.

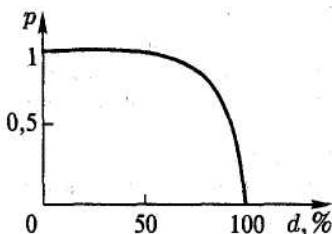


Рис. 6.4. Бажана залежність вірогідності правильного розпізнавання p від частки нейронів, що вийшли з ладу d

Універсальність і адаптивність. Важливо було б забезпечити структуру «чорного ящика», що дозволяє мати справу з різними вхідними образами ξ_μ^{in} (зображення, звук,

запахи). Повинна бути забезпечена можливість перенастроювати нейронну мережу, міняючи рецептори, периферію, кількість образів тощо. Співставимо ці вимоги з організацією пам'яті традиційних «фон-неймановських» комп'ютерів. В рамках цієї архітектури вельми важко забезпечити стійкість по відношенню до шуму. Достатньо складно мати справу з вхідним образом $\tilde{\xi}_s^{in}$ якщо кількість біт N , необхідна для його кодування, велика, навіть в тому випадку, коли ми вміємо обчислювати норму $\|\tilde{\xi}_s^{in} - \xi_s^{in}\|$. Крім того, ми стикаємося з необхідністю перебирати різні ключові образи, порівнюючи їх з даним.

Основна ідея побудови мережі Хопфілда пов'язана з якісною теорією диференціального рівняння $\dot{x} = v(x)$, де x – скаляр. Нагадаємо, що аттракторами цього рівняння можуть бути тільки особливі точки x^* , $v(x^*) = 0$. На прямій, що є фазовим простором цієї системи, стійкі особливі точки чергуються з нестійкими. Останні визначають межі області тяжіння стійких точок. Точка стійка, якщо $\frac{\partial v(x^*)}{\partial x} < 0$, і нестійка, якщо $\frac{\partial v(x^*)}{\partial x} > 0$.

Поставимо у відповідність аттракторам цього рівняння набір ключових образів ξ_μ^{in} ($\mu = 1, \dots, M$). Образам $\tilde{\xi}$, що пред'являються, відповідатиме початкове значення $x(0)$. Розпізнавання образу відповідатиме виходу на аттрактор. Пред'явлений образ буде близький до даного ключового, якщо він потрапляє в його область тяжіння (рис. 6.5).

Для цього рівняння існує функція Ляпунова або потенціал виду

$$U(x) = - \int_{x_0}^x v(y) dy, \quad v(x) = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad L(x) \equiv U(x).$$

Отже, розв'язок рівняння

$$\dot{x} = v(x), \quad x(0) = \tilde{\xi}, \quad (6.1)$$

при $t \rightarrow \infty$ прямує до одного з ключових образів ξ_μ^{in} , $v(\xi_\mu^{in}) = 0$.

Якби вхідні і ключові образи були б дійсними числами, то обчислювальна система, що розв'язує рівняння (6.1), могла б грати роль «чорного ящика, що запам'ятовував». Навчанню такої «мережі» відповідає побудова функції $v(x)$ із стійкими особливими точками в точках числової осі $\{\xi_\mu^{in}, \mu = 1, \dots, M\}$, де їм відповідають мінімуми потенціальної функції. Функцію $v(x)$ можна побудувати так, щоб нестійкі особливі точки x_k ($v(x_k) = 0$) приймали задані значення (рис. 6.5).

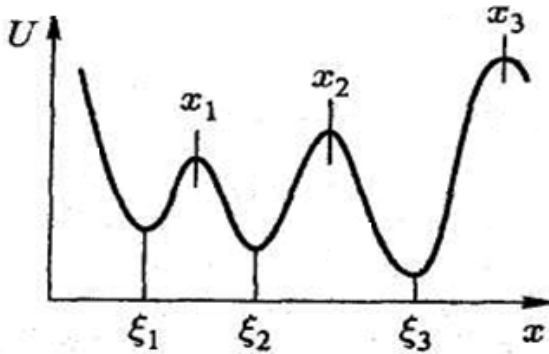


Рис. 6.5. Рівняння (6.1) дозволяє реалізувати найпростіший варіант асоціативної пам'яті

Ці точки визначають області тяжіння ключових образів і свідчать про те, які числа «схожі один на одного» і на відомий ключовий образ. Реальні ситуації, з якими доводиться стикатися і в яких застосовуються нейронні мережі, набагато складніші. Це зумовлено тим, що образи $\tilde{\xi}$, що пред'являються, і образи ξ_μ^{in} , що запам'яталися, є векторами великої розмірності.

Наприклад, це можуть бути зображення, і в $\tilde{\xi}$ «записана» інформація про колір кожного пікселя на екрані. Проте, загальна ідея і постановка завдання залишаються тими ж. Якщо вважати, що дослідження аттракторів заданої динамічної системи – *пряме завдання* якісної теорії, то тут ми маємо справу із зворотним завданням. При його розв'язку слід побудувати динамічну систему, що має заданий набір аттракторів. Однак, різні

динамічні системи можуть мати одні і ті ж аттрактори.

Для опису нейронної мережі необхідно:

- визначити динаміку її окремих елементів – нейронів;
- задати архітектуру мережі;
- визначити правила, за якими нейрони взаємодітимуть один з одним;
- описати алгоритм навчання, тобто формування зв'язків для вирішення поставленого завдання.

Розглянемо дискретну версію моделі Хопфілда. Позначимо через $S(t)$ активність нейрона у момент часу t . Ця величина дискретна і може приймати значення $+1$, що відповідає стану «збудження», і -1 , що відповідає «гальмуванню». Ця дискретність відображає нелінійний, пороговий характер функціонування нейрона і відомий з нейробіології принцип «*все або нічого*». Нехай $h(t)$ є зовнішня дія, якій піддається нейрон, наприклад, з боку інших нейронів. Традиційною моделлю теорії нейронних мереж є *нейрон Мак-Каллока - Піммса*. Його динаміка визначається співвідношенням $S(t+1) = \text{sign}(h(t))$ (випадок $h(t) = 0$ не розглядаємо). Очевидно, $\text{sign}(h)$ – це просто знак функції h . Час вважається дискретним: $t=1, 2, \dots$. Будемо вважати, що мембранний потенціал нейрона i в момент часу t залежить від стану інших нейронів, а вплив на даний нейрон з боку інших визначається сумою

$$h_i(t+1) = \sum_j J_{ij} S_j(t) \quad (6.2)$$

Вагові коефіцієнти зв'язків J_i є ідеалізованим описом взаємодії між дендритами даного нейрона та синапсами інших. Для кожного нейрона вводять локальний поріг θ_i , при перевищенні якого нейрон переходить в активний стан:

$$h_i(t+1) = \sum_j J_{ij} S_j(t) - \theta_i \quad (6.3)$$

Вважатимемо, що архітектура мережі така, що кожен нейрон пов'язаний з кожним. Величини J_{ij} зручно представляти у вигляді квадратної матриці розміром $N \times N$, що є матрицею зв'язків $J \equiv \{J_{ij}\}$. Тоді еволюція стану мережі $\{S_i(t)\}$ визначається дискретною динамічною системою

$$S_i(t+1) = \text{sign} \left[\sum_{j=1}^N J_{ij} S_j(t) - \theta_j \right], 1 \leq i \leq N, t = 1, 2, \dots \quad (6.4)$$

Вхідний образ $\tilde{\xi}$, який пред'являється для розпізнавання, відповідає початковим даним для системи

$$\tilde{\xi} \equiv \{S_i(0), i=1, \dots, N\}. \quad (6.5)$$

Ці уявлення нейронауки мають прямий аналог в теорії спінового скла. Нейрону відповідає спін: стану спокою (збудження) – *орієнтація спіну* -1 ($+1$); синаптичним вагам – зв'язки J_{ij} ; збудливим зв'язкам – $J_{ij} > 0$; гальмівним – $J_{ij} < 0$; порогам θ_i – *локальні поля*.

Модель (6.4) значно спрощує припущення, що зв'язки є симетричними:

$$J_{ij} = J_{ji}, \quad J_{kk} = 0, \quad 1 \leq i, j, k \leq N. \quad (6.6)$$

Це припущення більш виправдане в теорії спінового скла, ніж в моделях нейронауки, де зв'язки між синапсами одного нейрона і дендритами іншого є однонаправленими.

Назвемо величину

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} S_i S_j + \sum \theta_i S_i \quad (6.7)$$

енергією. Для даної моделі ця величина грає роль функції Ляпунова. Насправді, уявимо собі, що у момент часу $t + \Delta t$ ми змінили значення змінної S тільки для одного нейрона з номером k : $S_k(t + \Delta t) = S_k(t) + \Delta S$. Очевидно, сума (6.7) при цьому зміниться на величину

$$\begin{aligned} \Delta E = & -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N J_{kj} S_j \Delta S_k - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N J_{jk} S_j \Delta S_k - \\ & - \frac{1}{2} J_{kk} S_j (\Delta S_k)^2 + \theta_k \Delta S_k = \Delta S_k \left[- \sum_{j=1}^N J_{kj} S_j + \theta_k \right]. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Принциповою тут є можливість «згорнути» обидві суми в одну і відмова від квадратичного по ΔS члена, що

забезпечується виконанням рівняння (6.6). Але вираз в квадратних дужках у формулі (6.8) буде протилежним по знаку величині ΔS_k , якщо стан нейрона буде змінюватись за правилом (6.4). Саме тому величина $\Delta E < 0$. Міркування, які враховують можливість зміни стану не одним, а кількома нейронами, призводять до того ж висновку.

Звернемося до алгоритму навчання нейронної мережі. Цей алгоритм дозволяє по заданому набору ключових образів ξ_μ^{in} , $1 \leq \mu \leq M$, знайти матрицю зв'язків J . Позначимо через $\xi_{i\mu}$ значення змінної S_i (тобто, стан i -го нейрона) у разі вхідного образу з номером μ . У моделі Хопфілда значення порогових параметрів θ_i вибрані рівними нулю, а значення матриць зв'язків визначається *правилом навчання Хебба*

$$J_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^M \xi_{i\mu} \xi_{j\mu} \quad \text{при } i \neq j, J_{ii} = 0. \quad (6.9)$$

Правило Хебба було запропоновано з таких нейрофізіологічних уявлень. Навчання нейронних ансамблів пов'язане з виникненням позитивних зворотних зв'язків. Очевидно, ці зв'язки встановлюються між тими нейронами, які при виконанні одного завдання опиняються в однаковому (наприклад, збудженому) стані. При цьому ефективність взаємодії відповідних синапсів і дендритів повинна зростати. У моделі це відповідає збільшенню ваги зв'язків, наприклад, між i -м та j -м нейроном J_{ij} . Отже, у формулі (6.9) підраховується загальне число разів, яке нейрони опинялися в однаковому стані при пред'явленні всім M ключових образів, і далі нормується на повну кількість нейронів. Аналогічні міркування проводяться, якщо нейрони опиняються у протифазі, та між ними виникає негативний зворотний зв'язок. Характерна метафора, яку іноді використовують, – зісковзування каменя по глинистому схилу: чим більше разів камінь ковзав по одному шляху, тим глибшою стає колія, що виникає, і тим вірогідніше камінь рухатиметься по цій колії.

Переконаємося, що у ключових образах ξ_μ^{in} , $\mu = 1, \dots, M$ в нейронній мережі, навченою за правилом Хебба, дійсно

досягається мінімум функціонала енергії. Підставимо співвідношення (6.9) у формулу (6.7) при $\theta_i = 0$.

$$\begin{aligned}
 E &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} S_i S_j = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N S_i S_j \frac{1}{N} \sum_{\mu=1}^M \xi_{i\mu} \xi_{j\mu} = \\
 &= -\frac{1}{2N} \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N (S_i \xi_{i\mu}) (S_j \xi_{j\mu}) = \\
 &= -\frac{1}{2N} \sum_{\mu=1}^M \left[\left(\sum_{i=1}^N S_i \xi_{i\mu} \right)^2 - \sum_{j=1}^N S_j^2 \xi_{j\mu}^2 \right] = -\frac{N}{2} \sum_{\mu=1}^M (m_\mu)^2 + \frac{1}{2} M,
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

де $m_\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S_i \xi_{i\mu}$. Очевидно, що $S_j^2 \xi_{j\mu}^2 = 1$. Умова $i \neq j$ (6.10)

витікає з формули (6.6).

Величина m_μ відповідає *кореляції* та є скалярним добутком даної нейронної конфігурації і ключового образу μ . Вираз (6.10) визначає квадратичну формулу відносно компонентів вектора $\{S_i\}$. Якщо ключові образи ортогональні один до одного

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi_{i\mu} \xi_{i\nu} = \delta_{\mu\nu},$$

то $m_1 = 1, m_2 = 0, m_3 = 0, \dots$, якщо $S_i = \xi_{i1}$. Значення енергії в цьому випадку дорівнює $E(\xi_l) = -\frac{N}{2} + \frac{M}{2}$. Таким воно буде і для

ключових образів. Якщо m_μ були неперервними величинами, то можна було перевірити, що $\frac{\partial E}{\partial m_\mu} = 0$, а матриця $\frac{\partial^2 E}{\partial m_\mu \partial m_\nu} < 0$.

Тобто, енергія E , як функція m_μ , має локальний мінімум.

Отже, співвідношення (6.4), (6.5), (6.9) повністю визначають динаміку мережі Хопфілда, в якій, за певних умов, ключовим образам відповідають аттрактори.

Важливою характеристикою нейронної мережі є відношення числа ключових образів M , які можуть запам'ятати, до нейронів мережі N :

$$\alpha = \frac{M}{N}.$$

Для моделі Хопфілда часто вказується $\alpha = 0,14$. Проте, така оцінка може мати місце лише у випадку, якщо образи близькі до деякого набору взятих навмання векторів. Зазвичай, коефіцієнт α є істотно меншим. Для багатьох нелінійних систем, в яких можливі колективні процеси, можна виділити основні змінні, параметри порядку, до яких підбудовуються решта ступенів свободи системи. Для моделі Хопфілда такі параметри також існують. Їх роль відіграють так звані *кореляції між образами*:

$$\tau_{\mu\nu} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \xi_{\mu i} \xi_{\nu i}. \quad (6.11)$$

Традиційне питання, яке виникає при аналізі мережі: чи можна записати на додаток до наявних M образів ще один ξ_{M+1} так, щоб він також став аттрактором системи, а інші при цьому продовжували залишатися аттракторами теж. Відповідь на це питання однозначно визначається кореляціями між образами.

Для опису взаємодії нейронів введемо параметр λ , що має зміст «сили» взаємодії між нейронами

$$V_i(t) = \lambda \sum_{j=1}^N J_{ij} S_j(t),$$

де J_{ij} визначається як (6.9).

При $\lambda=0$ мережа розпадається на N незв'язаних одновимірних відображень з хаотичною поведінкою. При $\lambda \rightarrow \infty$ система еквівалентна стандартній моделі Хопфілда.

Розглянемо вхідний образ $\{S_i, 1 \leq i \leq N\}$ як вектор $S(0)$. Нехай $\lambda < \infty$. Стартуючи з деякого початкового стану $S(0)$, вектор $S(t)$ потрапляє в область тяжіння будь-якого аттрактора не відразу, а після деякого перехідного процесу, який можна назвати «роздумом». Чим більше схожий вхідний образ $S(0)$ на будь-який ключовий образ, тим менший час необхідний нейронній мережі для роздуму. Відповідно, чим менше схожий образ $S(0)$ на той, що раніше запам'ятали, тим більший час потрібний нейронній мережі для ухвалення рішення. Після

достатнього великого часу T вектор $S(t)$ може сходитися до стійкої нерухомої точки. $|V_i| > 1$, S_i знаходиться в межах $+1$ або -1 та $V_i S_i > 0$ для всіх i . Якщо для нейрона $|V_i| < 1$, то активність нейронної мережі хаотична.

При проведенні чисельних експериментів перед нейронною мережею ставилося завдання розпізнати пред'явлений випадковий образ $S(0)$ за кінцеву кількість кроків T . Після закінчення цього часу мережа може знаходитися в одному з трьох станів:

- стан правильного розпізнавання, коли $S(t)$ сходиться до одного з образів, що запам'ятали;
- стан помилкового розпізнавання, коли $S(t)$ сходиться до помилкового образу;
- стан «не знаю», коли нейронна мережа знаходиться все ще в стадії роздумів або вийшла на хаотичний аттрактор.

Якщо позначити через p_1 , p_2 , p_3 , відповідно, вірогідність правильного розпізнавання, помилкового розпізнавання і стану «не знаю» ($p_1 + p_2 + p_3 = 1$), то залежність цих величин від «сили синаптичних зв'язків λ виглядає так (рис. 6.6).

Звернемося до результатів типового розрахунку. У мережі $N = 128$, $M = 8$, образи ξ_μ , $1 < \mu < M$ вибрані навмання. При $\lambda = \infty$ вірогідність потрапити в помилковий образ значно перевищує вірогідність правильного розпізнавання. При $\lambda = 5$ нейронна мережа набагато рідше потрапляє у помилкові образи, а при ще меншому значенні λ практично всі помилкові образи втрачають стійкість. Зі зменшенням λ збільшується час, необхідний нейронній мережі для роздуму, і збільшується вірогідність того, що нейронна мережа не встигне ухвалити рішення за час T (крива p_3 на рис. 6.6).

У стандартній мережі вихід на аттрактор відбувається за 5-6 ітерацій. Проте, існує велика ділянка значень параметра λ , при яких нейронна мережа добре справляється з розпізнаванням за певний час. Параметр λ не впливає на кількість і положення у фазовому просторі нерухомих точок, а визначає лише їх стійкість. При великому λ поряд з образами, що запам'яталися, можуть знаходитися помилкові образи. При зменшенні

параметра λ першими «гинуть» нерухомі точки, які відповідають помилковим образам. У той же час область тяжіння нерухомих точок, які відповідають образам, що запам'яталися, тільки збільшується.

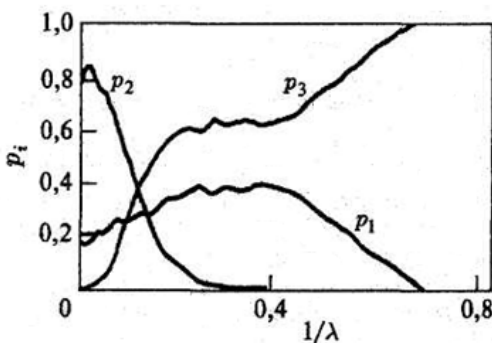


Рис. 6.6. Типова залежність вірогідностей правильного розпізнання (p_1), помилкового розпізнання (p_2) і стану «не знаю» (p_3) від параметру λ

Загальновизнаним у нейронауці є уявлення про важливу роль *хаосу* в роботі мозку. Великі періодичні ділянки енцефалограми зазвичай свідчать про напади епілепсії. Зайва впорядкованість у багатьох випадках свідчить, про серйозні захворювання. У літературі описано багато гіпотез відносно механізму роботи мозку, що «використовують» динамічний хаос. *Хаос може бути одним із засобів боротьби з «помилковою» пам'яттю.* Він може відповідати станам «не знаю», в яких інформації для прийняття рішення, або часу недостатньо.

Багатошарові нейронні мережі. Прообразом для моделі Хопфілда є динамічні системи виду $x = v(x)$, а основним завданням – конструювання систем, що мають асоціативну пам'ять. Проте, важливим виявляється інше коло проблем, при вирішенні яких бажано, щоб обчислювальні системи володіли аналогами інтуїції та «вміли вчитися на своїх помилках». Припустимо, ми маємо в своєму розпорядженні прекрасну діагностичну апаратуру, яка дає широку інформацію про стан хворих. Нехай, окрім цього, ми маємо великий набір історій

хвороб, що вказують з якими захворюваннями зверталися пацієнти. Було б бажано мати своєрідного комп'ютерного експерта, який, виходячи з результатів обстежень, а також попереднього досвіду, висловлював би думку щодо діагнозу. Це завдання можна формалізувати таким чином. Нехай результати обстеження хворого визначаються набором змінних $(a_1, \dots, a_N)$. Стан хворого характеризується точкою у цьому N -вимірному фазовому просторі (рис. 6.7).

Різним захворюванням в N -просторі відповідають різні групи близьких точок. Зокрема, безліч точок $\{S_m\}$ характеризує пацієнтів з m -м захворюванням. Якщо точки S_m не близькі, а випадковим чином розкидані по простору, то це факт на користь того, що наша діагностика для цього захворювання неефективна. На цьому етапі потрібний досвід та історії хвороб.

Припустимо, нам вдалося побудувати у багатовимірному просторі області $G_1, \dots, G_m, \dots$, у кожен з яких входять тільки точки відповідно з безлічі $S_1, \dots, S_m, \dots$ і не входять інші (рис. 6.7).

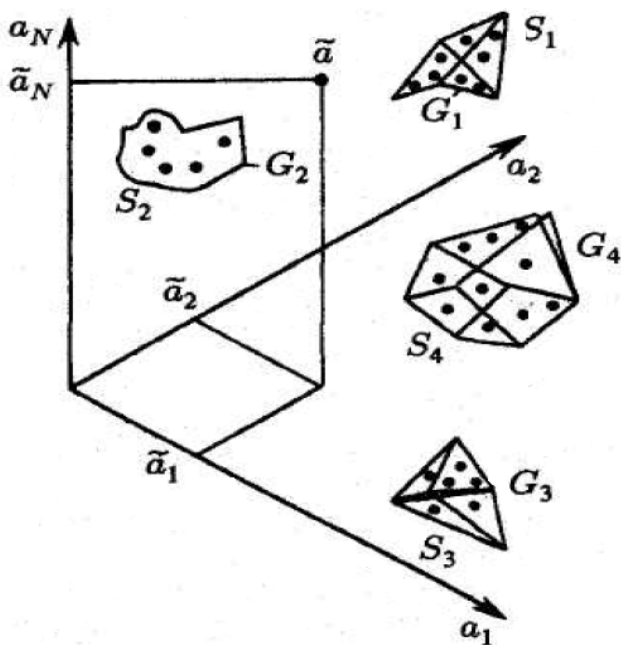


Рис. 6.7. Типова картина, що виникає в завданнях діагностики

Тоді можна було б створити комп'ютерну систему, яка за результатами обстеження, тобто конкретному набору змінних $(\tilde{a}_1, \dots, \tilde{a}_N)$ для даного хворого, визначала належність відповідної точки множині G_m , $1 \leq m \leq M$. Це дозволило б припустити, що ми маємо справу із захворюванням m . Якщо точка не потрапила в жодну з побудованих областей, то, ймовірно, що пацієнт не хворіє на ті хвороби, виявляти які повинна була передбачувана діагностика. Отже, треба вирішити задачу, яка зводиться до інтерполяції в N -мірному просторі, тобто, до визначення значення функції в заданій точці в деякій області за відомим набором значень в точках $b_1, \dots, b_L$. У завданнях діагностики, наприклад, ця функція може дорівнювати одиниці в області G_1 , двійці в G_2 , n в G_n і нулю поза всіма цими областями.

