

**СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені А.С. МАКАРЕНКА**

**НАНОТЕХНОЛОГІЇ
У ЦИКЛІ ПРИРОДНИЧО-МАТЕМАТИЧНИХ ДИСЦИПЛІН**

2016

УДК 621.38

Нанотехнології у циклі природничо-математичних дисциплін. (Конспект лекцій) / Упорядники – Стадник О. Д., Мороз І. О. – Суми, 2016.

Досягнення нанотехнологій засновані на принципово нових наукових знаннях про природу матеріалів, і нові технології їх конструювання. У даній роботі зібрані найбільш значущі досягнення в області нанотехнологій і нанофізики та перспективи їх розвитку. Автор взяв на себе лише працю по упорядкуванню буквально з «моря інформації» матеріали, дотичні до напрямків фізики, скомпонувати і представити ці матеріали у формі лекцій для студентів. Мета даної роботи - в популярній формі познайомити студентів з новітніми досягненнями науки і техніки.

Задача полягає у ознайомленні з основами міждисциплінарного курсу «Вибрані питання сучасної фізики та нанотехнологій», зокрема, з історією вивчення нанотехнологій, взаємозв'язку технологічного розвитку та використання досягнень фізики, особливостями фізичних властивостей наноматеріалів, сучасних методів дослідження наноматеріалів, методів створення наноматеріалів та їх використання в ключових галузях господарства.

Завдання дисципліни – забезпечити знаннями сучасних міждисциплінарних знань для наукового та практичного використання.

У результаті вивчення навчальної дисципліни студент повинен знати: історією вивчення нанотехнологій, основні стандарти в галузі нанотехнологій, взаємозв'язок технологічного розвитку та використання досягнень фізики, пріоритетні напрямки розвитку науки і техніки, особливості фізичних властивостей наноматеріалів, сучасні методи дослідження наноматеріалів, методи створення наноматеріалів та їх використання в ключових галузях господарства. При цьому, студенти повинні вміти:

- знаходити та аналізувати інформацію з нанотехнологій;
- пояснювати фізичні процеси в наноматеріалах;
- планувати дослідження в області високих технологій;
- створювати моделі та зразки наноматеріалів.

ЗМІСТ

1. ВСТУП.

1.1. Основні поняття.

1.2. Етапи розвитку нанотехнологій.

1.2.1. Нанореволюція.

1.2.2. Державна цільова програма «Нанотехнології та наноматеріали».

1.3. Структура, цілі та завдання курсу.

2. ТЕХНОЛОГІЧНІ УКЛАДИ І МІСЦЕ В НИХ НАНОТЕХНОЛОГІЯМ

2.1. Поняття технологічного укладу.

2.2. Місце нанотехнологій у шостому технологічному укладі.

2.3. Індикатори рівня розвитку наукових досліджень з нанотехнологій

3. ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

4. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

5. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

6. ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Література

1. ВСТУП.

Нанотехнології - це найбільше досягнення сучасної науки, з ними пов'язують науково-технічну революцію III тисячоліття.

Нанотехнологія - це технологія вивчення нанометрових об'єктів, і роботи з об'єктами порядку нанометра (мільйонна частка міліметра) що порівнянно з розмірами окремих молекул, і атомів.

Нанотехнології якісно відрізняються від традиційних дисциплін, оскільки на таких масштабах звичні, макроскопічні технології поводження з матерією часто непридатні, а мікроскопічні явища, зневажливо слабкі на звичних масштабах, стають набагато значніше: властивості і взаємодії окремих атомів і молекул або агрегатів молекул (наприклад, сили Ван -дер-Ваальса), квантові ефекти.

Нанотехнологією називається міждисциплінарна область науки, в якій вивчаються закономірності фізико-хімічних процесів у просторових областях нанометрових розмірів з метою управління окремими атомами, молекулами, молекулярними системами при створенні нових молекул, наноструктур, нанопристроїв і матеріалів зі спеціальними фізичними, хімічними та біологічними властивостями.