Не дивлячись на простоту постановки завдання при створенні комп'ютерних систем, зазвичай, виникає безліч труднощів. По-перше, простір може мати дуже високу розмірність, що, природно, ускладнює інтерполяцію. По-друге, невідомо, як зменшити кількість змінних і скористатися простим логічним алгоритмом. По-третє, області G_m можуть мати достатньо складну геометрію, наприклад, не бути опуклими.

Інше завдання, пов'язане з прогнозом. Нехай маємо ряд вимірювань величини a : $a_1, \dots, a_N$. Виходячи з цих даних, треба передбачити значення a_{N+1} . Припустимо, що значення a_{m+1} ($m = 1, 2, \dots$) залежать тільки від числа a_m , тобто існує залежність

$$a_{m+1} = f(a_m). \quad (6.13)$$

В цьому випадку стратегія розв'язку задачі така. Для простоти припустимо, що всі елементи послідовності $\{a_m\}$ належать інтервалу J , тобто функція f відображає цей інтервал в себе. Розглянемо площину $\{a_m, a_{m+1}\}$. Наявна вибірка з N елементів дозволяє визначити $N-1$ точку на цій площині: $(a_1, a_2), (a_2, a_3), (a_3, a_4), \dots$. Очевидно, ці точки повинні бути на неперервній однозначній кривій, рівняння якої задається

формулою (6.13) (рис. 6.8).

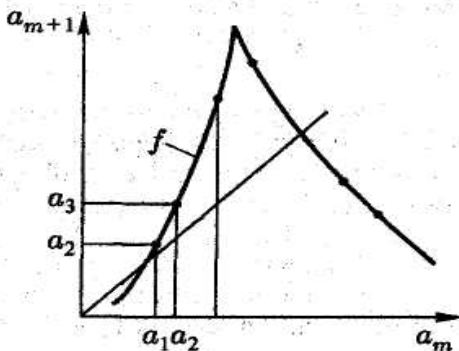


Рис. 6.8. Завдання прогнозу поведінки динамічної системи за часовим рядом зводиться до проблеми інтерполяції

Отже, необхідно провести інтерполяцію по $N-1$ точок та знайти залежність $y = f(x)$. Позначимо функцію, що наближає f , через $\tilde{f}$. У відомих точках кривої ці функції повинні співпадати:

$$a_{m+1} = \tilde{f}(a_m), m = 1, \dots, N-1. \quad (6.14)$$

В побудовану функцію $\tilde{f}$, можна підставити значення a_N і знайти наближене значення a_{N+1} .

Існує багато методів побудови функції $\tilde{f}$ або алгоритмів інтерполяції. Два найпростіших випадки ілюструє рис. 6.9. У першому випадку значення $\tilde{f}$ в точці $\tilde{x}$ вважається таким самим, як у відомого найближчого сусіда з множини $\{x_m\}$, $1 < m < N-1$. Природно, така інтерполяція постійними, на деякому інтервалі, функціями має великий недолік. По-перше, її точність невелика, по-друге, вона «склеює» образи різних точок x , що належать одному інтервалу. У другому випадку інтерполяція проводиться за допомогою кусково-лінійних функцій. Тут точність вища. Крім того, інтерполяція локальна, щоб визначити наближене значення функції в проміжних точках інтервалу, достатньо знати її тільки в крайніх точках інтервалу

(рис. 6.9).

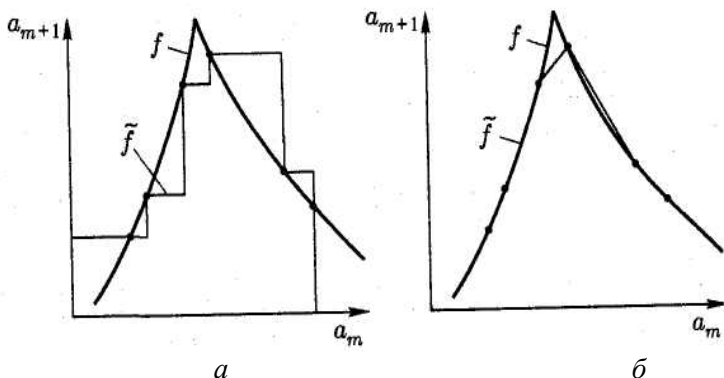


Рис. 6.9. Прості типи інтерполяції: а – кусково-постійними функціями; б – кусково-лінійними функціями

Нарешті, можна діяти відповідно до методу Лагранжа. Нехай значення функції в точці x_i рівне y_i . Наближене значення f^* обчислюється як сума $N-1$ доданків

$$\begin{aligned} \tilde{f} = & y_1 \frac{(x-x_2)(x-x_3)\dots(x-x_{N-1})}{(x_1-x_2)(x_1-x_3)\dots(x_1-x_{N-1})} + \dots + \\ & + y_{N-1} \frac{(x-x_2)(x-x_3)\dots(x-x_{N-2})}{(x_{N-1}-x_1)(x_{N-1}-x_2)\dots(x_{N-1}-x_{N-2})} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Очевидно, множник при y_1 такий, що в точці x_1 рівний одиниці, а в точках: $x_2, \dots, x_{N-1}$ рівний нулю. Так само, множник при y_2 рівний одиниці в x_2 і нулю в решті точок множини $\{x_m\}$. Тому графік многочлена (6.15) проходить через всі точки (x_i, y_i) , $1 < i < N-1$. Щоб задати многочлен ступеня k досить задати його значення в $(k+1)$ -ій точці. Формула (6.15) дозволяє знаходити не наближені, а точні значення, якщо функція $y = f(x)$ є многочленом ступеня нижче $N-1$. Однак, цей спосіб інтерполяції має певні недоліки. Великий об'єм обчислень, інтерполяція нелокальна – зміна значення y_k в точці x_k позначиться на всіх точках функції $\tilde{f}$. При інтерполяції необхідно використовувати ЕОМ, яка б зберігала числа з

кінцевою точністю і, відповідно, здійснювала б корегування. Це може привести до того, що в ході обчислень доведеться ділити одне мале число, задане з великою похибкою, на інше. Природно, це знизить точність, з якою обчислюється функція.

Спроби використовувати алгоритми у випадку простору високої розмірності або в ситуаціях, коли елементи множини $\{x_i\}$ і $\{y_i\}$ задані з деякою похибкою, натрапляють на великі труднощі. Навіть завдання пошуку сусідів у багатовимірному просторі може виявитися складним і потребує використання спеціальних чисельних методів. Нейронні мережі вирішують інтерполяційні задачі. На їх основі вдається створювати системи, що розпізнають, діагностують тощо. Проте теорія таких систем, що дозволяє апріорі оцінювати, в яких завданнях і на що можна розраховувати, знаходиться ще на початку свого розвитку.

Навчання персептрона. Проблеми, що виникають при створенні інтерполюючих мереж, можна проілюструвати на прикладі простих одношарових мереж, призначених для розпізнавання зображень. Такі мережі називають *персептронами* (рис. 6.10).

Припустимо, що система навчена, тобто ваги ω_i підібрані так, щоб розпізнавати образи x , що пред'являються. Вважатимемо, що x – n -мірний вектор $x = (x_1, \dots, x_n)$. Персептрон діє таким чином. Елемент, що спочатку підсумовує, обчислює розмір $S = \sum_{i=1}^n x_i \omega_i$. Потім цей сигнал подається на деякий нелінійний пороговий елемент. Якщо величина S перевищує поріг, то елемент спрацьовує (система говорить, наприклад, «так»). В іншому випадку система не спрацьовує, і персептрон відповідає «ні».

Як же навчити таку систему? Для цього слід пред'явити безліч ключових образів $\{\xi_k\}$ і тих відповідей, які, на нашу думку, нейронна мережа повинна давати після пред'явлення цих ключових образів. Позначимо безліч цих відповідей $\Omega(\xi_k)$. Безліч впорядкованих пар називають *повчальною вибіркою*.

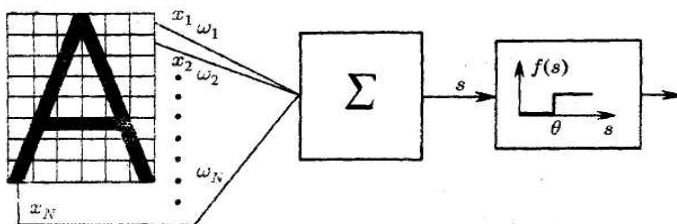


Рис. 6.10. Схема персептрона, який повинен відрізняти приголосні букви від голосних

Для прикладу уявимо простий персептрон, якому пред'являються чорно-білі зображення різних букв і який повинен визначати, чи є показана йому буква голосної. Якщо ця буква голосна, то на виході має з'явитися число 1 («так»), якщо приголосна, то 0 («ні»). Чутливий пристрій (наприклад, сканер), якому пред'являється зображення, розіб'ємо на елементарні квадратики (рис. 6.10). Якщо m -й квадратик «темний» (чорних пікселів в ньому більше, ніж білих), величина x_m дорівнює одиниці, інакше – нулю. Тобто, $\xi_1 = (x_1^1, \dots, x_m^1)$, де 1 в індексі вектора ξ відповідає першій пред'явленій букві $\xi_2 = (x_1^2, \dots, x_m^2)$ і т.п.

Ідею настройки ваг ω_m можна пояснити за допомогою наступної притчі. Припустимо, що в деякому королівстві королю приходить досить часто ухвалювати відповідальні рішення. Для цього йому треба радитися з своїми міністрами або експертами. Інших експертів узяти йому нізвідки і потрібно спиратися на тих, що є. Як підвищити ефективність схвалюваних рішень? Треба аналізувати, які поради давали експерти і чи були правильними ухвалені рішення. На основі цього досвіду король може з'ясувати, як слід відноситися до експертів. Природно, вирішувати проблеми голосуванням безрозсудно. Одних експертів слід слухати і робити так, як вони радять, інших, слід слухати і діяти навпаки. Різне відношення короля до різних експертів і визначають величини $\{\omega_m\}$.

Алгоритм навчання можна описати наступним чином.

Якщо на $(I+1)$ -му кроці навчання персептрон видав правильну відповідь, то ваги зв'язків не міняються

$$\omega_m^{i+1} = \omega_m^i. \quad (6.16)$$

Тут нижній індекс відповідає номеру зв'язку, верхній – кроку за часом.

Нехай x_m – значення на вході m -го нейрона. Припустимо, відповідь неправильна. Нехай x_i рівний нулю, тоді як при правильній відповіді персептрон повинен видавати одиницю. Тоді

$$\omega_m^{i+1} = \omega_m^i + x_m. \quad (6.17)$$

Іншими словами, ми збільшуємо вагу елементів, що голосують «за» в цьому випадку.

Якщо видана неправильна відповідь «одиниця», то

$$\omega_m^{i+1} = \omega_m^i - x_m. \quad (6.18)$$

Після цього на вхід подається той же образ і знов коректуються зв'язки, якщо відповідь неправильна.

Формули (6.16) – (6.18) можуть бути записані в більш простій і компактній формі, якщо ввести величину неузгодження між реальною відповіддю на i -му кроці R^i і бажаною відповіддю: $\Omega - \delta \equiv (R^i(\xi_s) - \Omega(\xi_s))$.

Аргумент ξ_s показує, що нейронний мережі був пред'явлений s -й ключовий образ. Тоді формули (6.16)–(6.18) можна записати у вигляді

$$\omega_m^{i+1} = \omega_m^i + \Delta_i, \Delta_i \equiv \delta \eta x_i,$$

де δ – величина неузгодження. Числовий коефіцієнт $\eta < 1$ носить назву «швидкості навчання». Цей коефіцієнт вводять, щоб зміни вагових коефіцієнтів зв'язків при навчанні не було дуже швидкими. Цей алгоритм навчання отримав назву «дельта-правила».

Постає питання, яким вхідним образами можна навчити персептрон? На початку розвитку цього напрямку досліджень здавалося, що принципових обмежень тут не існує: якщо взяти чималий вхідний вектор x і навчати нейронну мережу достатньо

довго, можна апроксимувати будь-яку область G в просторі вхідних образів (якщо точка опинилася всередині області G , персептрон говорить «так», якщо поза нею – «ні»).

Персептрони володіють навчальною властивістю, якщо функції, які вони повинні реалізувати, відносять до персептронних. Класичний приклад пов'язаний з функцією, що виключає «АБО». Це проста функція двох аргументів, кожний з яких може бути нулем або одиницею. Функція повинна приймати значення «одиниця», тільки коли один з аргументів рівний одиниці. Позначимо один вхід через x інший через y . Відповідно вхідні вектори ξ матимуть дві компоненти (ξ_x, ξ_y) , які наведені в таблиці:

ξ_x	ξ_y	Ω	Точки
0	0	0	A_0
1	0	1	B_0
0	1	1	B_1
1	1	0	A_1

Цим образам відповідають точки A_0, B_0, A_1, B_1 в площині $\{\xi_x, \xi_y\}$ (рис. 6.11).

Звернемося тепер до простого персептрона. Елемент, що підсумовує, на виході дає функцію $S = \omega_1 \xi_x + \omega_2 \xi_y$.

Перемикання нелінійного елемента відбувається при певному порозі Θ

$$\omega_1 \xi_x + \omega_2 \xi_y = \Theta. \quad (6.20)$$

Рівняння (6.20) описує деяку пряму на площині $\{\xi_x, \xi_y\}$. Над прямою нейрон буде давати одне значення виходу (наприклад, +1), під прямою – інше (наприклад, 0). Точки, що відповідають функції, яка виключає «АБО», повинні лежати на вершинах квадрата $A_0 B_1 A_1 B_0$ (рис. 6.11). При цьому точки A_0 і A_1 повинні знаходитись по один бік від прямої, а точки B_0 і B_1 – по інший. З рис. 6.11 видно, що такої прямої не існує. Точки A_0, A_1 і B_0, B_1 не можна розділити прямою. Функції, що мають таку

властивість, називаються *лінійно нероздільними*.

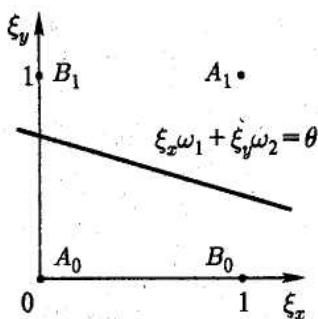


Рис. 6.11. Простір образів, що входять у функцію, яка виключає «АБО»

Якщо розглянути ситуацію, коли персептрон має n двійкових входів, то число можливих вхідних образів буде рівне 2^n . Відповідно, число логічних функцій від цих аргументів буде 2^{2^n} . Якщо у випадку двох аргументів з 16 різних можливих функції лінійно діляться 14, то при $n = 6$ з приблизно $1,8 \times 10^{19}$ можливих функцій лінійно діляться тільки $1,5 \times 10^7$. Функції, які здатен розпізнати розглянутий персептрон, є не правилом, а рідкісним виключенням, навіть, при невеликих значеннях n .

Багатошарові мережі. Нехай на вхід мережі подається два параметри ξ_x та ξ_y . Для простоти будемо вважати, що це неперервні величини. Нехай областю G , яка відповідає хворобі, є трикутник (рис. 6.12). Чи можна в цьому випадку побудувати систему для діагностики, виходячи з розглянутої нейронної мережі? Розглянута одношарова мережа дозволяла в одній напівплощині говорити «так», в іншій напівплощині – «ні». Трикутник можна розглядати як фігуру, вирізану з площини трьома прямими A_1A_2 , B_1B_2 , C_1C_2 (нехай у нас є три нейрони в першому шарі, на кожний з яких подається вектор (ξ_x, ξ_y) (рис. 6.13).

Підберемо ваги $\{\omega\}$ так, щоб перший нейрон говорив «так» (тобто на виході давав 1), коли точка в площині (ξ_x, ξ_y) лежить вище A_1A_2 . Другий нейрон говоритиме «так», коли точка

лежить нижче B_1B_2 , третій, – коли нижче C_1C_2 . Виходи всіх цих нейронів подамо на один нейрон другого шару, який говорить «так», коли всі три нейрони попереднього шару говорять «так».

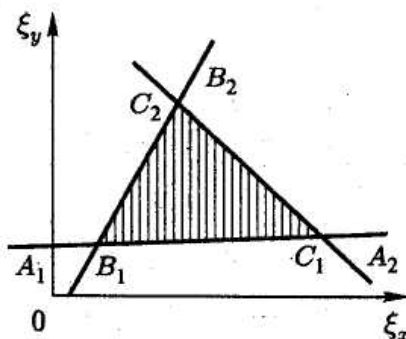


Рис. 6.12. До задачі діагностики виявлення попадання точки всередину заштрихованого трикутника

Це можна зробити, встановивши ваги зв'язків між елементами першого шару рівними одиниці, а поріг елемента другого шару встановивши трохи менше трьох.

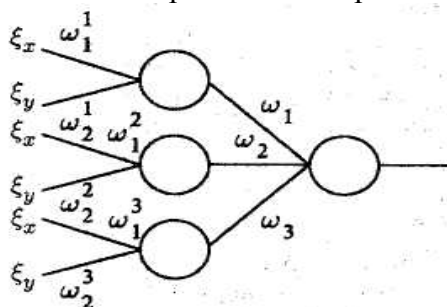


Рис. 6.13. Найпростіший двошаровий перцептон, який може вирішити задачу, поставлену на рис. 6.12

Отже, перехід від одношарової до двошарової нейронної мережі дозволяє побудувати діагностуючу систему. У притчі про короля це означає, що кожному міністрові (нейрону першого шару) потрібний штат експертів. Вони визначаються вагами $\{\omega_m^n\}$ нейронів першого шару. Але побудована система має недолік. Фігури, які можна реалізувати в площині $\{\xi_x, \xi_y\}$,

повинні лежати по одну сторону від прямої, тобто фігура повинна бути *опуклою*. Фігури, наведені на рис. 6.12, які можуть виникнути в завданнях комп'ютерної діагностики, двошаровій мережі недоступні (рис. 6.14). Проте з цим завданням цілком може справитися тришарова мережа (рис. 6.15).

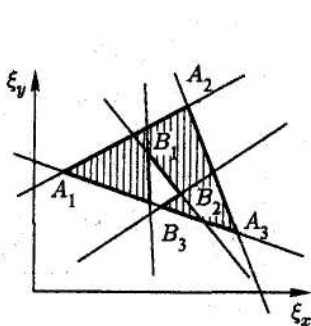


Рис. 6.14. Двошарова нейронна мережа

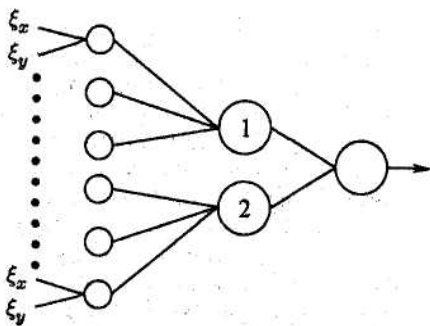


Рис. 6.15. Трьохшарова нейронна мережа

Уявимо, що в другому шарі є два нейрони. Один говорить «так», коли точка потрапляє в трикутник $A_1A_2A_3$. Інший говорить «так», коли точка не потрапляє в трикутник $B_1B_2B_3$. Нейрон у вихідному третьому шарі говорить «так», коли «так» сказали обидва нейрони другого шару. Якщо $\{\xi_s\}$ – не двовимірні вектори, а вектори вищої розмірності, то доведеться мати справу не з площиною, а з простором, і не прямими, а з гіперплощинами. Проте принципово це картини не міняє.

Алгоритм зворотного розповсюдження помилки. Ідея цього алгоритму проста. Королю, міністрам, помічникам на своєму рівні слід оцінювати, чий внесок в ухвалення невірної рішення був найбільшим. Відношення до них слід міняти в першу чергу. З іншого боку його можна розглядати як деяке узагальнене дельта-правило.

Як нелінійний елемент в тришарових мережах використовують нейрон, що реалізує функцію, яка називається *сигмоїдою* (рис. 6.16)

$$y = f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}.$$

Ця функція зручна, оскільки вона має просту похідну

$$\frac{dy}{dx} = y(1 - y). \quad (6.21)$$

Розглянемо нейронну мережу, представлену на рис. 6.17.

Прямий прохід. Нехай j – типовий елемент вихідного шару, i – типовий елемент шару, що передує вихідному. Активність елементу вихідного шару визначається за наступною схемою. На першому кроці обчислюється зважена сума

$$x_j = \sum_i y_i \omega_{ij}, \quad (6.22)$$

де y_i – рівень активності i -го елементу в попередньому шарі, ω_{ij} – усі зв'язки між i -м і j -м елементами. Нелінійний елемент

обчислює активність вихідного елементу $y_j = f(x_j) = \frac{1}{1 + e^{-x_j}}$.

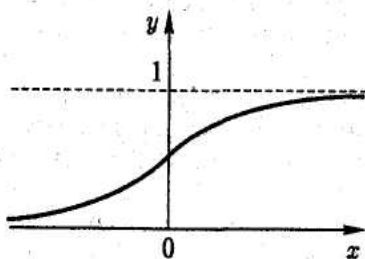


Рис. 6.16. Функція «сигмоїда нейронних мереж»

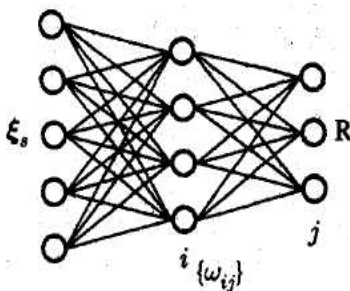


Рис. 6.17. При навчанні трьохшарових нейронних мереж використовується алгоритм зворотного розповсюдження помилки

Нехай на вхід тришарової мережі подається деякий вектор. Тоді по цьому алгоритму здійснюється спочатку перехід від нейронів першого шару до елементів другого, а потім від елементів другого до нейронів третього, які і дадуть «відповідь мережі» на «поставлене питання». Якщо мережа ще не навчена, то результат, отриманий після прямого проходу, може не задовольнити. При пред'явленні вхідного вектора ξ_s , з навчальної

пари на виході, може бути отримана відповідь $y(\xi_s)$ після прямого проходу, не співпадаюча з бажаною $\Omega(\xi_s)$. Тоді потрібний зворотний прохід, що дозволяє коректувати ваги ω_{ij} .

Зворотний прохід. Крок 1. Після визначення активності вихідних елементів y_j в результаті прямого проходу обчислюється похибка

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum (y_j - \Omega_j)^2, \quad (6.23)$$

де y_j і Ω_j – j -ті компоненти відповідних векторів. Якщо $\varepsilon = 0$, то ваги не змінюються і треба перейти до наступного кроку.

Крок 2. Оцінка швидкості зміни похибки при зміні активності вихідного елемента

$$EA_j = \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_j} = y_j - \Omega_j. \quad (6.24)$$

Крок 3. Оцінка швидкості зміни похибки при зміні сумарного входу вихідного нейрона – x_j . Саме тут і використовується вираз для похідної сигмоїди (6.21)

$$EA_j = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_j} \cdot \frac{\partial y_j}{\partial x_j} = EA_j y_j (1 - y_j). \quad (6.25)$$

Крок 4. Оцінка того, як швидко змінюється похибка при зміні вагів зв'язків ω_{ij}

$$EW_{ij} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \omega_{ij}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial \omega_{ij}} = EI_j y_i. \quad (6.26)$$

Значення останньої похідної отримується при диференціюванні формули (6.22).

Крок 5. Оцінка того, наскільки великий внесок в похибку i -го елемента шару, що передує вихідному. При цьому знову використовуємо формулу (6.21)

$$EA_i = \frac{\partial \varepsilon}{\partial y_i} = \sum_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial x_j}{\partial y_i} = \sum_j EI_j \omega_{ij}.$$

Крок 6. Уточнення ваг ω_{ij} з використанням деяких варіантів дельта – правила

$$\omega_{ij}(n+1) = \omega_{ij}(n) + \eta EW_{ij}(n), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (6.27)$$

де n – номер проходу (вважається, що всі величини в формулах (6.23)-(6.27) відносилися до проходу n), η – швидкість навчання, коефіцієнт, що лежить в інтервалі від 1 до 0,01.

Крок 7. Отримавши на кроці 5 величину EA_i для нейронів шару, що передує вихідному (наприклад, другого шару, якщо вихідний – третій), система опиниться в точності в тому ж стані, як після кроку 2 для нейронів вихідного шару. Отже, замінивши EA_j на EA_i+ , можна, використовуючи формули (6.23) -(6.27), підлагодити ваги, що зв'язують елементи шару. Після того, як всі ваги у нейронній мережі налаштовані, знову відбувається прямий прохід. Величина n збільшується на одиницю. Обчислюються похибки ε (крок 1) і, якщо ε неприйнятна, то слід перейти до кроку 2 і т.д.

Метод зворотного розповсюдження похибки близький до методу *градієнтного спуску*. У цьому методі пошук максимуму функції $U(x_1, \dots, x_p)$ починається з вибору початкової точки $a \equiv (a_1, \dots, a_p)$ і знаходиться напрям, рух вздовж якого призводить до максимально швидшого зменшення функції. Для цього обчислюються частинні похідні $\frac{\partial U(a)}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial U(a)}{\partial x_p}$ і робиться

крок по градієнту. Це дає нову точку B . Операція повторюється знову.

В методі градієнтного спуску за допомогою методу Ейлера розв'язують рівняння $x = -\frac{\partial U}{\partial x}$, аттрактор якого відповідає мінімуму функції U .

В багатьох випадках при мінімізації функціоналів застосування методу градієнтного спуску і його модифікацій дає відмінні результати. Те ж саме відноситься і до алгоритму зворотного розповсюдження похибки. Цей метод є теж одним з самих надійних методів навчання нейромереж. Обидва методи мають низку обмежень. За допомогою цих методів шукається локальний, а не глобальний мінімум деякої потенціальної функції. При зміні початкової точки a , можна потрапити в інший локальний екстремум. Якщо потенціал має «яристу» структуру, тобто шлях до мінімуму проходить по дну глибокої хвилястої

«щілини» функції $U(x_1, \dots, x_p)$, то ці методи можуть вимагати багато часу.

При навчанні багатошарової мережі може виникнути так зване явище «*паралічу мережі*», яке проявляється в тому, що помилка практично не зменшується. Така ситуація може виникнути, якщо ваги зв'язків і значення активностей великі за модулем. При цьому вхід ряду нейронів виявляється на «крилах» сигмоїди, де похідна мала. Тому мережа може слабо реагувати на корекцію ваг. Це одна з причин, чому часто використовують не сам алгоритм зворотного розповсюдження помилки, а його модифікації. Інша причина – необхідність обійтися меншим числом нейронів і підвищити надійність роботи мережі. Розробка таких підходів важлива і у зв'язку з проблемою «*прозорості мережі*».

При вивченні нелінійних явищ нейронні мережі можуть виступати у двох різних якостях. Мережі можуть використовуватися для аналізу, діагностики, прогнозу, пошуку закономірностей, які надалі можуть бути використані при побудові нових моделей. Нейронні мережі також можуть бути використані як інструмент для моделювання різних нелінійних систем. Вони є одним з небагатьох прообразів організованої складності, характерної для ряду фізичних, багатьох біологічних, технічних та соціальних систем.

7. НАНОПРИЛАДИ ТА НАНОМАШИНИ

Наноприлади – це пристрої, які створені для:

- вимірювання механічних, електричних, теплових та інших величин у наноструктурах;
- визначення складу і концентрації речовин у різних середовищах;
- діагностики та терапії у медицині та охороні здоров'я;
- боротьби з наркотрафіком і тероризмом;
- виконання спецоперацій з національної безпеки.

Машина – це пристрій, що виконує механічні рухи для перетворення енергії, матеріалів або інформації. Енергетичні машини призначені для перетворення різних видів енергії

(теплової та електричної) у механічну і навпаки, наприклад, в електромашинних генераторах. В останньому випадку вони називаються *двигунами*. У нанотехніці велике значення мають *актуатори* – різновид двигунів, які виконують короткочасні прецизійні переміщення або серію переміщень на певні відстані. Робочі машини поділяють на *технологічні*, які перетворюють властивості та геометричні характеристики оброблюваного об'єкту, і *транспортні*, що змінюють тільки його положення у просторі. У НТ останні часто називають *маніпуляторами*. До систем відносять пристрої, що поєднують кілька фізичних принципів роботи та відповідні компоненти, наприклад механіку та електроніку; механіку, гідравліку і хімічний аналіз; механіку, оптику і електроніку. Аналітичні лабораторії для рідких середовищ часто називають *штучним язиком*, а для газоподібних – *штучним носом*.

7.1. Особливості механіки у наношкалі

При дослідженні механічної поведінки нанооб'єктів виникає питання, до яких меж мініатюризації можна користуватися класичною механікою та методами інженерних розрахунків і конструювання. Відповідно до законів квантової механіки, координати (траєкторії) вільної частинки та її швидкість можуть бути визначені з точністю, обмеженою принципом невизначеності Гейзенберга. Це дозволяє визначати кінематику вільної частинки або об'єкта (як цілого) у кілька десятків кубічних нанометрів і вище. Для об'єкта, що перебуває у потенціальній ямі внаслідок взаємодії з іншими тілами, ступінь локалізованості може бути великою завдяки зростанню невизначеності у швидкості коливань. Однак при довготривалих вимірюваннях, що перевищують періоди квантових осциляцій, така невизначеність не буде перешкодою в роботі механізму.

Крім квантових можуть виникати обмеження, пов'язані з термічними флуктуаціями. Зокрема, для чутливих елементів атомно-силових мікроскопів, сенсорів і маніпуляторів на основі консольно затисненого кантилеверу амплітуда термофлуктуацій-

них коливань може досягати одиниць нанометрів. Порушення кантилеверу термічними флуктуаціями призводить і до варіацій його власної частоти. Додатковими джерелами похибок є реально існуючі збурення з боку навколишнього середовища: мікровібрації, акустичні та конвективні перешкоди, дрейфи, які обумовлені термічними дилатаціями та змінами структури і властивостей матеріалу.

Інша важлива особливість наномеханіки – зростання ролі поверхневих сил в порівнянні з об'ємним у міру зменшення розмірів виробу. До них належать: сили адгезії різної природи, капілярні сили за наявності рідин, сили сухого та рідкого тертя, електростатичні сили, а також сили ваги та інерції, електромагнітні сили. Стосовно двигунів і актуаторів це означає, що, починаючи з деяких характерних розмірів, електромагнітний принцип дії енергетичних машин стає неконкурентним у порівнянні з електростатичним. Зі зміною розмірів змінюються і динамічні характеристики об'єкта, що впливає на швидкодію пристрою.

При поглибленому вивченні поведінки нанооб'єктів поверхневі сили повинні бути класифіковані більш ретельно. Так, ван-дер-ваальсові сили можуть мати різну природу. Електростатична взаємодія крім макроскопічного електричного поля може бути обумовлена іонними або водневими зв'язками, процесами внутрішньо-молекулярного перенесення зарядів тощо. Квантово-механічна взаємодія може призвести до утворення ковалентних і металевих зв'язків, борнівських відштовхувань на малих відстанях. У газовому середовищі через фізичну та хімічну адсорбції на поверхні можуть утворитися плівки та капілярні містки між взаємодіючими тілами. Поблизу тіл малих розмірів лапласівський натяг може бути дуже сильним. У рідинному оточенні сили взаємодії двох твердих тіл або частинок сильно залежать від того, є їх поверхні гідрофільними або гідрофобними. Дія кулонівських і ван-дер-ваальсових сил може розповсюджуватися на декілька атомних відстаней. До всіх цих сил в динаміці додаються гідродинамічні і в'язкопружні сили, привносять час-залежні моменти в характеристики взаємодії.

7.2. Гідродинаміка нанорідин

Рух рідин в нанорозмірних каналах, порах, мембранах, нанопористих середовищах сильно відрізняється від макроскопічного. Коли розмір каналу стає зрівняним з розміром молекул, що рухаються по ньому, властивості рідини сильно відрізнятимуться від рідин великого об'єму. Це необхідно враховувати при створенні мікроаналітичних систем. У більшості методів хімічного аналізу мають справу з речовинами у рідкому стані, тому слід враховувати гідродинамічні властивості рідин, що прокачуються по вузьких каналах таких систем. Крім того, вирішуючи завдання секвенування ДНК, сепарування білків та інших біомолекул, детектування і розпізнавання поодиноких молекул, потрібно також розуміти поведінку розчинів у подібних умовах.

Методами нанотехнології можуть бути сформовані впорядковані структури з розмірами пор або каналів від одиниць до сотень нанометрів, узгодженими з розмірами багатьох біоструктур: мітохондрій (~ 500 нм), вірусів ($\sim 50\ldots 100$ нм), рибосом (~ 30 нм), білків ($\sim 5\ldots 20$ нм), вторинних структур ДНК – гістонів (~ 10 нм). Це дозволяє конструювати різноманітні пристрої на основі нових принципів. Низка завдань змашення тіл, що труться, дозволяють вивчати динаміку рідини в нанометрових зазорах.

Головними особливостями руху рідин в наноканалах можна вважати наступні.

1. Ламінарний або турбулентний рухи визначаються безрозмірним числом Рейнольдса. Безтурбулентний рух зручний для вивчення і маніпулювання делікатними біологічними молекулами, зокрема, ДНК. Разом з тим слід врахувати, що при необхідності змішування двох і більше компонентів в строго ламінарному потоці можна розраховувати лише дифузійний масоперенос.

2. У більшості випадків рух рідини (як правило, електроліту) по каналу призводить до появи електричних зарядів протилежного

знаку на його стінках та в приграничному шарі рідини і до утворення дебаївського подвійного електричного шару. Його товщина у рідині може становити десятки та сотні нанометрів і бути подібною за розміром до радіусу мікроканалу. Ця обставина впливає і на властивості самого рідкого середовища, і на характеристики її руху.

3. Внаслідок наявності зарядів в рідині поява зовнішнього електричного поля викликає електроосмос – рух рідини уздовж каналу. По суті, це широко використовуваний спосіб прокачування рідин через різні нано- і мікрогідролічні системи. Швидкість руху рідини, що забезпечується електроосмотичним насосом, залежить від прикладеного поля E , діелектричної проникності рідини ϵ та її в'язкості η , поверхневого потенціалу ϕ і не залежить від довжини та діаметру каналу.

Перебіг рідин у наноканалах широко використовується в різних нанотехнологіях. Просочування розчинів біомолекул через гелі (випадково-пористі середовища) в умовах дії електричного поля (електрофорез) застосовують для адресної доставки лікарських засобів, сепарації і розсіювання суміші різних білків за їх молекулярною масою, розпрямлення довгих спіральних молекул ДНК перед дослідженням і секвенуванням.

В останні роки розроблено низку нанопористих структур на основі алюмосилікатів, нанотрубок, циклічних органічних сполук з впорядкованими, прямолінійними і практично монодисперсними (за діаметром) каналами. Вони володіють унікальними характеристиками для фільтрації, сепарування, сортування та інших процедур з наночастинками і макромолекулами. Перебіг рідини через нанопорожнини може відбуватися зі швидкістю на п'ять порядків величини більшою, ніж передбачається традиційною гідродинамікою. Одне із завдань нанотехнології полягає у створенні таких структур штучно. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) з легко регульованим діаметром внутрішньої порожнини – зручний об'єкт для розробки на їх основі мікрокапілярних середовищ. Уже створені мембрани, що містять $\sim 10^{10}$ багатостінних ВНТ, які пронизують полістиролову плівку під прямим кутом. Вимірювання швидкості протікання води та

органічних розчинів через них показало, що швидкість руху рідини в них наближається до швидкості в біологічних наноканалах.

Вважають, що водневі зв'язки вибудовують молекули води в упорядковані ланцюжки, які практично не взаємодіють зі стінками нанотрубок, що забезпечує їх рух вздовж стінок каналу майже без тертя. Такі мембрани можуть управлятися прикладанням невеликої різниці потенціалів і знайти застосування в системах поділу рідин, сенсорній техніці, медицині (для дозованого введення ліків через шкіру) тощо. Сучасні технологічні можливості дозволяють створювати і локальні глибокі канали з заданим перетином в перегородці між двома судинами. Поперечні розміри каналу узгоджуються з розмірами і формою молекул, що знаходяться в судинах у вигляді розчину. Між судинами прикладають невелику різницю потенціалів і вимірюють струм, що протікає, при попаданні молекули з розчину у канал (для цього в одному з судин тиск встановлюють дещо вище, ніж в іншому) опір у ланцюзі стрибком змінюється. Таким способом можна не тільки перераховувати молекули поштучно, а й розпізнавати їх, вимірювати довжину (є результати, отримані на ДНК і інших макромолекулах).

Кластеризація та дифузія частинок у випадкових гідродинамічних потоках. Опис поведінки частинок у випадкових гідродинамічних потоках є важливою проблемою статистичної гідродинаміки, дифузії у пористих середовищах, руху рідкого розплаву на твердих поверхнях, що швидко обертаються. Введення випадковості в параметрах середовища спонукає стохастичність у самих фізичних полях. Застосування методів статистичного усереднення типу $\langle \rho(r,t) \rangle$ за ансамблем реалізацій випадкових параметрів нівелює фізичні ефекти, що протікають у стохастичних системах. Зокрема, таке усереднення призводить до згладжування випадкових неоднорідних полів, де існують стохастичні процеси та не дає можливості простежити за динамікою їх розвитку. Проте, в турбулентних потоках газових або рідких середовищ часто виникають процеси самоорганізації, які призводять до формування компактних мікрообластей з підвищеною концентрацією частинок, які

оточені областями з низькою густиною. Тому виникає потреба в отриманні якісних та кількісних параметрів, що описують поведінку складних стохастичних динамічних систем та фізичних явищ, таких як кластеризація частинок, формування неоднорідних деформаційних полів, областей різної густини тощо.

Дослідження динаміки та дифузії інерційних частинок у гідродинамічних потоках бере початок з робіт Стокса. Поле швидкостей інерційних частинок гідродинамічного потоку є дивергентним. Це означає, що в гідродинамічному потоці за певних умов має місце кластеризація інерційних частинок.

Дифузія поля густини інерційних частинок, що припадають на одиницю об'єму $n(\vec{r}, t)$ та рухаються у випадковому гідродинамічному потоці з швидкістю $\vec{V}(\vec{r}, t)$, задовольняють рівнянню неперервності

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \vec{V}(\vec{r}, t) \right) n(\vec{r}, t), \quad n(\vec{r}, 0) = n_0(\vec{r}), \quad (7.1)$$

де $\vec{V}(\vec{r}, t)$ – описує поле швидкостей частинок у гідродинамічному потоці.

Загальна кількість частинок N_0 не змінюється

$$N_0 = \int n(\vec{r}, t) d\vec{r} = \int n_0(\vec{r}) d\vec{r} = const. \quad (7.2)$$

Якщо густина частинок ρ_0 , то еволюцію поля густини $\rho(r, t)$ можна записати рівнянням неперервності:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{V}(\vec{r}, t) \frac{\partial}{\partial r} \right) \rho(\vec{r}, t) d\vec{r} = \int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = const. \quad (7.3)$$

Загальна маса частинок у процесі їх руху не змінюється

$$M = M(t) = \int \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) = const. \quad (7.4)$$

Якщо сила тертя при русі частинок масою m та радіусом a описується формулою Стокса

$$F(t) = -\lambda V(\vec{r}(t), t), \quad (7.5)$$

де $\lambda = \frac{6\pi a \eta}{m}$, η – коефіцієнт динамічної в'язкості, то динаміка частинки під дією випадкової сили $f(t) = \lambda(\vec{r}(t), t)$, що

створюється гідродинамічним потоком $U(\vec{r},t) = U_0(\vec{r},t) + U(\vec{r},t)$, ($U_0(r,t)$ – складова поля швидкостей середнього потоку, $U(r,t)$ – випадкова складова) описується системою рівнянь

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\vec{r}(t) = V(\vec{r}(t),t), & \vec{r}(0) = \vec{r}_0 \\ \frac{d}{dt}\vec{V}(t) = -\lambda[\vec{V}(t) - \vec{U}(\vec{r}(t),t)], & V(0) = V_0(\vec{r}). \end{cases} \quad (7.6)$$

З врахуванням (7.1) – (7.3) систему (7.6) можна записати у вигляді

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}(n)t = -n(t)\frac{\partial V(\vec{r}(t),t)}{\partial r}, & n(0) = n_0(r_0), \\ \frac{d}{dt}\rho(t) = -\rho(t)\frac{\partial V(r(t),t)}{\partial r}, & \rho(0) = \rho_0(r_0). \end{cases} \quad (7.7)$$

Розв'язок системи рівнянь (7.7) дозволяє визначити еволюцію густини частинок в околі фіксованої частинки, траєкторія якої $\vec{r}(t)$ описується системою рівнянь (7.6). Встановлено, що густина частинок зростає в областях стиснення та зменшується в областях розрідження середовища. Для безінерційних частинок $\lambda \rightarrow \infty$. В цьому випадку $\vec{V}(\vec{r},t) = \vec{U}(\vec{r},t)$.

У випадку, коли $\langle \vec{u}_0(\vec{r},t) \rangle = 0$, кожна частинка рухається незалежно. Випадкове поле $\vec{u}(\vec{r},t)$ може набувати двох значень: $div \vec{u}(\vec{r},t) = 0$ – бездивергентне поле, або $div \vec{u}(\vec{r},t) \neq 0$ – дивергентне поле.

Якщо випадкове поле $\vec{u}(\vec{r},t)$ має кінцевий просторовий радіус кореляції l_{cor} , то частинки, віддаль між якими менше $l < l_{\text{cor}}$, знаходяться у загальній зоні впливу випадкового поля $\vec{u}(\vec{r},t)$, де можуть з'являтися колективні особливості у динаміці системи.

Для стаціонарного поля швидкостей $\vec{u}(\vec{r},t) \equiv \vec{u}(\vec{r})$ рівняння (7.6) спрощується та набуває вигляду

$$\frac{d}{dt}\vec{r}(t) = \vec{u}(\vec{r}), \quad r(0) = r_0. \quad (7.8)$$

З рівнянь (7.8) випливає, що стаціонарні точки $\tilde{r}$ центру частинок, для яких $\vec{u}(\tilde{r}) = 0$, залишаються нерухомими. В силу випадковості функції $\vec{u}(\tilde{r})$ положення точок $\tilde{r}$ буде також випадковим. Дія просторово-часового випадкового поля швидкостей $\vec{u}(\vec{r}, t)$, коли центри частинок $\tilde{r}$ протягом певного часу залишаються стабільними, в їх околі внаслідок сил взаємодії між частинками можуть утворюватись області підвищеної концентрації (кластери). Якщо зміна стабільності точок $\tilde{r}$ на нестабільність відбувається швидко і розташування частинок не встигає істотно перебудуватися, то кластерні області утворюватись не будуть.

При реалізації бездивергентного стаціонарного поля швидкостей $\vec{u}(\vec{r})$ системи частинок рівномірно розташовані в колі (двовірний випадок перерізу профілю швидкостей). За випадкової зміни поля $\vec{u}(\vec{r})$ площа, що обмежена контуром зберігається, а сам контур випадково деформується. Подальша еволюція системи при зміні поля $\vec{u}(\vec{r})$ призводить до формування фрактального характеру цього контуру.

Розглянемо процес кластеризації частинок за умов, коли випадкове поле швидкостей $\vec{u}(\vec{r}, t)$ змінюється за гармонічним законом

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{V}(t) \sin(2\vec{k}\vec{r}), \quad (7.9)$$

де $\vec{V}(t)$ – випадковий векторний процес.

Такий вид функції $\vec{u}(\vec{r}, t)$ відповідає першому члену ряду розкладу за гармонічними складовими. Для такої моделі рух частинки за напрямом $\vec{k}$ та перпендикулярно вектору $\vec{k}$ розщеплюється.

У цьому випадку рівняння (7.6) набуває вигляду

$$\frac{d}{dt} \vec{r}(t) = \vec{V}(t) \sin(2\vec{k}\vec{r}), \quad r(0) = r_0. \quad (7.10)$$

Якщо вісь ox співпадає з вектором $\vec{k}$, то рівняння (7.10) набудуть вигляду

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}x(t) = v_x(t)\sin(2kx), & x(0) = x_0 \\ \frac{d}{dt}R(t) = V_R(t)\sin(2kx) & R(0) = R_0. \end{cases} \quad (7.11)$$

Друге рівняння системи (7.11) можна записати так:

$$\frac{d}{dt}R(t/\vec{r}_0) = \sin(2kx_0) \frac{V_R(t)}{\exp[-T(t)]\cos^2(kx_0) + \exp[T(t)]\sin^2(kx_0)}, \quad (7.12)$$

$$\text{де } T(t) = 2k \int_0^t v_x(\tau) d\tau.$$

Якщо початкове положення частинки x_0 таке, що

$$kx_0 = n \frac{\pi}{2}, \quad (7.13)$$

де $n = 0, \pm 1, \dots$, то частинка буде нерухомою і $r(t) \equiv r_0$.

Рівність (7.13) визначає точки, що відповідають нульовим швидкостям. Стабільність цих точок залежить від знака функції $V(t)$, який змінюється у процесі еволюції. Якщо $V_x(t) \neq 0$, то в околі точок $kx_0 = n \frac{\pi}{2}$ густина частинок збільшується, що відповідає їх кластеризації.

Для бездивергентного поля швидкості, коли

$$V_x(t) = 0 \quad T(t) \equiv 0 \quad x(t) = x_0; \quad R(t/R_0) = R_0 + \sin(2kx_0) \int_0^t V_R(\tau) d(\tau)$$

кластеризації не спостерігається. Частинки у кластерах пам'ятають свою передісторію та розходяться на значні відстані у перехідних часових областях. Як щільне утворення кластер не переходить з одної області простору в іншу, а руйнується з наступним утворенням нового. Час існування таких кластерів співрозмірний з часом їх формування.

У бездивергентних (нестиснутих) полях великі швидкості частинок сприяють тому, що не встигають притягуватися частинки до стабільних центрів. У цьому випадку частинки лише флуктуюють відносно свого первинного положення.

У дивергентних (стиснутих) полях швидкостей за час існування стабільних центрів притягання до них частинок прискорюється, внаслідок чого формуються кластери.