Нанотехнологія - це область фундаментальної і прикладної науки і техніки, що має справу з сукупністю теоретичного обґрунтування, практичних методів дослідження, аналізу та синтезу, а також методів виробництва і застосування продуктів із заданою атомною структурою шляхом контрольованого маніпулювання окремими атомами і молекулами.

Завдання нанотехнології:

Отримання наноматеріалів із заданою структурою і властивостями;

Застосування наноматеріалів по певному призначенню із урахуванням їх структури і властивостей;

Контроль (дослідження) структури і властивостей наноматеріалів як в ході їх отримання, так і в ході їх застосування.

Мал. 1. Схема міждисциплінарних зв'язків при вивченні нанотехнологій

Нанотехнологія практично проникла у всі галузі науки і техніки: фізику, хімію, матеріалознавство, біологію, медицину, екологію, сільське господарство та ін. Прогнозується, що наука про нанотехнології, наноречовинами здатна перебудувати всі галузі промислового виробництва, привести до нової науково-технічної революції і вплинути на розвиток соціальної структури суспільства.

Нанотехнологію можна розглядати як технологію загального призначення, яка виступає в якості об'єднуючого початку у фізиці, хімії, біології, матеріалознавстві, в галузі інтелектуальних систем, у високотехнологічній обчислювальній техніці, інформаційних технологіях, електроніці і т.д.

Прогнозується, що наука про нанотехнології здатна перебудувати всі галузі промислового виробництва. Сума 1800000000 євро спрямовані на підтримку індустріального лідерства (Industrial Leadership): Європи в таких областях як ІКТ, нанотехнології, передові виробничі технології, робототехніка, біотехнології та космос.

Всього в сучасній літературі можна виділити кілька основних ознак для класифікації країн світу:

1. За типом соціально-економічної системи в другій половині ХХ століття країни ділилися на капіталістичні, соціалістичні і, або країни «третього світу». У свою чергу, країни, що розвиваються ділилися на країни соціалістичної чи капіталістичної орієнтації.
2. За рівнем розвитку країни підрозділяються на розвинені. Постсоціалістичні держави і країни, все ще офіційно проголошують метою свого розвитку будівництво соціалізму, виявилися в числі розвиваються.
3. За ступенем розвиненості ринкової економіки в міжнародній практиці всі країни світу найчастіше підрозділяються на три основні групи: розвинені країни з ринковою економікою, країни з перехідною економікою та країни, що розвиваються.

Для характеристики економіки країн світу використовуються вже відомі показники: ВВП на душу населення, галузева структура економіки і наукомісткі галузі і рівень і якість життя населення.

1.1. Основні поняття.

Нано - «10⁻⁹». У такий спосіб у сферу діяльності нанотехнологій потрапляють об'єкти, які мають хоча б в одному вимірі розмір, вимірюваний у нм. Реально діапазон розглянутих об'єктів набагато ширше - від розміру окремого атома, до конгломератів (органічних молекул, які містять понад 10⁻⁹ атомів, що мають розміри більш 1 мкм в 1, 2-х або 3-х вимірах.

- 1) Визначення нанооб'єкта. Будь-який фізичний об'єкт із нанометровими розмірами в 1х, 2х, 3х координатах простору (скороможливо й у часі).
- 2) Нанооб'єктом називають будь-який матеріальний об'єкт, у якого кількість приповерхніх атомів порівнянне або перевищує кількість атомів, що перебувають в об'ємі.

3) Нанооб'єкт - це об'єкт з розмірами в 1 або більш координатах, порівнянній з Довжину Хвилі де Бройля для електрона. (У 1924 р. Фізик де Бройль сказавши, что корпускулярно-хвильовий дуалізм для фотонів властивий будь-якій частці в природі).

На міжнародному Рівні віділяються кілька визначення нанотехнології, Які користуються найбільшим впливом та доповнюють деякі аспекти (табл. 1).