Для визначення ймовірності формування кластерів в рідких та газоподібних середовищах вводять функцію розходження

$$j(t/r_0) = \det \left\| \frac{\partial r_i(t/r_0)}{\partial r_{0k}} \right\|. \quad (7.14)$$

Визначник цієї матриці описується рівнянням

$$\frac{d}{dt} j(t/r_0) = \frac{\partial U(r, t)}{\partial r} j(t/r_0), \quad j(0/r_0) = 1. \quad (7.15)$$

Величина $j(t/\bar{r}_0)$ є кількісною мірою ступеню стиску або розтягу рідких частинок малих розмірів.

$$j(t/r_0) = \frac{\rho_0(r_0)}{\rho(t/r_0)}. \quad (7.16)$$

Тоді середня густина локального об'єму околі точки $\bar{r}_0$ визначається рівнянням

$$\langle \rho(r, t) \rangle = \int \rho_0(r_0) \cdot P(t, \bar{r}/\bar{r}_0) dr_0, \quad (7.17)$$

де $P(t, \bar{r}/\bar{r}_0) = \langle \delta(r(t/r_0) - r) \rangle$ – густина ймовірності.
 $P(t, \bar{r}/\rho_0) = \langle \delta(\rho(r, t) - \rho) \rangle$

$$P(t, \rho/r_0) = \frac{1}{2\rho\sqrt{\pi\tau}} \exp \left\{ -\frac{\ln^2(\rho \exp(-\tau)/\rho_0(r_0))}{4\tau} \right\}. \quad (7.18)$$

Логарифмічний нормальний розподіл поля розходження володіє дисперсією $\tau = Dt$, $\sigma_x^2(t) = 2\tau$ в околі точки r_0 .

Отже, при високих швидкостях руху в'язких рідин можлива кластеризація атомів. Цей ефект слід враховувати при оптимізації режимів отримання аморфних та нанокристалічних сплавів методом надшвидкого охолодження розплавів.

7.3. Нанотрибологія

Беручи до уваги високу роль поверхневих сил у функціонуванні нанотехніки, проаналізуємо особливості тертя,

зносу та змащування у наношкалі. У сукупності цей напрям науки і техніки називають *нанотрибологією*.

Зовнішнє тертя макроскопічних тіл розглядають як складний комплексний процес взаємодії великої кількості мікро- і нанонерівностей на поверхнях взаємодіючих тіл (рис. 7.1). Аналогічні ситуації виникають у процесах, що починаються з наноконтактної взаємодії: при шліфуванні, абразивному зносі, тонкому помелі у кульових та струминних млинах (рис. 7.2).

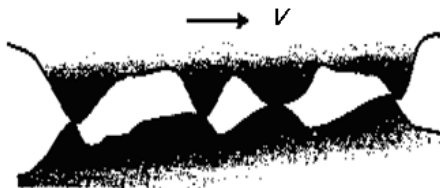


Рис. 7.1. Схема взаємодії двох мікроділяцій на поверхнях твердих тіл. Затемненням позначено області високих контактних напружень і деформацій, що виникають при ковзанні одного тіла по поверхні іншого. Для наочності масштаб по вертикалі прийнятий істотно більшим, ніж по горизонталі; V – швидкість відносного переміщення

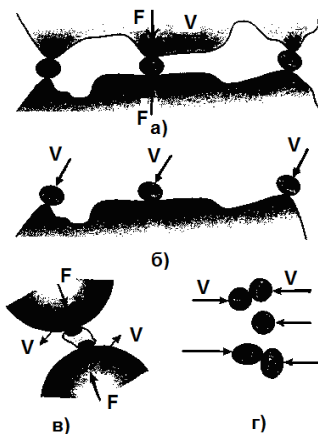


Рис. 7.2. Приклади виникнення динамічних наноконтактів при абразивному (а) і ерозійному (б) зносі; помелі в кульових (в) і струменевих (г) млинах: затемнені області високих локальних напружень і деформацій; F – сила; V – швидкість

Для розуміння природи наноконтактних процесів, тертя та зносу на більш фундаментальному рівні, слід розглядати окремі мікро- та наноконтакти, а потім шляхом інтегрування (або усереднення) по поверхні перейти до макророзмірів.

Як приклад на рис. 7.3 показані мікротопологія верхнього шару магнітного диску, що осаджується для зменшення зовнішнього тертя і захисту магнітного носія від ушкоджень і карта розподілу сил тертя. Наступний крок на шляху створення фізичної теорії тертя та зносу – перехід до досліджень в атомній шкалі. Такі дослідження стали доступними у результаті вдосконалення атомно-силової мікроскопії в режимі латеральної моди, коли стало можливим моделювати різні процеси у динамічних наноконтактах (рис.7.4).

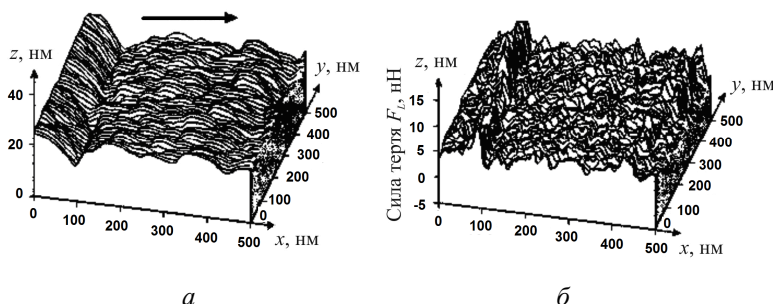


Рис. 7.3. Реальна мікротопологія поверхні жорсткого магнітного диску (середня висота нерівностей 4,4 нм) (а) і карта розподілу латеральних сил при нормальному навантаженні 160 нН (середнє значення $\langle F_L \rangle = 6,2$ нН) (б).
(Стрілкою показано напрямок сканування)

Після ретельних досліджень механізмів тертя та зносу виникла серія нових питань. У якому зв'язку перебувають характеристики макроскопічного, наноскопічного та атомарного тертя між собою? Як пояснити та спрогнозувати параметри макротертя, виходячи з фундаментальних досліджень властивостей взаємодіючих атомів та мікротопології поверхні? Як керувати зовнішнім тертям на основі цих знань, тобто створювати пари з великим тертям і дисипацією енергії (наприклад, для гальмуючих та фрикційних вузлів, муфт зчеплення тощо) або, навпаки, – з малим (для підшипників ковзання, напрямних тощо)?

Для останніх бажано знайти умови, за яких тертя зменшується до нуля і реалізується "надковзання". Принципових перешкод для цього не існує і такі режими вже знайдені та випробувані.

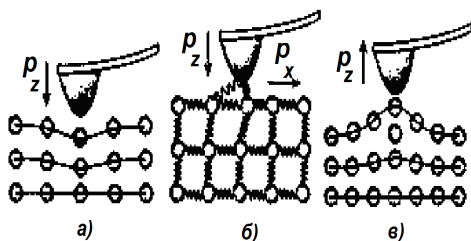


Рис. 7.4. Моделювання процесів тертя та зносу за допомогою атомно-силового мікроскопа: *а* – локальне деформування нормальною силою, *б* – тертя і знос при ковзанні; *в* – утворення і розрив "містків" при розмиканні локального контакту

7.4. Сухе тертя в атомарній шкалі

Для низки матеріалів (чисті монокристалічні метали, іонні кристали, піролітичний графіт, MoSi_2 та ін.) досягнута атомна роздільна здатність у реєстрації сил тертя при русі голки атомно-силового мікроскопа уздовж поверхні (рис. 7.5 і 7.6). З графіків зміни латеральної сили в процесі сканування (рис. 7.6) видно, що сила взаємодії кінчика зонда з поверхнею модулюється з періодичністю решітки. Кількість атомів у вершині зонда n , які взаємодіють з досліджуваною поверхнею, достеменно невідома, однак, виходячи з амплітуди латеральної сили, впливає, що $n < 10$.

За певних умов сканування можна досягти повної зворотності руху і рівності нулю середньої величини сили тертя (рис. 7.7, *а*). Це можливо лише тоді, коли сили адгезії компенсовані додаванням до зонду рівної сили зворотного знаку (тобто сили, що відриває зонд від поверхні). Якщо сила, прикладена до зонду, спрямована до поверхні зразка, латеральна сила (в середньому) перестає бути рівною нулю, з'являється нестабільність в русі (типу stick-slip, тобто "прилипання - зісковзування") і гістерезис на кривих сканування (рис. 7.7, *б*). Основна причина дисипації енергії

пояснюється сильною нерівномірністю руху окремих атомів, які належать двом контактуючим поверхням.

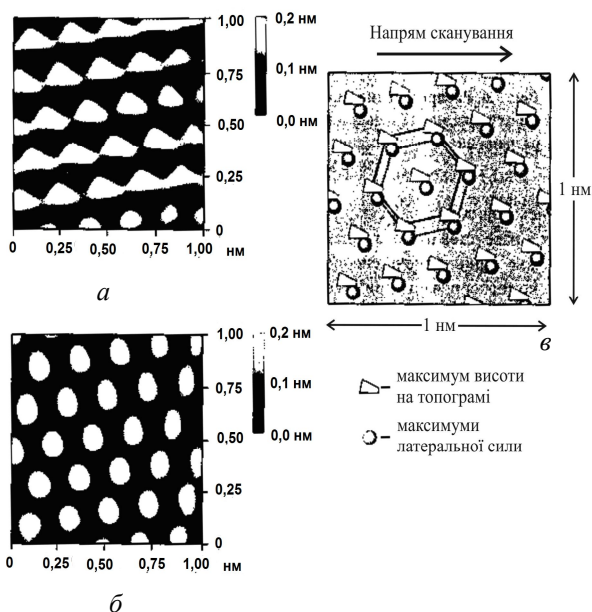


Рис. 7.5. Топографія (а) і варіації латеральної сили (б) на поверхні високоорієнтованого піролітичного графіту, який часто використовується для контролю досягнення істинної атомної роздільної здатності в атомно-силовій мікроскопії. Праворуч наведений результат поєднання двох перших карт (в). Помітно деякий зсув максимуму сили від центрів атомів вуглецю у напрямку сканування [1]

Позбутися від "залипання" і наступних стрибків можливо, якщо сканування проводити в "неузгоджених" кристалографічних напрямках у взаємодіючих шарах і тим самим виключити стрибкуватість руху. Подібний режим сканування реалізують у спеціально сконструйованому атомно-силовому мікроскопі. Шляхом повороту лусочки графіту, захопленої зондом, можна підібрати такі її розорієнтації по відношенню до поверхні графітового зразка, які забезпечують зникнення стрибків і дисипацію енергії.

Таку взаємодію і режим ковзання називають *структурним мастилом* або *надмастилом* (за аналогією з надпровідністю або надтекучістю).

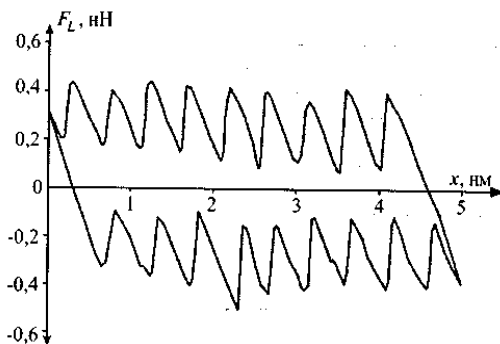


Рис. 7.6. Залежність латеральної сили F_L від зсуву уздовж поверхні (100) монокристала NaCl. Період осциляції сили збігається з відстанню між іонами [1]

Спробуємо узгодити дані результати з закономірностями тертя в макрошкалі. В першому наближенні сила тертя не залежить від площі контакту і зростає пропорційно нормальній силі (закон Амонтона). Незалежність сили тертя від площі макроконтракта Боуден і Тейбор якісно пояснили тим, що реальна (фізична) площа контакту здається набагато меншою, оскільки взаємодіють лише виступи та нерівності на обох поверхнях. Зі збільшенням нормальної сили реальна площа контакту нелінійно зростає, внаслідок чого збільшується і сила тертя.

З рис. 7.7 видно, що зі зростанням нормального навантаження збільшується гістерезис і, відповідно, дисипація енергії, що узгоджується з підвищенням макроскопічної сили тертя. Абсолютні значення латеральної сили при атомарному терті залишаються значно нижчими, ніж при макроскопічному (неатомарному) терті (рис. 7.8).

Крім того, макротертя піддається впливу сил адгезії, які істотно залежать від складу навколишнього середовища.

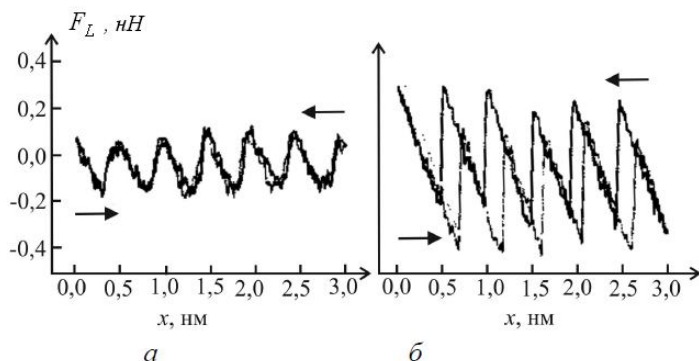


Рис. 7.7. Тертя на поверхні монокристала NaCl в атомній шкалі:
 а – мала нормальна сила – майже повністю оборотний процес;
 б – велика нормальна сила – гістерезис при зміні напрямку ковзання
 відображає дисипацію енергії. Період осциляції латеральної сили F_L збігається з
 періодом кристалічної решітки

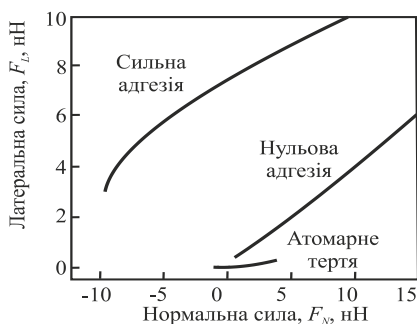


Рис. 7.8. Типова залежність сили тертя від прикладеного навантаження
 для різних режимів ковзання [1]

7.5. Тертя в умовах рідинного змочування

Ковзання абсолютно сухих твердих тіл – швидше виняток, ніж правило. Якщо тертя відбувається в атмосферних умовах між непідготовленими поверхнями, то на них завжди присутні забруднення, адсорбовані з навколишнього середовища молекули і волога. У багатьох випадках для зниження тертя і зносу

змащувальні рідини вводяться спеціально. Важливим є розуміння молекулярної природи та особливостей тертя і зносу з урахуванням великої кількості факторів: навантаження, швидкості ковзання, в'язкості рідини, температури тощо.

Загалом тертя в тонких плівках можна представити у вигляді кривої, наведеної на рис. 7.9. Видно, як радикально можуть змінюватися властивості плівки в залежності від її товщини і, як наслідок, сили тертя при переході від приграничного режиму ковзання до об'ємного. Реальні залежності, зазвичай, складніші і вимагають експериментального вивчення для кожної комбінації "тверде тіло – рідина – тверде тіло".

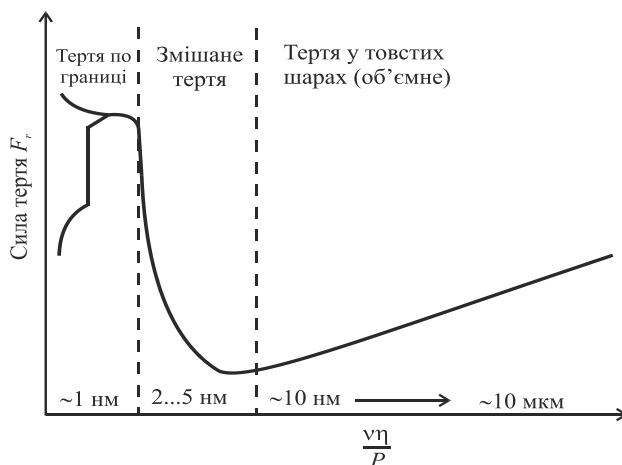


Рис. 7.9. Емпірична крива Штрібека, що описує загальний характер залежності сили рідкого тертя від швидкості ковзання v , в'язкості рідини η і нормальної сили P . Виділено три основні режими ковзання: приграничний, змішаний та об'ємний [1]

На рис. 7.10 показані результати дослідження реологічної поведінки додекана між двома слюдяними поверхнями. Характерно, що поряд з монотонним рухом у проміжній області режимів ковзання (між приповерхневим і об'ємним) виникають нестійкості типу *stick-slip*.

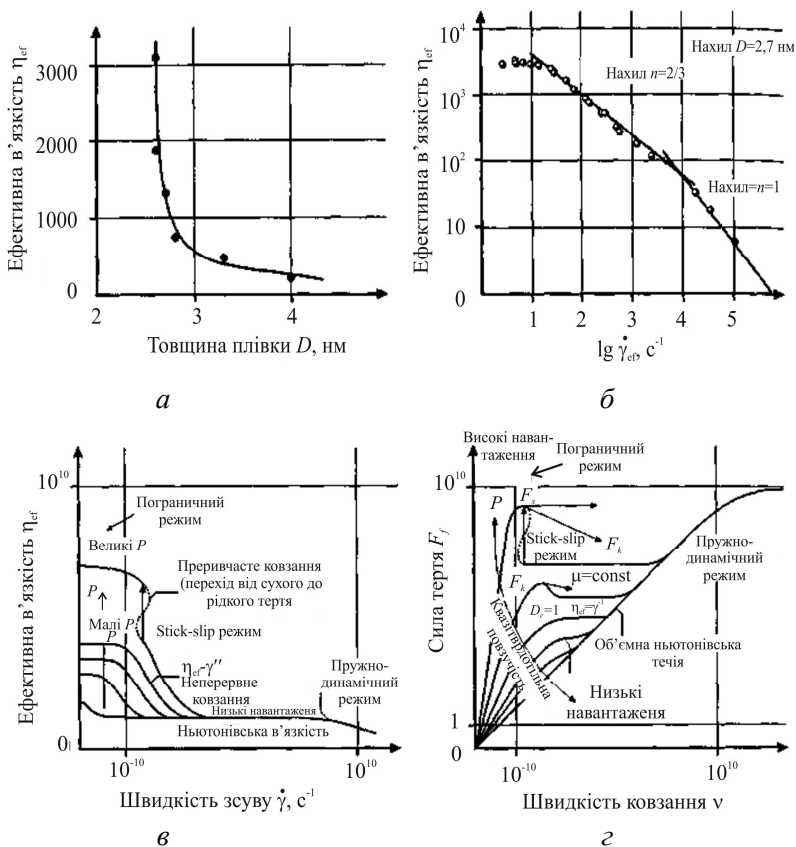


Рис. 7.10. Схематичне зображення реологічного поведінки додекана в залежності від умов і режимів ковзання: а – зростання ефективної в'язкості сплаву у міру зменшення товщини плівки; б – неньютонівська зміна ефективної в'язкості при варіюванні відносної швидкості зсуву u , при низьких u додекан має $r = \text{const}$ і поводить ся як ньютонівська рідина; в – передбачувана карта ефективної в'язкості в діапазоні зміни u на 20 порядків величини; г – передбачувана карта сил тертя як функція швидкості ковзання; F_s – статична сила тертя; F_k – кінетична сила тертя (під час ковзання) [1]

Вони різко ускладнюють динаміку машини, викликають вібрації, шум, прискорюють знос. При товщині плівки у кілька молекулярних шарів властивості рідини сильно відрізняються від об'ємних. Цьому відповідає приграничний режим ковзання з високою ефективною в'язкістю і аномально великою силою тертя. На відміну від об'ємного ньютонівського тертя особливості

ковзання в цьому режимі суттєво залежать від типу і молекулярної структури рідини (вода, поверхнево-активна речовина, масло, полімерні середовища тощо). Приклад вимірювання сил тертя у процесі переходу від гладкого ковзання до переривчастого (типу stick-slip) і знову до гладкого у міру зростання відносної швидкості ковзних поверхонь зображено на рис. 7.11.

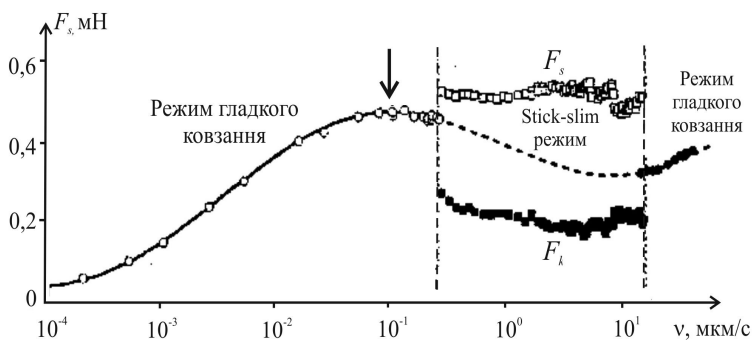


Рис. 7.11. Зміна сили тертя F у процесі переходу від гладкого до переривчастого та знову до гладкого ковзання у міру зростання відносної швидкості ковзних поверхонь v : F_s – статична сила тертя; F_k – кінетична сила тертя. Змашувальна рідина є водний розчин поверхнево-активної речовини, яка утворює на обох взаємодіючих поверхнях адсорбований моношар молекул. Нормальна сила $F=4,5$ мН, температура 20°C [1]

Вважається, що залежно від величини нормального тиску, температури і швидкості ковзання рідина, представлена довгастими або ниткоподібними молекулами, може перебувати в нанозазорі в одному з трьох фазових станів: квазітвердотільному упорядкованому, аморфізованому і квазірідкому (рис. 7.12). Режим ковзання (гладкий або переривчастий), ефективна в'язкість, сила і коефіцієнт тертя сильно залежать від цього.

Аналогічно, кулясті молекули можуть утворювати в зазорі впорядкований, повністю або частково розупорядкований шар (рис. 7.13), що також позначається на їх реологічних властивостях.

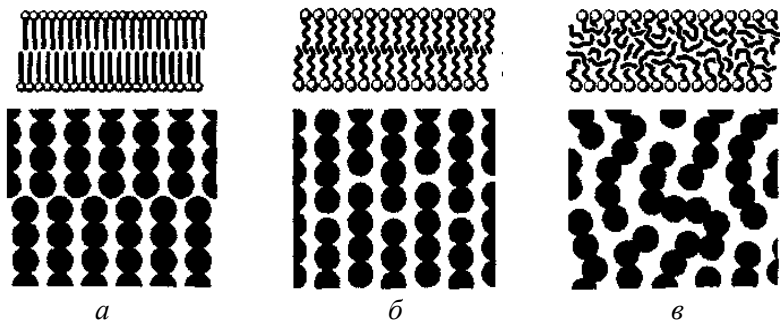


Рис. 7.12. Схематичне зображення трьох можливих фазових станів приграничних моносарів змащувальної рідини, що містить молекули:
a – квазітвердотільна упорядкована структура; *б* – частково аморфізована;
в – квазірідка [1]

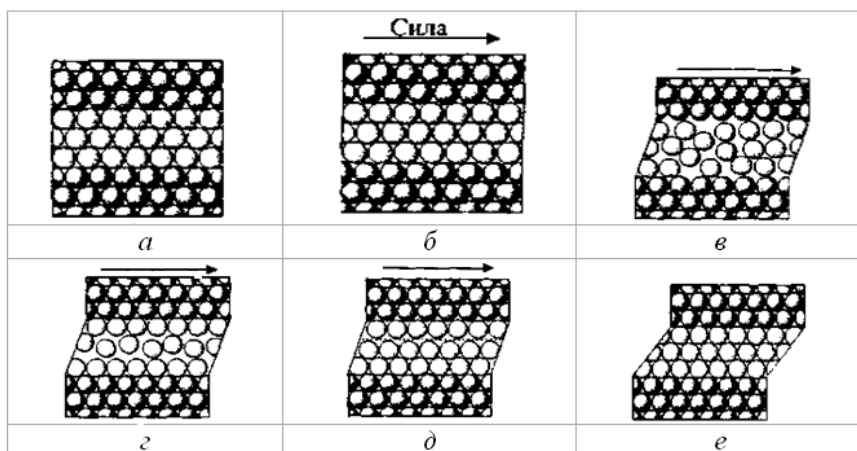


Рис. 7.13. Схема молекулярних перебудов, що відбуваються в тонких плівках низькомолекулярних рідин за різних режимів тертя [1]:
a – вихідне положення спокою; *б* – пружна деформація в стані прилипання; *в* – "плавлення" і аморфізація плівки; *г* – ковання в одному разупорядкованому моносарі; *д* – ковання між впорядкованими шарами; *е* – "замерзання" після припинення ковання

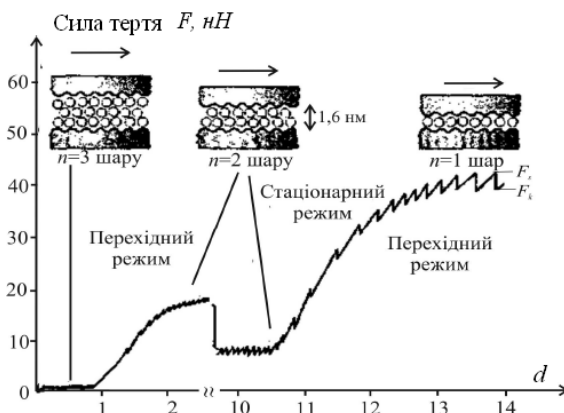


Рис. 7.14. Виміряні зміни сили тертя F/B октаметилциклотетрасилоксану (OMCTS) при зміні товщини плівки [1]: F_s – сила тертя в статисти; F_k – сила тертя в русі

Крім того, в залежності від навантаження і часу перебування в зазорі може формуватися плівка з одного або декількох моносарів. Це впливає на режим ковзання (рис.7.14 і 7.15).

7.6. Знос у нанощкалі

Програмне забезпечення сучасних нанотестерів дозволяє задавати різні закони зростання навантаження, швидкості латерального переміщення, моделювати зворотно-поступальний рух і циклувати величину нормального навантаження, що надає можливість досліджувати різні режими абразивного зносу і кінетику та механізми накопичення пошкоджень у приповерхневих шарах.

На рис.7.16 зображено зміну мікрорельєфу поверхні полімерної плівки після одноразового впливу нормальної сили $P_N = 10$ і 100 нН. Видно, що при малому навантаженні відбиток повністю відновлюється, а при $P_N = 100$ нН залишається пласкодонна ямка, форма якої сильно відрізняється від геометрії кінчика індентора. Повторюване нормальне навантаження призводить до накопичення пошкоджень і збільшення розмірів

відбитку після певної кількості циклів навантаження, що не залишають ніяких слідів на поверхні (рис. 7.17).

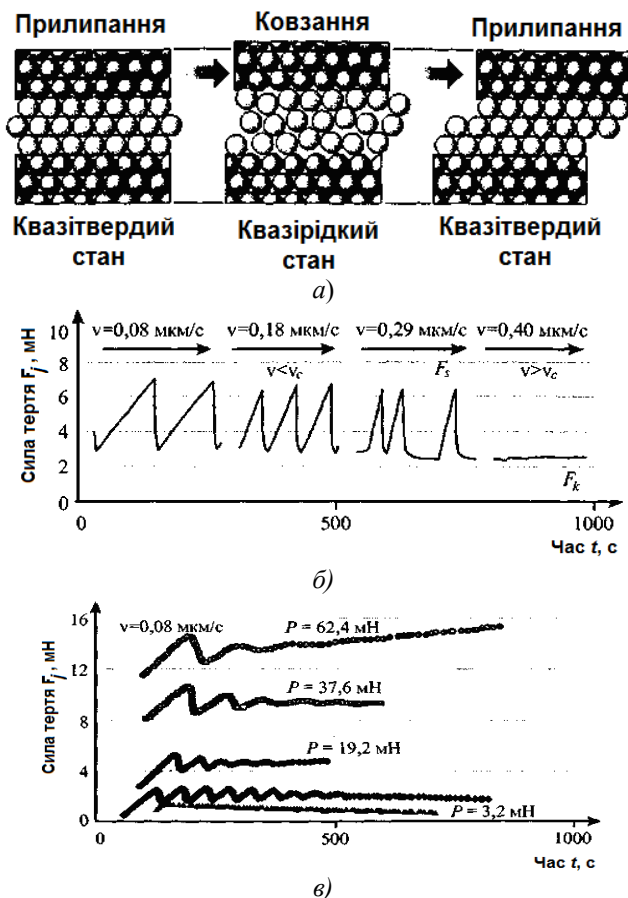


Рис. 7.15. Модель переривчастого (stick-slip) ковзання в тонкій плівці нормальної сили P і швидкості відносного руху V , заснована на уявленнях про "фазовий перехід" (а), а також результати вимірювань для гексадекану (б) і скьюлану (розгалужений вуглеводень) (в) [1]

При латеральному переміщенні зонда, притиснутого відомою нормальною силою до випробуваної поверхні, виявляється залежність коефіцієнта тертя і глибини пошкодженого шару від величини нормального навантаження і тиску (рис.7.19).

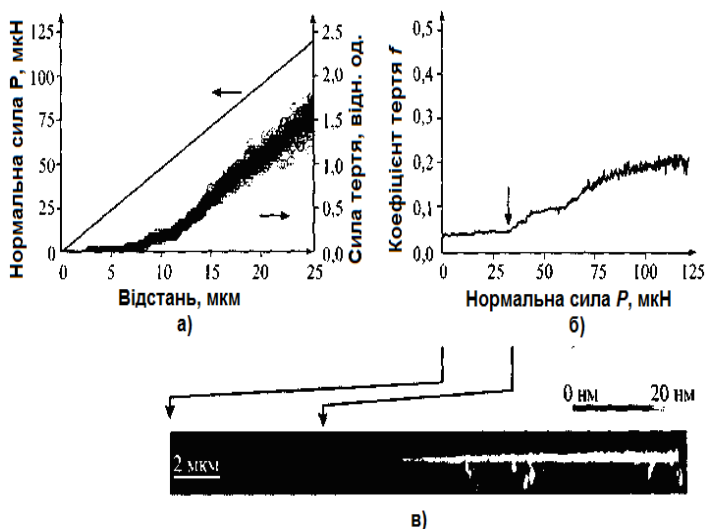


Рис.7.16. Результати випробування мікроскрабуванням поверхні (100) монокристалічного кремнію: a – залежність сили тертя від прикладеної нормальної сили P і пройденої відстані; $б$ – залежність коефіцієнта тертя f від P ; $в$ – атомно-силове зображення поверхні зразка вздовж лінії ковзання зонду [1]

7.7. Комп'ютерне моделювання тертя та зносу в атомарній шкалі

Макрознос можна аналізувати методами континуальної механіки і кінцевих елементів. Знос в атомарній шкалі моделюють методами молекулярної динаміки, задаючи міжмолекулярний потенціал і граничні умови (геометрія взаємодіючих тіл, швидкість ковзання тощо). Змінюючи умови комп'ютерного експерименту, можна отримати різноманітну корисну інформацію про характер ушкоджень, які виникають.

Типовим прикладом слугують результати, показані на рис. 7.17. Вони отримані в умовах циклічного навантаження, яке з часом лінійно зростає та рівномірного латерального руху алмазного зонду паралельно поверхні (100) монокристалічного кремнію зі швидкістю 0,5 мкм/с.

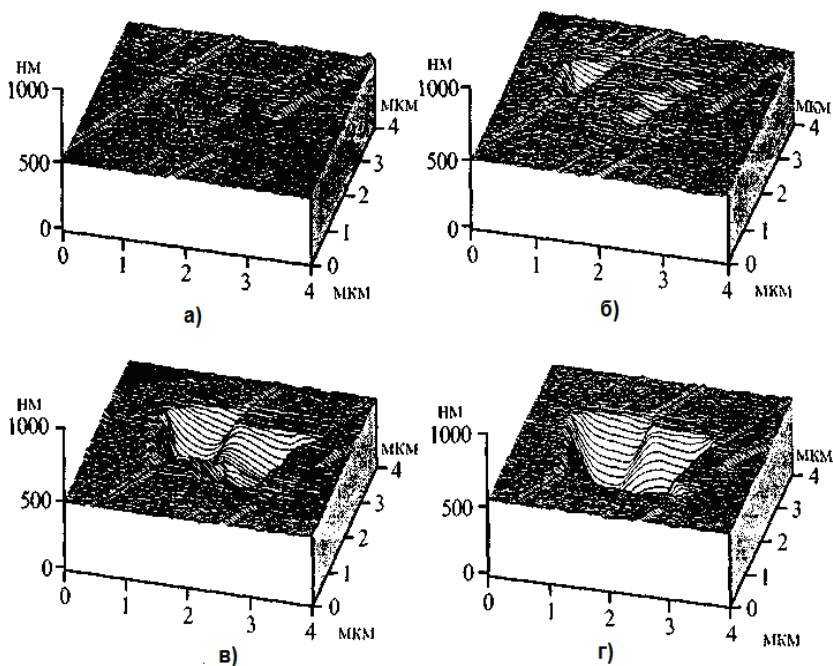


Рис.7.17. Результати випробування стійкості вуглецевого алмазоподібного покриття до дії циклічного локального навантаження $F_N = 20$ мкН: а-г – кількості циклів навантаження 5; 10; 15; 20 [1]

На початку руху коефіцієнт тертя становив $\sim 0,04$, що є типовим для кремнію. При навантаженні 35 мкН тертя різко зросло. На атомно-силовому зображенні цим умовам відповідає залишкова деформація поверхні. При подальшому збільшенні навантаження починають утворюватися тріщини і коефіцієнт тертя істотно зростає.

Варіювання швидкості латерального переміщення зонда дає можливість досліджувати швидкісні залежності трибологічних характеристик і механізмів пошкодження приповерхневих шарів (рис. 7.18). Атомно-силові мікроскопи та скретч-тестери на базі сучасних нано-індентометрів дозволяють дослідити характер ушкоджень, що накопичуються в приповерхневих шарах, в нанометровій шкалі, а в ряді випадків – і в атомарній.

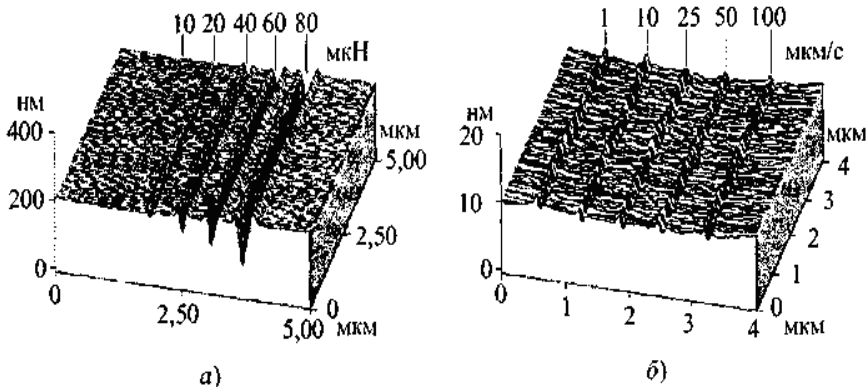


Рис.7.18. Результати випробування стійкості до зношування поверхні (111) монокристалічного кремнію методом нанодряпання: *а* – з різною нормальною силою після 10 циклів із швидкістю 2 мкм/с при кожному навантаженні; *б* – з різними швидкостями переміщення зонда по поверхні за один цикл при нормальній силі 80 мкН [1]

На рис.7.19 наведено результат чисельного моделювання дефектної структури у монокристалі алюмінію, що виникає при дряпанні його поверхні індентором з монокристалічного нікелю.

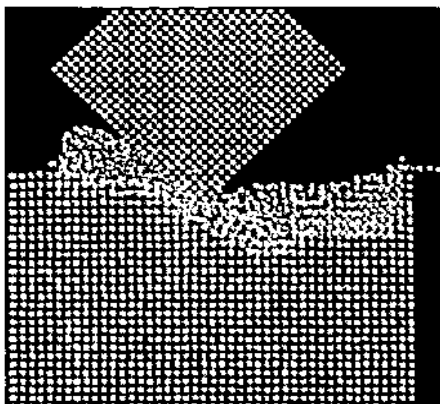


Рис. 7.19. Результат моделювання тертя і зносу поверхні абсолютно твердим контртілом методом молекулярної динаміки [11]

На рис.7.20 наведено залежності коефіцієнту тертя і глибини зносу від прикладеного нормального навантаження для трьох матеріалів: Si(111), оксиду SiO₂ та природного алмазу.

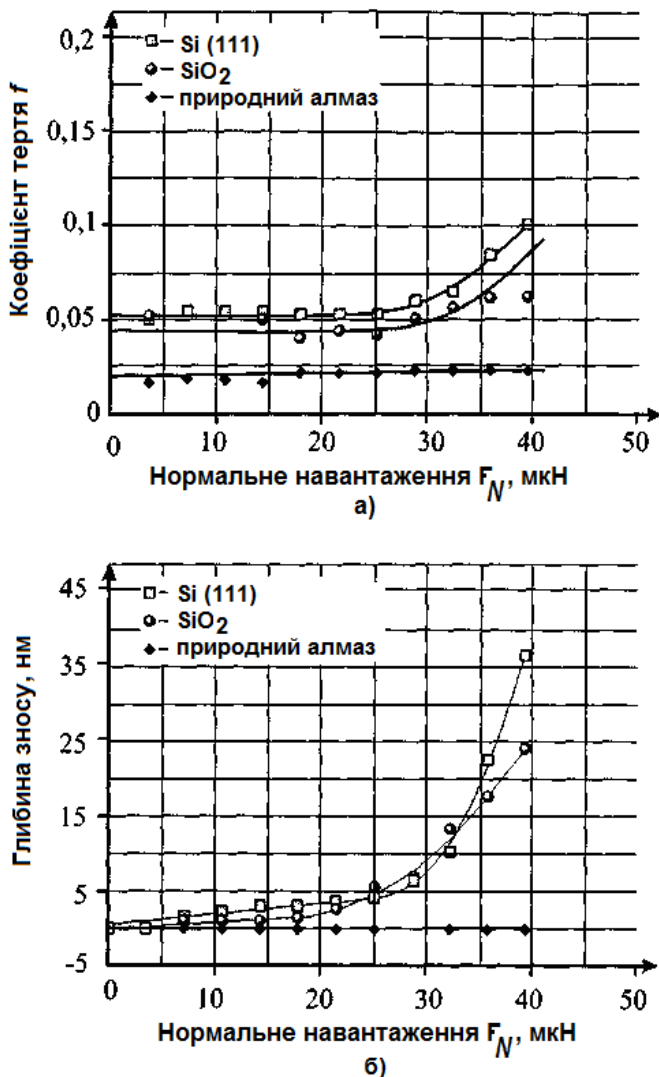


Рис. 7.20. Коефіцієнт тертя (а) і глибина зносу (б) як функція прикладеного нормального навантаження трьох матеріалів [1]

8. ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА МІКРО-НАНОПРИЛАДІВ І МАШИН

На початковому етапі розробки мікро-наноприладів і машин використовували добре освоєні в мікроелектроніці технології: літографію, осадження плівок, сухе та мокре травлення. В останні роки до них додалося з'єднання двох добре очищених плоских поверхонь (substrat binding) кремнієвих, кремній-германієвих, скляних та інших пластин у біморфну або багат шарову конструкцію шляхом використання ван-дер-ваальсових сил і дифузійного зварювання при підвищених температурах. Однак, з ускладненням продуктів, нарощуванням їх функціональності і ступеня інтегрованості, на додаток до традиційних виникли і стали розвиватися спеціальні технології. Зокрема, були запропоновані об'ємні технології, що використовують комбіновані ізотропні/анізотропні сухе травлення і металізацію. Сухе травлення, як правило, ґрунтується на взаємодії плазми інертного газу з оброблюваною поверхнею. Воно дозволяє прорізати більш вертикальні і більш глибокі пази (з відношенням глибини до ширини до 30), ніж мокре травлення. Запропоновано і апробовано сухе селективне хімічне травлення і в паровій фазі реагентів-травників. Ці технології дають можливість не тільки витравлювати пази складної конфігурації в підкладці у відкритих вікнах (як у планарної технології BIC), але й виконувати канали, порожнини під уже сформованими елементами, частково або повністю звільняючи їх від зв'язку з підкладкою і роблячи рухомими. Таким чином виготовляють гребінчасті електростатичні актуатори, ємнісні датчики, двигуни, дзеркала, клапани, кантилевери, струни тощо.

Оптимально підбираючи селективні травники, можна не тільки ізотропно витравлювати матеріал, що підлягає видаленню, а й використовувати анізотропію властивостей цього матеріалу (якщо вона існує). Спеціально підібрані травники можуть забезпечувати високе відношення швидкостей травлення у різних кристалографічних напрямках, що буває дуже корисно в низці

ситуацій (наприклад, при видаленні матеріалу з-під сформованих на підкладці елементів).



Рис. 8.1. Набір наномеханічних резонаторів-струн GaAs

Так, відношення швидкості травлення монокристалічного кремнію у водному розчині КОН для площин (100) і (111) відрізняється в ~ 400 разів. На рис. 8.1. показана "наноскрипка" – набір струнних резонаторів, які можуть бути використані як біосенсори, а на рис. 8.2. – мікродвигун, виготовлений цими методами.

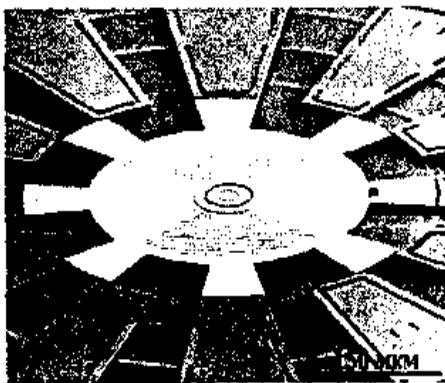


Рис. 8.2. Зображення електростатичного мікродвигуна, виконаного з полікристалічного кремнію за технологією видаленого шару

Прийомами, досить схожими на ті, які застосовуються в планарних напівпровідникових технологіях, можна сформувати на поверхні кремнієвої або іншої підкладки і закриті порожнини, що

взаємодіють одна з одною та з навколишнім середовищем. Потім вони можуть використовуватися як елементи сенсорів та актуаторів. Оскільки ці технології досить близькі і оперують одними й тими ж матеріалами (моно- і полікристалічний кремній, оксид кремнію, нітрид і карбід кремнію, метали, полімери і т.д.), дуже легко виготовити в рамках одного технологічного процесу і мікро-наномеханічний пристрій, і електроніку, яка його обслуговує на одному чипі. Це є магістральним шляхом створення інтегрованих мікро-наноелектромеханічних систем.

Існує кілька різновидів "мікромашин" обробки, що дозволяє отримувати вироби та елементи з латеральними розмірами < 200 нм при високому відношенні висота/ширина (> 100). Вони засновані на методах рентгенівської літографії (LIGA) і глибокого іонного травлення (HEXSIL і HARPSS). Приклади виробів, отриманих цими методами, показані на рис. 8.3-8.5.

Ще менших розмірів окремих елементів вдається отримати при використанні електронно-променевої нанолітографії і наноімпринтингу, молекулярно-променевої епітаксії, деформаційно-індукованої самозбірки (квантові дроти, кільця, крапки). Як приклад можливостей наноімпринтингу на рис. 8.6 показано майстер-штамп і отриманий з його допомогою відбиток.



Рис. 8.3. Деталі мікроредуктора, отримані за допомогою технології LIGA [1]

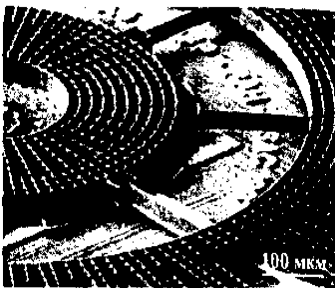


Рис. 8.4. Зображення ангулярного актуатора, отриманого за технологією HEXSIL, у растровому електронному мікроскопі

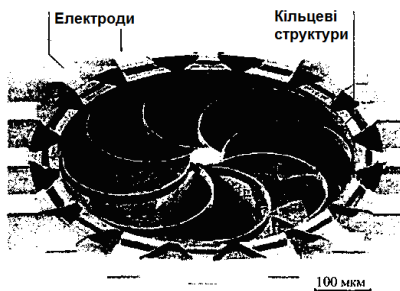
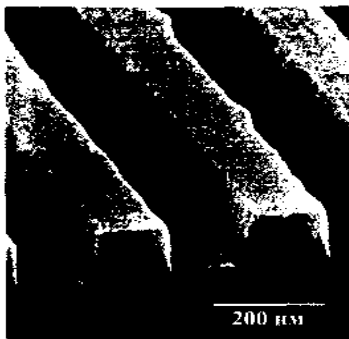


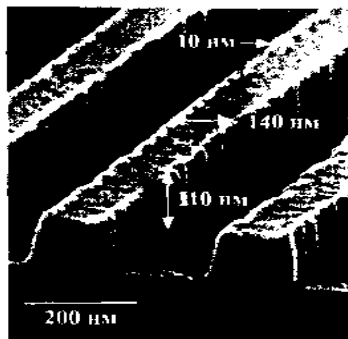
Рис. 8.5. Рухомі частини мікрогріпоскопа, сформовані за допомогою HARPSS-технології

Мікротехнології обробки полімерних матеріалів можуть бути зведені до трьох типів процесів: полімеризації мономеру на поверхні шаблону (рис. 8.7, *а*); гарячому пресуванню майстер-штампом (рис. 8.7, *б*) і литтю під тиском у форму (рис. 8.7, *в*).

Метод полімеризації відрізняється простотою, високою якістю репліки, але має низьку продуктивність (для високоякісної полімеризації потрібно кілька годин).



а



б

Рис. 8.6. Зображення кварцового штампу (*а*), виконаного за технологією електронно-променевої нанолітографії, та отриманого з його допомогою методом наноімпринтинга (LADI) відбитка на кремнієвій підкладці (*б*) [1]

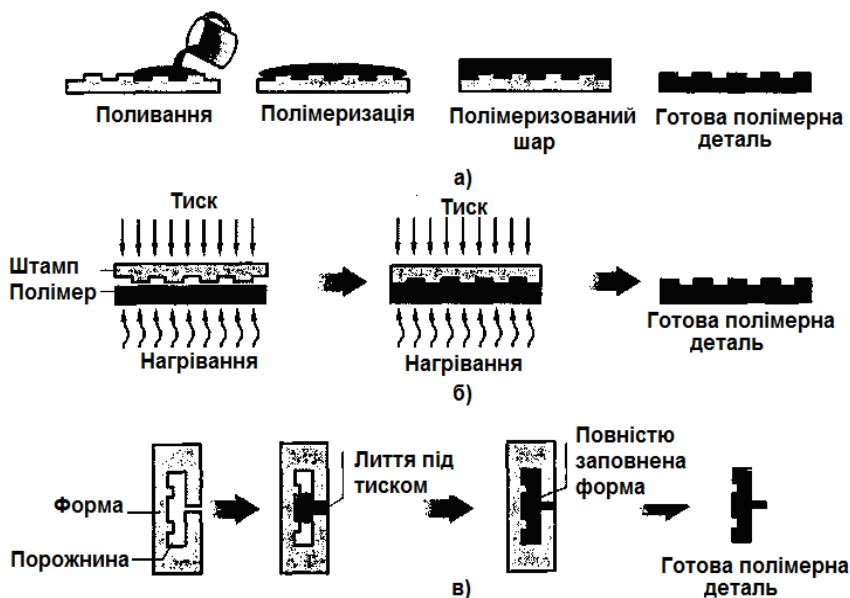


Рис. 8.7. Технології обробки полімерів [1]: *а* – полімеризація на поверхні шаблону; *б* – гаряче пресування (імпринтинг) майстер-штапом; *в* – лиття під тиском у форму

Методи пресування набагато більш продуктивні, а лиття під тиском – найпродуктивніший спосіб, придатний для низки полімерів.

В принципі всі вони мало відрізняються від своїх аналогів у виробництві макровиробів, але вимагають шаблонів, матриць, штампів з відповідними розмірами елементів, які необхідно попередньо створити тими чи іншими методами нанотехнології. Крім того, потрібно чітко розуміння реологічних властивостей і мікромеханізмів деформування полімерів в наношкالی в режимах активного деформування, повзучості, в'язко-пружного відновлення після розвантаження.

Очевидно, що наближення геометричних особливостей деталі до розмірів субструктурних одиниць пластику (в діапазоні від 1 нм до 1 мкм) призведе до суттєвих змін механічних властивостей.

9. СЕНСОРИ

Сучасна мікроелектроніка та персональні комп'ютери змінили виробничу сферу і в значній мірі побут людини. Але вони оперують електричними величинами в цифровій формі, а в навколишньому світі панують неелектричні сигнали і фактори в аналоговій формі (температура, тиск, освітленість, положення та швидкість об'єкту тощо).

Для створення інтерфейсу між навколишнім середовищем і електронною технікою необхідна система засобів, які мають датчики (сенсори), що сприймають інформацію про стан тіл і фізичних полів, необхідну для вирішення актуальних задач. Більш гнучкі та інтелектуальні виробничі, транспортні чи побутові системи зможуть обраховувати більшу кількість необхідних параметрів.

Сенсори називають первинні перетворювачі сигналу (енергії) однієї фізичної природи в сигнал іншої природи. Для класифікації сенсорів запропоновано багато різних підходів і схем. Зокрема, класифікацію за принципом дії можна представити у вигляді тривимірної матриці (діаграми Мідлхока-Нурлага), що має 343 осередки. На кожній з осей відкладено сім видів сигналів: механічний, електричний, магнітний, оптичний, тепловий, радіаційний та хімічний. Перша з осей відповідає природі вхідного сигналу (джерела енергії), друга – вихідного, а третя – типу модулюючого впливу.

Більшість сенсорів можна зобразити у вигляді двовимірної матриці, яка містить $7 \times 7 = 49$ елементів. Перша координата – це сім типів вхідного впливу, друга координата – це результат трансформації в один з семи типів вихідного сигналу. Найбільшого поширення набули сенсори з електричним вихідним сигналом.

До сенсорів відносять:

- теплові (термоелектричні, терморезистивні, піроелектричні, теплошумові);
- оптичні (фотовольтаїчні, фоторезистивні, болометричні);
- хімічні (потенціометричні, резистивні, амперметричні, гравіметричні, калориметричні);

- механічні (п'єзоелектричні, тактильні, п'єзорезистивні, ємнісні, індуктивні),
- електричні (потенціометричні, зарядові);
- магнітні (гальваноманітні, магніторезистивні, термомагнітні).

Формально розіб'ємо їх у відповідності до основної конструктивної ознаки – на мембранні, що деформуються і не деформуються, струнні і консольно-балкові. Пристрої, що деформуються, як правило, можуть працювати і в оберненому режимі, тобто перетворювати електричний сигнал у механічний рух. У такому випадку вони є актуаторами або двигунами. До сенсорів пред'являють різноманітні і, часто, взаємовиключні вимоги, які задовольнити в одному пристрої неможливо.

Перелік запропонованих вимог наступний:

- висока чутливість;
- великий динамічний діапазон вхідної величини;
- простий вид функціональної залежності між вхідним і вихідним сигналами (бажано – лінійний);
- відсутність гістерезису (відмінності у вихідному відгуку при рості та падінні вхідного сигналу однієї і тієї ж величини);
- відсутність дрейфів і старіння;
- малі габаритні розміри і маса;
- висока швидкодія;
- висока надійність і великий термін служби;
- простота виготовлення;
- низька вартість.

9.1. Мембранні сенсори

Сенсори, показані на рис. 9.1, виконані за технологією, що містить хімічне травлення, окислювання поверхні, напилення металевих контактів і дифузійне з'єднання частин в одне ціле. Верхній з них (рис. 9.1, *а*) є п'єзорезистивним датчиком тиску. Принцип його дії заснований на зміні опору кремнієвої діафрагми в результаті деформації. Для збільшення провідності і п'єзорезистивного ефекту використовують легований кремній.

Датчики такого типу можуть мати розміри в кілька десятків мікрометрів і вимірювати тиск в діапазоні $0,1 \dots 10^8$ Па.

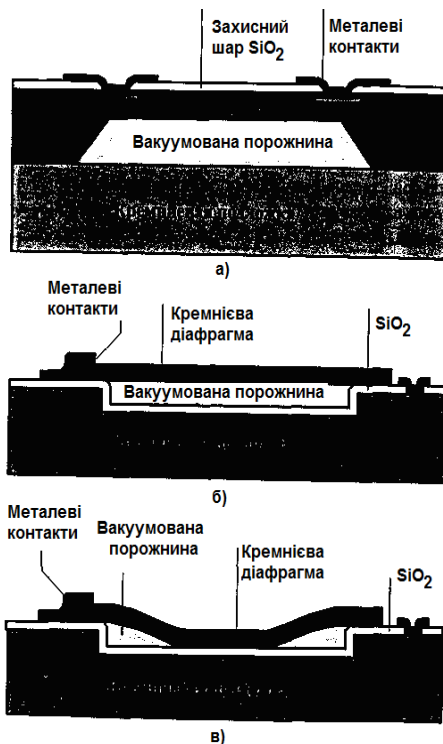


Рис.9.1. Типи діафрагментних сенсорів: *а* – п'єзорезистивний; *б* – ємнісний для вимірювання тиску; *в* – ємнісний для реєстрації дотику

Недоліками таких датчиків є висока чутливість до температури і неперервне споживання енергії. У значній мірі цих недоліків позбавлений ємнісний датчик тиску, схематично зображений на рис. 9.1, б. В такому датчику замість опору діафрагми вимірюють ємність між нею і підкладкою, яка залежить від прогину пружного елемента. Деяка модифікація цієї конструкції – це зіткнення центру діафрагми з підкладкою

(рис. 9.1, в) та перетворення її у сенсор, що реєструє дотик і зміну тієї ж ємності.

Більш жорстка конструкція робить прилад більш стійким до механічних пошкоджень. На рис. 9.2 наведено фрагмент матриці з ємнісних сенсорів, який слугує для визначення миттєвого локального значення тиску в потоці рідини чи газу з просторовою роздільною здатністю 20 мкм. Схожий принцип реалізовано в роботі тактильних сенсорів для реєстрації і подальшої ідентифікації відбитків пальців. Оскільки наявність папілярного візерунка створює індивідуальний рельєф на поверхні пучок пальців, він фіксується за допомогою вимірювання ємності, величина якої залежить від відстані між ділянкою шкіри і сигнальним електродом.

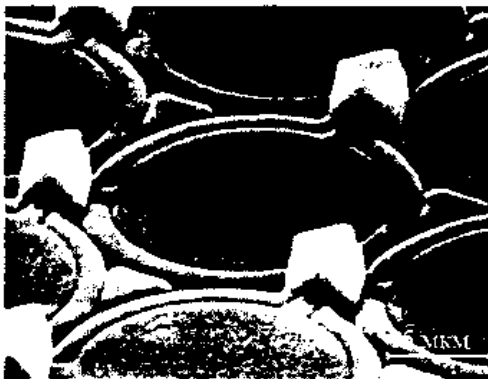


Рис. 9.2. Зображення фрагменту матриці ємнісних датчиків, призначеної для визначення просторового розподілу тиску в потоці газу або рідини [1]

Найбільший сегмент ринку мікромеханічних приладів утворюють сенсори тиску.

9.2. Тактильні сенсори

Тактильні сенсори, що відчувають дотик до своєї поверхні, можна розділити на два класи. Перші реагують на сам факт

торкання і виробляють сигнал у двійковому коді "так – ні". Вони використовуються в різних клавіатурах, лічильниках об'єктів, системах управління технологічними процесами, побутовій техніці. Більш складні сенсори другого класу дозволяють отримати додаткову інформацію про силу, що діє на площу, місце її застосування в одно- або двовимірному просторі, геометричні та фізичні характеристики об'єкту. Для отримання зворотного зв'язку між об'єктом маніпуляції та ефекторами, необхідно знати і враховувати силу торкання в різних маніпуляторах, робототехніці. Корисною є можливість визначення координати сліду торкання при створенні тактильних екранів. Вони більш зручні, ніж звичайні монітори, для взаємодії людини з комп'ютером і не потребують окремого виносного пристрої (мишки).

Найскладніші сенсори дозволяють визначати ряд характеристик тіла, яке здійснило дотик. Зокрема, великого поширення набули пристрої для зчитування малюнка папілярних ліній і візерунків з подушечок пальців (з метою ідентифікації особистості). Роль найпростішого сенсора може виконувати контактна площа або електрод, вкритий тонким шаром ізоляції, тому що дотик до них змінює опір витоку або електричну ємність ланцюга. Так само просто влаштовані сенсори мембранного типу (рис. 9.3), які замикають електричний ланцюг між мембраною і підставкою при досягненні заданої сили та знімають потенціал з тієї чи іншої частини ділянки напруги.

У цих конструкціях реалізовано безперервне визначення провідності самої мембрани або електричної ємності при проміжних прогинах, що дозволяє вимірювати силу дотику. З допомогою різних нанотехнологічних методів виробляють мембранні сенсори мікронних і субмікронних розмірів. У результаті локального деформування гнучкого приповерхневого шару змінюється електричний опір або ємність відповідної комірки.

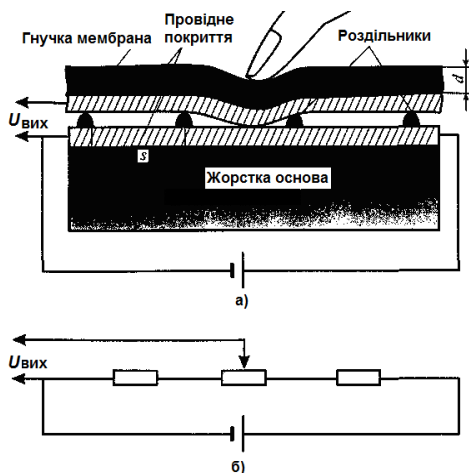


Рис. 9.3. Схема резистивного тактильного сенсора (а) і його еквівалентна електрична схема (б): d – товщина мембрани; S – крок між опорами; $U_{\text{вих}}$ – сигнал сенсора

Чутливість таких сенсорів легко варіюється зміною геометричних параметрів мембрани, оскільки прогин в центрі прямо пропорційно залежить від прикладеного тиску P і в степеневій залежності – від товщини мембрани d і відстані між "опорами" s :

$$f = k \frac{Ps^4}{Ed^3}, \quad (9.1)$$

де E – модуль Юнга матеріалу мембрани; k – коефіцієнт, що залежить від конструктивних особливостей осередку.

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

Найбільш складні і досконалі системи на базі матричних тактильних сенсорів були створені для реєстрації та розпізнавання відбитків пальців. Поперечний перетин сенсорної частини однієї з таких систем показано на рис. 9.4.

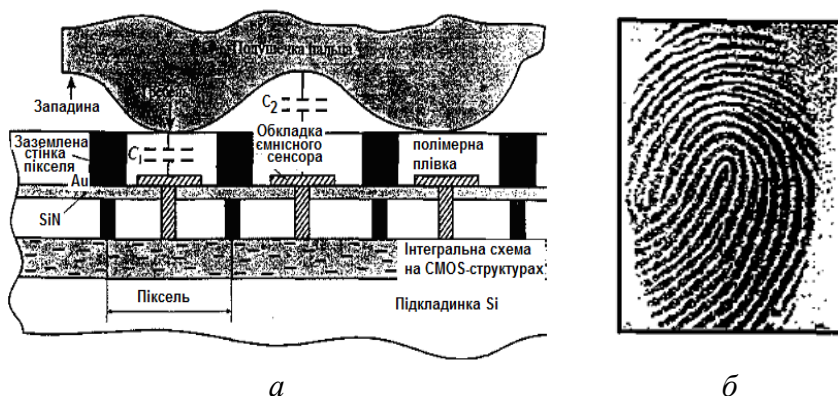


Рис. 9.4. Структура тактильного сенсора для реєстрації та ідентифікації відбитків пальців (а) і отримане з його допомогою зображення (б): C_1 і C_2 – електричні ємності між обкладками сенсорів і різними ділянками шкіри

Сенсорами також є мембранні ємнісні датчики, що формуються методами планарної технології на поверхні кремнієвого чипа з мікросхемою, яка здійснює первинну обробку сигналів. Під кожним пікселем розташовані 158 польових транзисторів. Вбудований контролер і програмована пам'ять забезпечують первинну обробку інформації, що надходить від сенсора. Подібні пристрої почали застосовуватися в міжнародних аеропортах для запобігання тероризму і, очевидно, матимуть загальне поширення при ідентифікації особи в майбутньому.

Сенсори для реєстрації прискорення, вібрації, ударів. У техніці часто доводиться визначати параметри механічної динаміки об'єкта: переміщення, швидкість, прискорення. Виконання цих задач покладено на інерційні сенсори, масове нанотехнологічне виробництво яких розпочали кілька років тому. Вони широко використовуються для приведення в дію подушок безпеки в автомобілях, в охоронних системах, гіроскопах тощо.

Принцип їх дії полягає в підвішуванні тіла відомої маси на плоских пружинах і вимірюванні зазору між поверхнею цього тіла і обкладкою, які разом утворюють ємнісний датчик. Рух з прискоренням викликає деформацію пружини і зміну ємності, яка реєструється відповідною електронною схемою. Визначення

прискорення дозволяє після одноразового інтегрування отримати зміну швидкості об'єкта, а після ще одного інтегрування – і зміну його положення в просторі. Дві конструкції таких сенсорів для вимірювання різних компонентів прискорення показані на рис. 9.5.

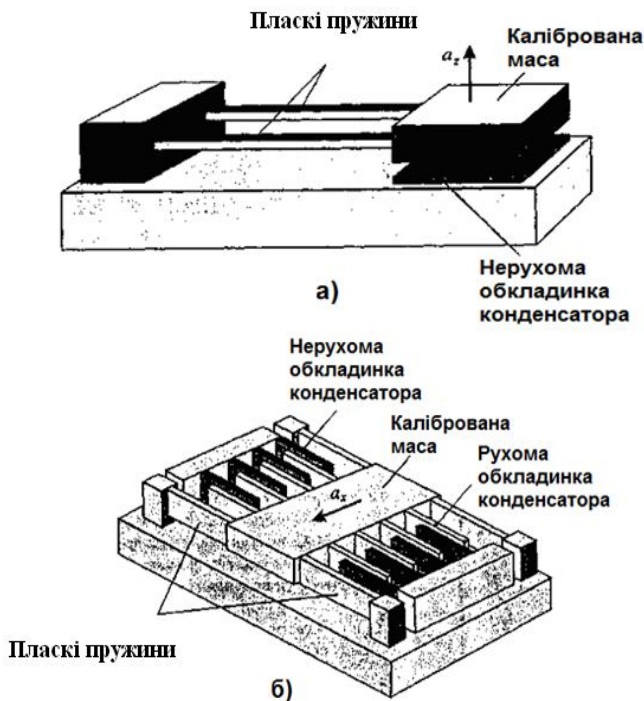


Рис. 9.5. Схеми інерційних сенсорів для вимірювання вертикальної (а) та горизонтальної (б) компонентів прискорення a_z і a_x відповідно

Усі компоненти цих сенсорів (у тому числі й електронні) можуть бути виконані методами НТ, що призводить до суттєвого зменшення габаритних розмірів, маси і вартості пристрою. Зазначимо, що перехід на ці принципи при конструюванні і масовому виробництві систем приведення в дію подушок безпеки для автомобілів забезпечив зниження їх вартості на порядок, а маси і об'єму – на три порядки величини (з кількох сотень кубічних сантиметрів до кількох кубічних міліметрів).

9.3. Безконтактні оптичні сенсори

Багато завдань вимагає безконтактного визначення розмірів і форми тіла, відстані до нього, швидкості переміщення тощо. Значна частина таких задач може бути розв'язана методами *технічного зору*, заснованими на використанні спеціальної оптики, світлочутливої матриці з високою роздільною здатністю і системи аналізу зображень, що містить комп'ютер і спеціалізовані пакети програм.

Оптичні системи для тривимірного захоплення і аналізу зображення можна розділити на такі типи:

- триангуляційні;
- інтерферометричні (голографічні), що визначають час затримки між спалахом освітлювача і приходом відбитого від об'єкта сигналу на сенсор;
- томографічні (об'ємні), що засновані на аналізі форми тіні від об'єкту.

Відповідно до цього розробляються і методи обробки та аналізу зображень, і програмне забезпечення. Інваріантним залишається центральний вузол всіх цих систем – світлочутлива матриця. Сучасні світлочутливі матриці містять кілька мільйонів пікселів, розміри яких (в площині зображення) вимірюються одиницями мікрон. Для обробки і посилення сигналу з кожного фотоприймача необхідна первинна електроніка, що складається не менше ніж з декількох десятків елементів.

9.4. Консольно-балкові сенсори

Конструктивний елемент у вигляді консольно-затисненої балочки (типові розміри: довжина – кілька мікрометрів, ширина – сотні нанометрів, товщина – десятки нанометрів) широко використовується в атомно-силових мікроскопах для вимірювання малих сил. Досвід, накопичений при створенні та експлуатації зондової мікроскопії, дозволив розробити велику кількість сенсорів, що реагують на різноманітні фізичні та хімічні дії (рис.9.6-9.8).



Рис. 9.6. Набір резонаторів з монокристалічного Si, який має функції аналізатору для проведення біохімічного аналізу з кількох діючих речовин [1]

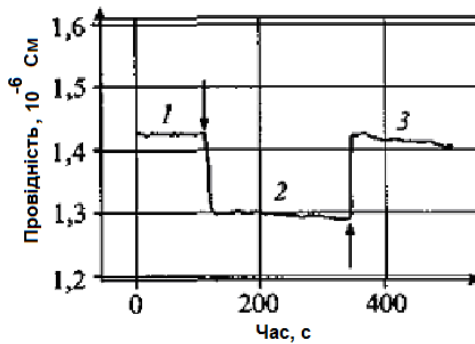


Рис. 9.7. Провідність кремнієвого нанопровідника, модифікованого біотином, в розчині молекул стрептовідина (області 1 і 3). Введення антибіотинових моноклональних антитіл призводить до різкої зміни провідності (область 2) [1]

Один з перших газових сенсорів, створений на основі кантилеверу, був призначений для реєстрації пари ртуті. Покрита з одного боку золотом, кремнієва мікробалочка вигиналася і змінювала власну частоту в присутності пари ртуті ($\sim 30 \text{ мкг/м}^3$)

внаслідок адсорбції атомів ртуті. Незважаючи на високу хімічну інертність, золото вступає в активну взаємодію з

меркаптанами (тіолами), що містять одну або більше сульфогідрильних груп (-SH), і утворює з ними міцні ковалентні зв'язки. Тому крім ртуті такі сенсори можуть детектувати наявність молекул меркаптоетанолу, водню та інших речовин в газі. Проте селективність, що забезпечується неорганічними покриттями (крім золота використовують і інші метали), дуже невисока, а спектр речовин, які можуть виявляти такі сенсори, замалий. Тому частіше кантилевери функціоналізують органічними молекулами. Для визначення вологості повітря кантилевер покривають шаром желатину, який добре адсорбує молекули води. Покриття поліметилметакрилатом (ПММА) забезпечує чутливість до спиртів.

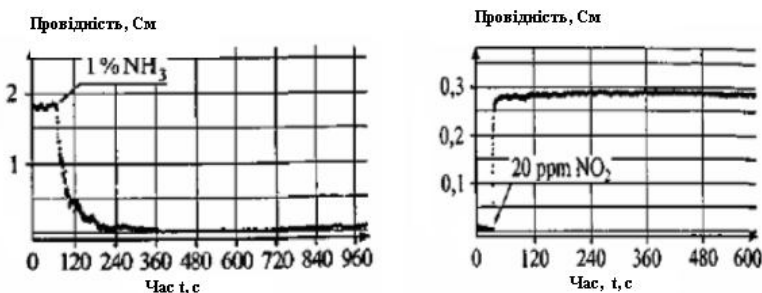


Рис. 9.8. Відгуки сенсора у вигляді одностінної карбонової нанотрубки на появу молекул у газовій суміші NO₂ (а) і NH₃ (б) (зміна провідності після контакту з газом) [1]

Наступний логічний крок у розвитку консольно-балкових сенсорів – створення збірок, що складаються з набору кантилеверів з різними покриттями (крім ПММА використовують полістирол, поліуретан, сополімери). Вони дозволяють аналізувати газові суміші, визначати в них наявність летких органічних компонентів та вологості, що наближає до створення універсальних газових аналізаторів. Покриття кантилеверу з двох сторін різними матеріалами забезпечує високу чутливість до зміни теплової енергії ~ 1 пДж і менше, а для температури $\sim 10^{-5}$ К. Спеціально підготовлені збірки можуть виявляти іони важких металів в рідинах (наприклад, у питній воді, стічних водах тощо) починаючи з концентрацій 10^{-11} (для ртуті), визначати рН тощо.

Функціоналізація кантилевера біологічно активними молекулами трансформує його в високочутливий селективний сенсор, який може використовуватися у біомедичних дослідженнях, діагностиці, аналізі ДНК. Так, створені покриття для диференціації ліпопротеїнів і їх окислених форм імуноглобулінів, альбумінів та ін. Диференціальні методи реєстрації механічного відгуку (один кантилевер функціоналізований, а інший – для компенсації температурних дрейфів, вібрацій тощо – залишається "порожнім") дозволяють детектувати поодинокі відхилення в парах основ ДНК. Інший метод розпізнавання біомолекул полягає у механічній спектроскопії поодиноких молекул, "пришитих" одним кінцем до підкладки та селективно захоплених кінчиком функціоналізованого зонда, шляхом прикладання осцилюючої або монотонно зростаючої сили. Особливості механічної поведінки молекули дають можливість аналізу її складу і структури.

Умовно до сенсорів консольної конструкції можна віднести різні потенціометричні та амперометричні зонди, які занурюються в середовище та реєструють потенціали і струми, що виникають. Як правило, їх також функціоналізують органічними речовинами і збирають в мікрозбірки, що складаються з декількох (до декількох десятків) окремих зондів. Голку тунельного мікроскопу, який сканує об'єкт, можна вважати консоллю, кінчик якої зондує речовину.

Для аналізу рідких та газоподібних середовищ пристрій-сканер може бути спрощено, оскільки аналізована субстанція може прокачуватися через нерухомий зонд. Фактично буде здійснюватися тунельна спектроскопія захоплених молекул, що дозволяє їх ідентифікувати. Щоб налаштувати та відкалібрувати такий пристрій, необхідно лише з високою точністю наблизити зонд до протилежного електрода. З цією метою в сенсорній техніці користуються електростатичним приводом (див. нижче). Такий прилад є елементом багатофункціонального аналізатора і може бути реалізований за допомогою вищезазначених технологій.

10. АКТУАТОРИ, МАНІПУЛЯТОРИ, ДВИГУНИ

Актуатори та двигуни – це машини, які перетворюють різні види енергії в механічну роботу (переміщення). Найбільш розповсюдженими є електромеханічні перетворювачі у конструкціях скануючої зондової мікроскопії, прецизійних столах – позиціонерах, активних віброзахисних пристроях.

Біомолекули легко можуть бути пошкоджені при контактному механічному захопленні. Тому частіше ними оперують за допомогою безконтактних засобів, зокрема, так званим оптичним пінцетом. Сфокусований в точку промінь лазера притягує молекули в розчині завдяки різниці діелектричних властивостей води і окремих молекулярних груп. Тому можливо захоплювати поодинокі макромолекули і переміщати їх у потрібне місце, керуючи пучком світла.

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

Мікромеханічні актуатори і двигуни, з кінематичної точки зору, можна розділити на машини з поступальним (зворотно-поступальним) та обертальним (або обертально-осцилюючим) рухом. На рис. 10.1 зображені дві конструкції електростатичних актуаторів: перша забезпечує високу лінійність при невеликих переміщеннях, а друга – навпаки, дає великі переміщення при невисокій лінійності. Електростатичний актуатор з двома обертальними ступенями свободи зображено на рис. 10.2. Поява різниці потенціалів між електродами та рухомим диском 1 призводить до контрольованого повороту рухомої частини на торсійних підвісах 2 і зміни орієнтації диска 1 в просторі.

Актuatorи, подібні зображеним на рис. 10.2, широко використовуються для управління мікродзеркалами, зондами, підстроювальними ємностями, резонаторами тощо.

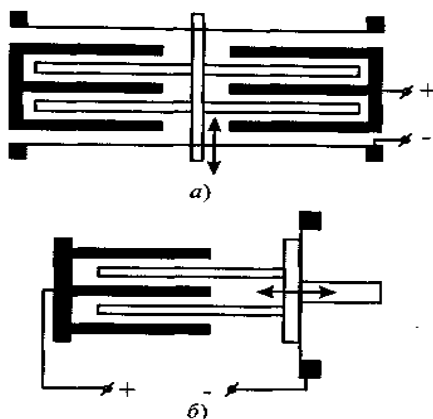


Рис.10.1. Принципові схеми електростатичних актуаторів з одним поступальним ступенем свободи

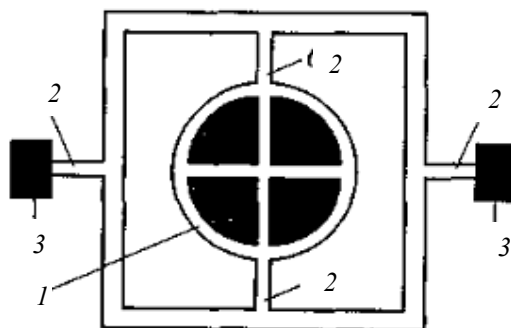


Рис.10.2. Принципова схема електростатичного актуатора з двома обертальними ступенями свободи: 1 – рухомий диск; 2 – торсіонні підвіси; 3 – нерухомі кріплення

Лінійний електростатичний двигун, що містить гребінчасті актуатори і забезпечує великі переміщення, зображений на рис.10.3. Реальний ангулярний актуатор, виконаний за технологією HEXSIL, показаний на рис. 10.4.

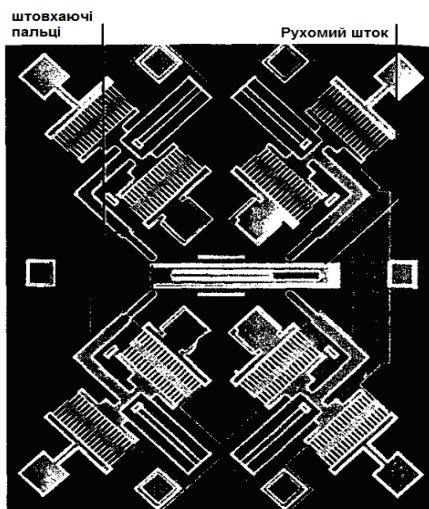


Рис. 10.3. Зображення лінійного електростатичного двигуна

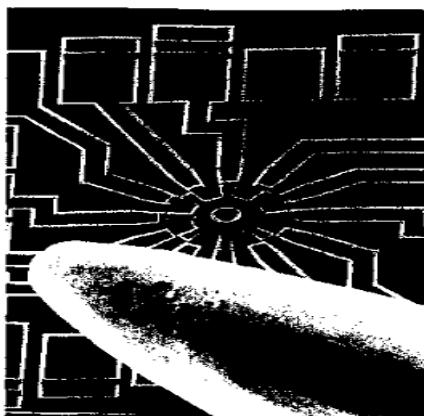


Рис. 10.4. Зображення крокового електростатичного мікродвигуна з полікристалічного кремнію в растровому мікроскопі. Для порівняння показаний кінчик швейної голки [1]

Елементи мікрогідравліки. Найважливішими компонентами будь-якого гідравлічного пристрою є насоси та клапани. Розглянемо деякі приклади використання таких пристроїв у

мікроаналітичних лабораторіях, які реалізовані на одному чипі. Традиційні засоби для прокачування рідин в гідравлічній системі – це насоси-машини з рухомими частинами (лопатеві, поршневі, роторні, діафрагмові та ін.). Вони стають все менш зручними і ефективними в міру зменшення їх розмірів. У мікронному і нанометровому діапазонах розмірів їх і зовсім неможливо виготовити. Тому для нагнітання або всмоктування рідин в мікро- і наноканали використовують електричні насоси-апарати, тобто пристрої без рухомих частин. За принципом дії їх можна розділити на три типи: електроосмотичні, електрогідродинамічні та магнітогідродинамічні. У всіх трьох електромагнітні сили діють безпосередньо на іони і диполі, які містяться в рідині або наводяться електричним полем та приводяться у рух. Завдяки в'язкості вони захоплюють і переміщують в потрібному напрямку молекули всієї рідини.

Найбільшого поширення набули електроосмотичні насоси та мікроклапани, принцип дії яких ілюструє рис. 10.5 та рис. 10.6.

Взаємодія рідин з капіляром призводить до утворення подвійного електричного шару на межі стінка – рідина. Величина зарядів залежить від природи взаємодіючої пари. Напруга, прикладена до каналу, діє на заряди в рідині і викликає її рух.

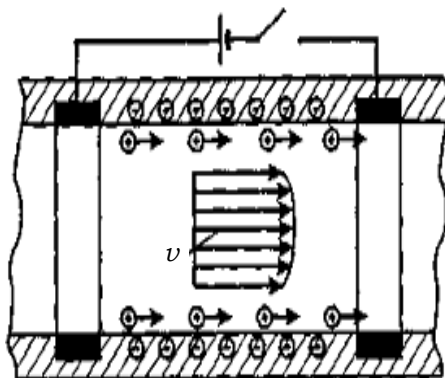


Рис.10.5. Схематичне зображення принципу дії осмотичного насоса [1]:

v – профіль швидкості потоку в мікроканалі



Рис. 10.6. Схема роботи мікроклапана, створеного за кремнієвою технологією: *а* – клапан закрито; *б* – клапан відкрито; *v* – швидкість потоку рідини

Інтегровані системи. Логіка розвитку мікроелектроніки та сенсорно-ефекторної техніки призвела до об'єднання функціонально відмінних пристроїв в одному блоці. Розвинені методи планарної та інших видів нанотехнологій дозволяють у рамках одного виробництва, технологічної концепції і навіть набору відомих операцій створювати інтегровані на одному чипі системи.

Велика частина з них являє собою мікроелектромеханічні системи (МЕМС), що мають у своєму складі рухливі механічні частини та електронні компоненти. Разом з нанометровою електронікою відбулося зменшення і механічних компонентів, які теж набувають нанометрових розмірів. Такі системи називають *наноелектромеханічними* (НЕМС). Чіткої межі між МЕМС і НЕМС зараз не існує (як, втім, і між мікро- і наноелектронікою). Ряд елементів МЕМС має субмікронні розміри, а НЕМС – мікронні. Тому надалі між ними не проводиться принципової границі.

МЕМС спочатку використовували переважно традиційні технології виготовлення механічних частин. В даний час вони виготовляються на одній скляній або кремнієвій підкладці водночас з електронікою за допомогою споріднених мікротехнологій. МЕМС/НЕМС починають поширюватися і грати ключову роль в системах телекомунікацій, інформаційних технологій, автоматизованому виробництві, наземних та

аерокосмічних транспортних засобах, в охороні здоров'я та моніторингу навколишнього середовища, виробах оборонного призначення тощо. Їх функціональність безупинно наростає, а розміри, маса і вартість зменшуються.

Інерційні прилади. У технології МЕМС освоєні два типи інерційних пристроїв: гіроскопи і датчики прискорення. Датчики прискорення масово застосовуються в системах безпеки сучасних автомобілів, системах управління активними віброзахисними підвісами, біомедичних засобах моніторингу рухової активності людини, ряді товарів масового попиту. Зазвичай, вони мають у своєму складі тіло відомої маси, встановлене на каліброваних пружинах, і ємнісний датчик зсуву. Датчики прискорення інерційного типу легко виготовляються описаними вище методами мікротехнологій й інтегруються з електронікою. Їх розміри не перевищують декількох сотень мікрометрів в довжину і ширину і одиниць мікрометрів в товщину. Найбільш масове застосування вони знайшли в системах активації подушок безпеки, що встановлюються на сучасних автомобілях. Разом зі зменшенням габаритних розмірів датчиків прискорення падала і їх ціна.

Мікрогіроскопи являють собою більш складні пристрої, що слугують для реєстрації поворотів об'єкта навколо однієї, двох чи трьох просторових осей. Вони широко застосовуються в авіації, космонавтиці, кораблебудуванні, військової ракетної техніки для визначення курсу, стабілізації, управління рухом, наведення на ціль і т.п. У гіроскопах з одним ступенем свободи зазвичай використовують електростатичні актуатори, які змушують коливатися рухливий елемент на резонансній частоті (рис. 10.7).

Сенсори реагують на перекачування енергії між двома модами коливальності під дією прискорення, якщо об'єкт починає повертатися навколо осі Z . Сенсор, схематично зображений на рис. 10.7, займає площу $1 \times 1 \text{ мм}^2$ і має товщину $\sim 2 \text{ мкм}$, а весь чіп з обслуговуючої електронікою і гіроскопом має розмір $4 \times 4 \text{ мм}$.

Мікрогіроскоп з двома ступенями свободи містить диск, що здійснює резонансні крутильні коливання навколо осі Z (рис. 10.8). Поворот основи гіроскопа навколо осі X викликає обертання диска навколо осі Y під дією сили Коріоліса, а поворот навколо осі Y –

обертання навколо осі X . Сенсори фіксують найменші повороти і генерують корисні сигнали. За необхідністю на одному чипі комбінують гіроскопи для реєстрації поворотів навколо всіх трьох осей і три акселерометри. Такий прилад реєструє зміни положення об'єкту у всіх шести ступенях свободи.



Рис. 10.7. Схема сенсора одноосного вібраційного гіроскопа [1]

Оптомеханічні MEMC. Традиційні оптомеханічні пристрої відрізняються великими габаритними розмірами, високою вартістю, великим споживанням енергії і низькою надійністю. Практично всі ці недоліки можна усунути, замінивши їх на MEMC і застосувавши описані вище прийоми їх виготовлення. Такі системи набули широкого застосування в оптоволоконній телекомунікаційній техніці, великопанельних дисплеях та інших пристроях.

Необхідність трансляції інформаційних потоків великого обсягу з високою швидкістю стимулювали розвиток оптоволоконної техніки. У оптоволоконних опорних мережах існує потреба в різних перемиканнях сигналів, аналогічно тому, як це відбувається в телевізійних приймачах. Донедавна операції перемикання в оптоелектроніці здійснювали шляхом перетворення оптичного сигналу в електричний, потім проводили електричні перекомутації, знову перетворювали електричний сигнал у

світловий і передавали далі. Таке рішення не вирізняється ні економічністю, ні зручністю. МЕМС-технології пропонують

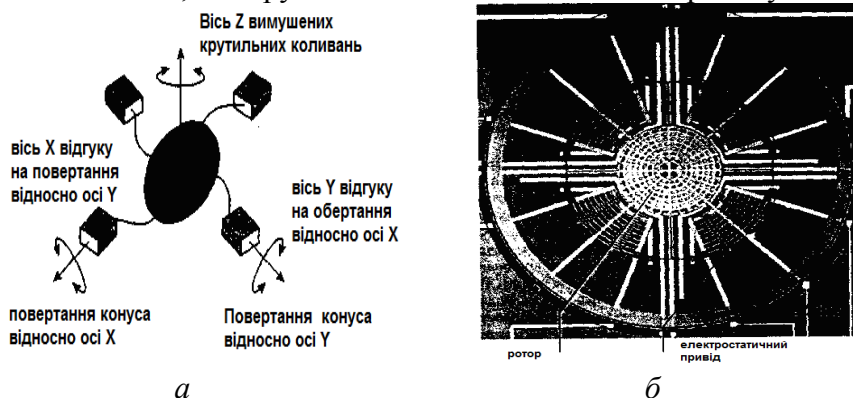


Рис.10.8. Схема роботи двоосного гіроскопа (а) та його рухома частина з полікристалічного кремнію (б) [1]

більш прості пристрої маршрутизаторів, які практично не споживають енергію в статичному режимі і не створюють часових затримок в каналах зв'язку (рис.10.9). Мікродзеркала таких перемикачів світла встановлені на торсійних підвісах з двома ступенями свободи (рис.10.10), що дозволяє керувати ними з метою відключення або переадресування кожного каналу окремо.

Схожий принцип може бути використаний в матриці з мікродзеркал для проектування зображення на екран великого формату. Кожне дзеркальце обслуговує свій піксель на екрані дисплея. Його яскравість (від нуля до максимуму) визначається тривалістю імпульсу світла, відбитого дзеркальцем і направляється на цей піксель. Схема пристрою однієї комірки такої матриці показана на рис.10.11.

Радіотехнічні МЕМС. У радіотехніці високих і надвисоких частот (НВЧ), на яких зараз здійснюються мобільний зв'язок і передача телевізійного сигналу, працюють супутникові системи зв'язку і навігації, існує багато проблем, які можна з успіхом вирішувати за допомогою нанотехнологій.



Рис. 10.9. Схема тривимірного маршрутизатора світлових потоків для оптоволоконних каналів зв'язку [1]

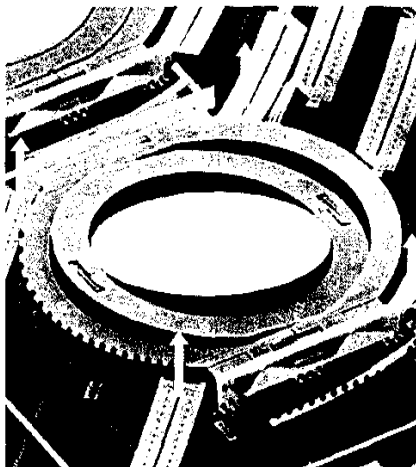


Рис. 10.10. Кероване мікродзеркало з двома ступенями свободи – частина електрооптомеханічної матриці для оптоволоконної техніки [1]

Зокрема, налаштування генераторів приймальних контурів зазвичай виконують за допомогою конденсаторів змінної ємності. У кремнієвій технології їх виготовляють у вигляді гребінчастих структур мікронних розмірів (рис. 10.12) і керують за допомогою

аналогічних гребінчастих електростатичних актуаторів (рис. 10.13).

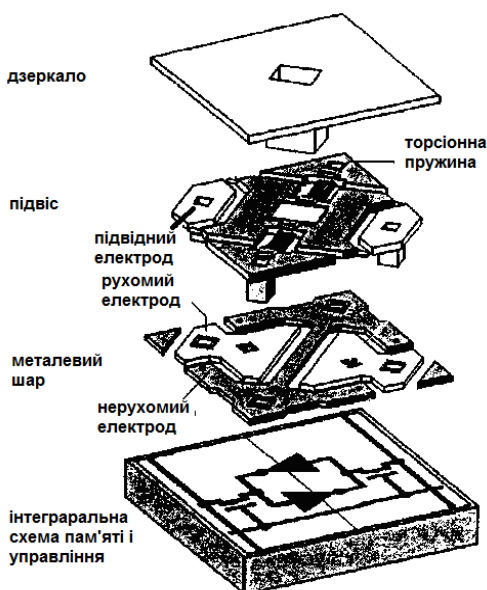


Рис. 10. 11. Схема пристрою однієї комірки цифрового дисплея, побудованого на базі матриці керованих мікродзеркал [1]

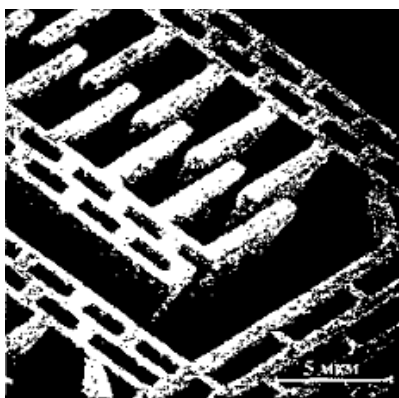


Рис. 10. 12. Зовнішній вигляд конденсатору, який налаштовується, для радіоелектроніки

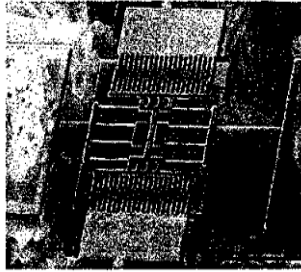


Рис. 10.13. Зображення структури радіотехнічного призначення, виконаної методами сухого травлення з полікристалічного SiC

НВЧ-резонатори потребують налаштування і підстроювання, які можуть здійснюватися рухомими елементами, виготовленими на одному чипі з обслуговуючою електронікою. Для фільтрації сигналів запропоновані мікроелектромеханічні фільтри з високою добротністю, яка доходить до 10^5 у вакуумі. Робота таких фільтрів заснована на тому, що при збігу власної частоти коливаль з частотою зовнішніх напружень настає електромеханічний резонанс, який реєструється сигнальним електродом.

Мікроаналітична лабораторія на одному чипі. Зменшення габаритних розмірів засобів хімічного і біохімічного аналізу до розмірів мобільного телефону дає низку переваг. По-перше, такі мікролабораторії набагато дешевше традиційних і можуть бути перенесені до місця аналізу. Останнє важливо у випадках масового моніторингу навколишнього середовища, продуктів харчування, води, можливого застосування хімічної і біохімічної зброї, для діагностики хвороб, виявлення наркотиків, оперативного управління технологічними процесами, ліквідації наслідків хімічних аварій і т.п. По-друге, багато реагентів і хімікатів мають дуже високу вартість і випускаються в мікрокількостях, тому їх або неможливо, або дуже дорого застосовувати для аналізу у великогабаритних установках. По-третє, низка реакцій, які вимагають тривалого протікання у макрооб'ємах, можуть бути проведені за секунди у мікроканалах. Конструктивно такі мікролабораторії можуть бути виконані на одній кремнієвій або скляній підкладці і повинні містити систему мікроканалів, насоси,

сенсори, електроніку, що аналізує інформацію, і дисплей (або канал зв'язку для оперативної передачі отриманої інформації).

Розглянемо принцип дії чипа, розробленого для біохімічного та біомедичного аналізу (рис. 10.14). На першому етапі в канал аналізатора подають суспензію, що містить магнітні мікросфери, покриті антитілами (імуноглобуліном G). Ці мікронамистинки захоплюються й фіксуються електромагнітом, вбудованим в стінки каналу електрохімічного сенсора. Потім подають суміш антигенів, один з яких необхідно виявити і закріпити на поверхні намистин. Антигени (синонім – імуногени) – молекули або структури, здатні виявити специфічний імунний відгук, що виникає у хребетних по відношенню до чужих білків, макромолекул, мікроорганізмів. Молекули, які намагаються виявити, через селекцію і захоплення мобілізуються на поверхні намистин. Після цього пропускають розчин іншого антитіла з мітками, до яких чутливий сенсор. Відбуваються детектування та визначення концентрації антитіла, яке намагаються виявити.

На рис. 10.15 показані відгуки чипа на присутність антигену в різних концентраціях і відмивання сенсора буферною рідиною. Типова витрата рідини на всіх етапах роботи чипа 0,02 мл/хв. Подібним чином працюють спеціалізовані чипи для експрес-аналізу крові (за показниками вмісту кисню, лактози, глюкози, величини рН тощо). Описані вище принципи і техніка можуть бути використані для аналізу ДНК, білків та інших макромолекул. Для цього необхідно функціоналізувати систему по відношенню до них шляхом підбору відповідних фрагментів ДНК, антитіл, олігонуклеотидів тощо. Існують мікролабораторії для експрес-аналізів рідких харчових продуктів (молока, вина тощо). Сенсорами в них є ряди потенціометричних зондів, функціоналізованих ензимами і чутливих кожен до свого компоненту аналізованого продукту.

Сукупність декількох незалежних сигналів (іноді до 10 і більше) дає можливість побудувати багатовимірний образ об'єкта, який порівнюється з еталонним. Це дозволяє безпомилково визначати походження продукту (країну, провінцію, рік), наявність і концентрацію шкідливих речовин, виявляти фальсифікат і т.п.

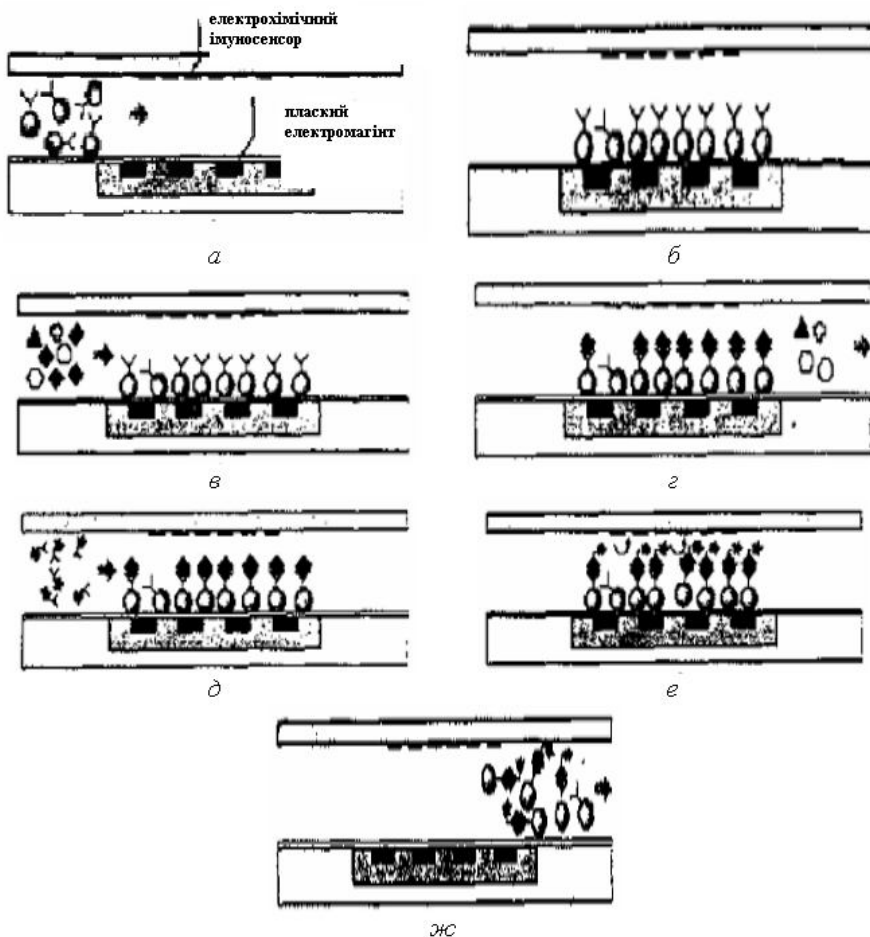


Рис. 10.14. Схематична ілюстрація принципу роботи електрохімічного біосенсору для аналізу білкових тіл [1]: *а* – інжекція магнітних мікросфер; *б* – захоплення і фіксація кульок магнітом; *в* – пропускання проби, що містить декілька компонентів; *ґ* – іммобілізація пошукових антигенів; *д* – пропускання антитіл-міток; *е* – детектування пошукових антигенів; *жс* – промивка системи перед наступним тестом

Такі системи в рекламних цілях називають штучним язиком. Розробляються також чипи для аналізу газоподібних середовищ, що мають назву "штучний ніс".

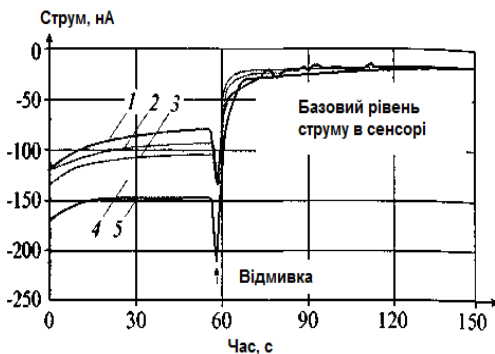


Рис. 10.15. Залежність струму в амперметричному сенсорі від концентрації антигену [1]: криві 1-5 – відповідно 50, 75, 100, 250 і 500 нг/мл

Пристрій для запису інформації. Яскравим представником родини MEMS є пристрій для швидкого та щільного запису інформації на носій методом наноуколів. Традиційні способи зберігання інформації на магнітних або оптичних дисках, в інтегральних мікросхемах і т.п. близькі до меж фізичних можливостей. У перспективі досяжним є щільний запис за допомогою окремих атомів, але, швидше за все, для реалізації таких пристроїв буде потрібно не один десяток років. Тому продовжують пропонуватися принципи та техніка для запису з проміжною щільністю $\sim 1 \text{ ТБ/см}^2$.

Зокрема, в IBM фінансується проект, очолюваний творцем перших скануючих зондових мікроскопів Г. Біннігом. Спочатку прототипом нових записуючих пристроїв був модифікований атомно-силовий мікроскоп, який наносив на поверхню пластику відбитки за допомогою наноіндентування. Інша проблема пов'язана з необхідністю забезпечити тривалу стійкість вістря з радіусом у вершині $\sim 10 \text{ нм}$ для нанесення та зчитування інформації. Для збільшення продуктивності пропонується використовувати одночасно кілька тисяч кантилеверів, зібраних в матрицю. Дослідний зразок має 10^{24} вістрів, розміщених на площі $3 \times 3 \text{ мм}^2$ (рис. 10.16). Кожний кантилевер має довжину 70, завширшки 10 і товщину 0,5 мкм. На його вільному кінці сформовано вістря висотою 1,7 мкм і радіусом у вершині менше 20 нм.

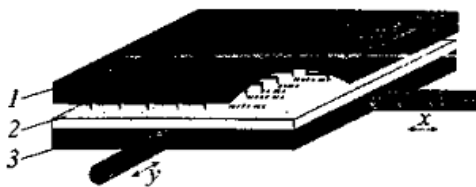


Рис. 10.16. Схема МЕМС для надщільного запису інформації методом наноуколів: 1 – матриця з зондами; 2 – підкладка; 3 – нанопозиціонер

Для зменшення необхідних при наноіндентуванні сил, зниження маси кантилеверу і збільшення стійкості вістря останні нагрівають короткими імпульсами струму до 570...670 К, що локально розм'якшує пластикову плівку, на якій записується інформація. В процесі доведення – матриця 64×64 вістря на площі $\sim 7 \text{ мм}^2$. Вона має загальну продуктивність кілька сотень мегабіт у секунд як при запису, так і при зчитуванні. Г. Бінніг стверджує, що найближчим часом зможе наблизитися до атомної щільності запису $\sim 10^3 \text{ ТБ/см}^2$.

Медична нанотехніка. Охорона здоров'я в цілому, профілактика і діагностика хвороб, терапія, мікрохірургія, дистанційний моніторинг стану організму і багато іншого – важливе поле діяльності в нанотехнології. Малі розміри і енергоспоживання, поліфункціональність, біоспряжені підходи, що розвиваються в різних сферах НТ, задовольняють умовам вирішення багатьох медичних завдань. До них можна віднести:

- адресну доставку лікарських засобів, контроль за їх дією в часі і просторі (тобто дозоване або запрограмоване вивільнення в заданому місці і протягом заданого часу);
- діагностику стану внутрішніх органів і систем людини;
- мікрохірургію без травмування і пошкодження навколишніх тканин і органів;
- оперативну передачу біометричної інформації з внутрішніх областей організму або обмін інформацією із зовнішнім пристроєм (оператором);
- створення нових ліків, діагностичних засобів, методів лікування та діагностики, в тому числі на молекулярно-генетичному рівні.

Вищенаведені властивості хімічних і біохімічних сенсорів і аналізаторів, які можуть бути пристосовані або сконструйовані

спеціально для аналізу продуктів харчування, води, крові, біоактивних речовин, виявлення вірусів, наркотиків, токсинів. Зокрема, міцели можуть не тільки утворюватися самостійно за певних умов, захоплюючи потрібну речовину всередину своєї порожнини, але і розпадатися при зміні цих умов (температури, хімічного оточення), вивільняючи інкапсульовані частинки. Це дозволяє краще зберігати, прицільно доставляти і в потрібний час змушувати діяти лікарський засіб, що важливо для речовин, які мають вузьке "терапевтичне вікно". Інша стратегія полягає у зовнішньому управлінні станом міцел, оскільки вони мають високу чутливість до ультразвукового опромінення, світла, дії електричних і магнітних полів. Електричний струм, що індукується змінним електромагнітним полем у металевих наночастинках (Au, Ag), може розігрівати їх та навколишні тканини і, таким чином, керувати локальною активністю препарату та ініціювати розпад злоякісних пухлин.

Так звана "розумна терапія" (smart therapy) має в системі сенсорну та афекторну (виконавчу) компоненти. Сенсори, виконані у вигляді функціоналізованих нанопровідників, наноконсолів або польових транзисторів, можуть мати розміри < 1 мкм. Їх чутливість може досягати наномольного рівня концентрації. Такі біосенсори можуть вводитися і окремо від виконавчих компонент у необхідне місце за допомогою катетера для контролю за доставкою і виведенням ліків з організму. Зв'язок з оператором може підтримуватися через інфрачервоний або мікрохвильовий канал зв'язку.

Отримання зображень внутрішніх органів з високими просторовою і часовою роздільною здатністю є однією з ефективних методик ранньої діагностики різних захворювань. Для підвищення роздільної здатності та контрастності зображення в магніторезонансній томографії вже використовуються наночастинки (Fe, Gd, Cr, Mn) розміром 5...100 нм. Зокрема, вони дозволяють спостерігати *in situ* картину кровообігу і вимірювати параметри кровотоку у великих (> 1 мм) судинах і артеріях.

Розробляються контрастні наносередовища для виявлення пухлин, які самі по собі відрізняються невисокою контрастністю.

Біохімічні особливості пухлинних тканин (зокрема, більш низький вміст кисню, більш висока молекулярна маса, порушення кровотоку і т.д.) дозволяють запропонувати кілька нових шляхів боротьби з розростанням пухлин методами нанотехнологій. Проникність нормальних і пухлинних тканин для наночастинок відрізняється досить суттєво. Так, здорова звичайна тканина не пропускає частинки розміром більше декількох нанометрів без шкоди для себе, тоді як пухлинна може бути проникною і для частинок у кілька десятків нанометрів. Це дозволяє прицільно доставляти протипухлинний препарат і локалізувати його дію в межах пухлини незалежно від його хімічної спорідненості до тих чи інших тканин шляхом прищеплення до полімерних молекул-носіїв певного розміру. Цей розмір підбирається таким чином щоб комплекс не надходив у здорові клітини, але міг проникати у пухлини. Такий нанотехнологічний підхід обмеження зони дії ліків вже реалізований у декількох ефективних протипухлинних препаратах. Ще одна важлива арена програми можливостей НТ у медицині – кардіосудинна система. Сама по собі кровоносна система дозволяє доставляти лікарські засоби у вигляді наночастинок практично в будь-яку точку організму. Але виникають проблеми, пов'язані з локальністю, імунною системою організму тощо.

Різні розмірні ефекти, кероване вивільнення ліків з наноконструкцій-носіїв – перспективна основа для нових методів лікування. Нанопористі матеріали можуть використовуватися як будівельні фрагменти для оновлення стінок судин та інших тканин. Кілька нових стратегій профілактики і лікування засновані на взаємодії нанопористих мембран і введених препаратів у наноструктурних формах з імунною системою людини. Зокрема, обговорюється імуноізоляція певних ділянок тканини за допомогою напівпроникних наноструктурованих мембран, які потім будуть піддаватися дії препаратів, що мають негативний вплив на організм. Для успішного розвитку цієї важливої галузі НТ необхідний союз біологів, біохіміків, медиків, фізиків, інженерів. Це виведе медицину на новий рівень профілактики хвороб, їх діагностики та лікування.

ПІСЛЯМОВА

Нанотехнології впритул підійшли до завдань практичного конструювання і створення приладів, машин, інтегрованих систем з субмікронними і нанометровими розмірами деталей, компонентів і вузлів. В інженерній практиці застосування нанотехнологій необхідні більш фундаментальні підходи, ніж традиційно прийняті при проектуванні і виробництві макропродукції. Вони повинні ґрунтуватися на законах квантової механіки, молекулярної динаміки, біохімії, молекулярної біології.

Поки що в цьому напрямі зроблено лише перші кроки. Проте грандіозні перспективи стимулюють вчених і практиків до якнайшвидшого використання майже безмежного потенціалу, закладеного природою в наноструктури, для вирішення широкого спектра життєво важливих завдань.

Подальший розвиток нанотехнологій передбачає перехід від окремих елементів і їх збірок до інтегрування сенсорної, логічно-аналітичної, рухової і виконавчої функції в одному пристрої (рис. 10.17). Перший крок у цьому напрямку – створення мікро-наноелектромеханічних систем (MEMS/NEMS). До них можна додати набір сенсорів, нанонасоси і в результаті вийде аналітична хімічна лабораторія, що базується на пластині площею 1 см^2 . Існують аналізатори бойових отруйних речовин, біологічної зброї, штучний ніс і штучна мова для атестації харчових продуктів (вин, сирів, фруктів, овочів тощо).

Наступний крок – створення мікро- і нанороботів, що реалізують всі функції. Така машина міститиме: одночасне сприйняття безлічі швидкоплинних факторів; обробку великого потоку інформації в реальному часі; вироблення стратегії і короткочасного плану; прийняття рішення; виконання прийнятої програми дій завдяки руховій активності певних груп м'язів.

У багатьох лабораторіях вже створені необхідні компоненти для виробництва нанороботів різного призначення. Реально досягнуті розміри МЕМС, що складаються з великої кількості різнорідних елементів.

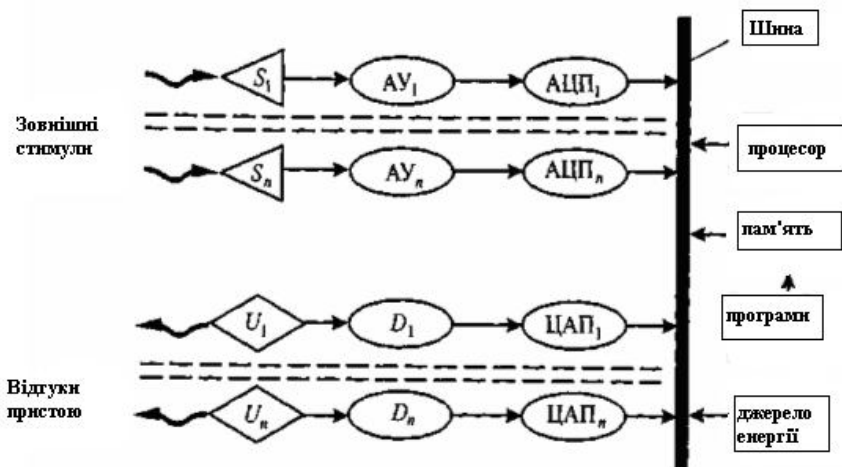


Рис. 10.17. Структурна схема пристрою, що містить сенсори S , аналогові пристрої AU , аналого-цифрові перетворювачі $АЦП$, виконавчі органи – аффектори U , драйвери ефекторів D , цифроаналогові перетворювачі $ЦАП$, процесор, пам'ять і джерела енергії

Зокрема, існує програма створення великої родини міні-роботів розміром у порошинку, які зможуть, розсипавшись над територією супротивника, проникати в усі щілини, канали зв'язку, створювати свою мережу, збирати і передавати оперативну інформацію тощо. Існують проекти створення спеціальних медичних мікророботів, які будуть поєднувати функції діагноста, терапевта і хірурга. Переміщуючись по кровоносній, лімфатичній або іншій системі людини, вони будуть дбати про його самопочуття і здоров'я. Вже створені прототипи таких роботів, що мають функціональні вузли розмірами ~ 1 мм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007. – 496 с.
2. Назаров О.М., Нищенко М.М. Наноструктури та нанотехнології.– К.: НАУ, 2012. – 248 с.
3. Биотехнология: принципы и применения / Г. Бич, Д. Бест, К. Брайерли и др., пер. с англ.; под ред. И. Хиггинса, Д. Беста и Дж. Джонса. М.: Мир 1988. – 480 с.
4. Глик Б., Пастернак Дж. Молекулярная биотехнология / пер. с англ М.: Мир, 2003. – 589 с.
5. Рис Э., Стернберг М. Введение в молекулярную биологию / пер с англ. М.: Мир, 2002. – 142 с.
6. Смит К. Биология сенсорных систем. М.: Бином. Лаборатория знаний 2005. – 583 с.
7. Клячко Н.Л. и др. Катализ ферментами в агрегатах поверхностноактивных веществ // Биологические мембраны. 1990. Т. 7. № 5. с. 467-472.
8. Егорова Е.М. Наночастицы металлов в растворах: биохимический синтез и применение // Нанотехника. 2004. № 1. с. 15-26.
9. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. Т.1. – К.: Академперіодика, 2001. – 588 с.
10. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Фракталы в конденсированных средах: полимеры и биологические структуры. – Воронеж: ВГТУ, 2002. – 89 с.
11. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии.-М.: Техносфера, 2004.-328 с.
12. Боровий М.О., Каленик О.О., Куницкий Ю.А., Цареградська Т.Л. Невпорядковані системи та квазікристали. – К.: «Інтерсервіс».– 2014.–228 с.
13. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Лысов В.И. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 2. – Киев: Академперіодика,

2002. – 540 с.

14. Шпак А.П., Черемской П.Г., Куницкий Ю.А., Соболев О.В. Кластерные и наноструктурные материалы. Том 3. Пористость как особое состояние самоорганизованной структуры в твердотельных наноматериалах. – К: Академперіодика, 2005. – 520 с.
15. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2002. – 672 с.
16. Дедков Г.В. Нанотрибология //УФН, т.170, №6 – С.585-618.
17. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. – 368 с.
18. Боровий М.О., Куницкий Ю.А., Курилюк В.В. Вступ до наноелектроніки. – К.: Кафедра, 2013. – 256 с.
19. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
20. Погребняк А.Д., Пономарев А.Г., Шпак А.П., Куницкий Ю.А. Применение микро- и нанозондов для анализа малоразмерных 3D материалов, наносистем и нанобъектов // УФН, т.182, №3. – с.287-321.
21. Овсієнко І.В., Вовченко Л.Л., Мацуй Л.Ю. Вуглецеві матеріали та інтеркальовані сполуки на їх основі. – К.: Наукова думка, 2009. – 129 с.
22. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. – 192 с.
23. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогний О. В. Новые направления физического материаловедения. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
24. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
25. Покропивний В. В., Поперенко Л. В. Фізика наноструктур. К.: Київський університет, 2008. – 220 с.

CONCLUDING REMARKS

Nanotechnology have come close to practical tasks of designing and creating devices, machines and integrated systems with submicron and nanometer size parts, components and assemblies. Engineering practice of nanotechnologies requires a more fundamental approach than the traditionally accepted in the ordinary design and manufacturing of macroproducts. They should be based on the laws of quantum mechanics, molecular dynamics, biochemistry, molecular biology.

So far only the first steps in this direction made. However, enormous opportunities stimulate scientists and practitioners for the speedy use almost unlimited potential embedded in the nature of nanostructures, for solving a wide spectrum of vitally important tasks.

Further development of nanotechnology involves the transition from individual elements and their assemblies to integration of sensory, logical and analytical, physical and executive functions in one device. The first step in this direction is the creation of micro-nanoelektronical and mechanical systems (MEMS/NEMS). To this system a set of sensors, nanopumps can be added and in result the analytical chemical laboratory, based on the plate area of 1 cm^2 , will be created. There are analyzers of chemical warfare agents, biological weapons, an artificial nose and artificial language for certification of food products (wines, cheeses, fruits, vegetables, etc.).

The next step is the creation of micro- and nanorobots that implement all functions. Such machine will include: simultaneous perception of many fleeting factors; processing of large information flow in real time; develop the short-term strategy and plan; decision making; implementation of the action program through the motor activity of specific muscle groups. Many laboratories have created the necessary components for the production of nanorobots for different purposes. Nanoscale MEMS, consisting of a large number of different elements, the actually achieved. In particular, there is a program of creation a large family of mini-robots with size of a speck of dust. These mini-robots after dispersion over the territory of the enemy can to penetrate into all the cracks and communication channels and to create a network for collection and transfer of operational information etc. There are projects to creation of special medical microrobots that will combine the functions of the diagnosis, physician and surgeon. Moving through the blood and lymphatic system of person, they will care about his well-being and health. The prototypes of such robots that have functional units size $\sim 1\text{ mm}$ already created.

CONTENTS

INTRODUCTION.....	5
1. INORGANIC NANOMATERIALS.....	9
1.1. Clusters.....	
1.2. Nanoparticles and nanopowders.....	16
1.3. Bulk nanostructural materials.....	24
2. CARBON NANOSTRUCTURAL MATERIALS ...	48
2.1. Classification of carbon allotropic modification.....	50
2.2. Crystalline carbon allotropy.....	55
2.3. Carbon nanoallotropy.....	63
2.4. Fullerenes.....	64
2.5. Carbon nanotubes.....	71
2.6. Graphene.....	82
2.7. Other carbon sp^2 - nanoallotropy.....	84
3. NANOCOMPOSITE MATERIALS.....	92
3.1. Nanowhiskers.....	95
3.2. Nanoporous materials.....	119
3.3. Functional materials	123
3.4. Thin films and coatings.....	134
3.5. Obtaining technology for materials with amorphous and nanocrystalline structure.....	141
3.6. Liquid crystals	173
3.7. Polymer, biological and biocompatible materials.....	191
3.8. Molecular chain structure	194
3.9. Sol-gel technology.....	200
4. NANOBIO TECHNOLOGY.....	211
4.1. The main objects of nanobiotechnology	212
4.2. Self-assembly and self-organization.....	215
4.3. Genetic engineering.....	217
4.4. Artificial membranes	220
4.5. Nanocontainers, nanoreactors, micelles	221

4.6. Molecular devices.....	224
5. THE USE OF FRACTALS IN MEDICINE	244
6. THE ELEMENTS OF NEUROSCIENCE	251
7. NANODEVICES AND NANOMACHINES.....	283
7.1. Nanoscale features of mechanics	284
7.2. Hydrodynamics of nanoliquids	286
7.3. Nanotribology.....	293
7.4. Dry friction at atomic scale.....	296
7.5. Friction under liquid wetting.....	299
7.6. Wear in the nanoscale.....	304
7.7. Computer modeling of friction and wear in atomic scale.....	306
8. MICRO-AND NANODEVICES PRODUCTION TECHNOLOGY.....	310
9. SENSORS.....	315
9.1. Membrane sensors	316
9.2. Tactile sensors	318
9.3. Noncontact optical sensors.....	323
9.4. Console - girder sensors.....	323
10. ACTUATORS, MANIPULATORS, ENGINES.....	327
CONCLUDING REMARKS.....	344
LITERATURE.....	346

Навчальне видання

Микола Олександрович Боровий
Юрій Анатолійович Куницький
Олександр Олександрович Каленик
Ірина Володимирівна Овсієнко
Тетяна Леонідівна Цареградська

НАНОМАТЕРІАЛИ, НАНОТЕХНОЛОГІЇ, НАНОПРИСТРОЇ

Навчальний посібник

(українською мовою)

Друкується в авторській редакції

Видавець НВП «Інтерсервіс»

м. Київ, вул. Бориспільська, 9
Свідоцтво: серія ДК №3534 від 24.07.2009 р.

Підписано до друку . 2015.
Формат 60х84/16. Папір офсетний
Ум.-друк. арк. . Наклад 300 прим. Зам. №

Виготовлювач: СПД Андрієвська Л.Д.
м. Київ, вул. Бориспільська, 9
Свідоцтво: серія ВОЗ №919546 від 19.09.2004 р.