Табл.1. Основні визначення Поняття нанотехнології

№ Організація Запропоноване визначення

1 VII Рамкова програма ЄС (2007-2013) Отримання нових знань про явища, властивості яких залежать від інтерфейсу і розміру; управління властивостями матеріалів на нанорівні для отримання нових можливостей їх практичного застосування; інтеграція технологій на нанорівні; здатність до складання; нанодвигуни; машини і системи; методи и інструменти для опису и маніпулювання на нанорівні; хімічні технології нанометрової точності для виробництва базових матеріалів и компонентів; ефект щодо безпеки людини, охорони здоров'я та охорони навколишнього середовища; метрологія, моніторинг і зчитування, номенклатура и стандарти; дослідження нових концепцій і підходів для практичного застосування в різних галузях, включаючи інтеграцію і конвергенцію з новими технологіями

2 США: Національна нанотехнологічна ініціатива (2001)

Нанотехнологія - це розуміння і управління матерією на рівні приблизно від 1 до 100 нанометрів, коли унікальні явища створюють можливості для Незвичайного застосування. Нанотехнологія охоплює природні, технічні науки і технологію нанометровій шкали, включаючи одержання зображень, вимірювання, моделювання та маніпулювання матерією на цьому рівні.

3 Японія: Другий загальний план з науки і техноло-гій (2001-2005)

Нанотехнологія - міждисциплінарна галузь науки и техніки, що включає інформаційні технології, науки про довкілля, про життя, матеріали та ін. Вона слугити для управління та використання атомів і молекул розміром порядку нанометра, що дає можливість виявляти нові функції завдяки унікальним властивостям матеріалів, что виявляється на нанорівні. У результаті з'являється можливість створення технологічних інновацій в різних областях.

Таке «перекриття» і накладення наук повинно привести до синергетичного ефекту, тобто їх взаємодії, посилення і створенню нових можливостей технологічного розвитку та нових застосувань.

Тому в найближчому майбутньому людству доведеться пережити період бурхливого, експоненціального зростання нових технологій, пов'язаного зі злиттям цілого ряду традиційних наук та їх взаємним збагаченням.

Провідні експерти пророкують прийдешню інтеграцію (злиття) технологій, в якій нанотехнології, біотехнології, інформаційні технології та нейроелектроніка створять принципово нову промисловість майбутнього.

У першу чергу, мова йде про злиття нанотехнології, біотехнології, інформаційних технологій і наук про пізнання (що отримали загальну назву когнітивістики).

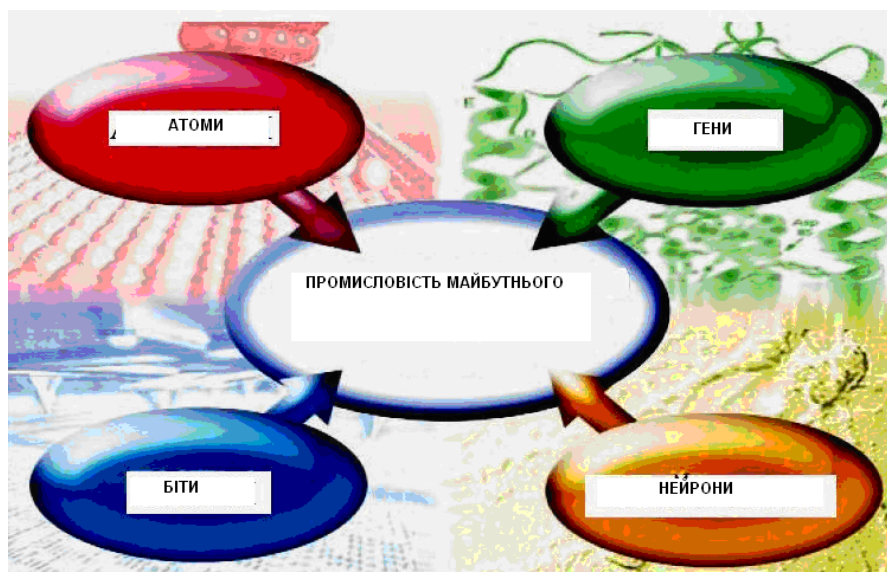


Рис. Схема промисловості майбутнього

Злиття технологій може виявитися основою нової науково-технічної революції, результатом якої стануть не тільки нові процеси і товари, а й принципове поліпшення всіх умов людського існування.

Табл. 1.1 Місце наноб'єктів в навколишньому світі

Розмірна область	Характерний розмір	Об'єкт
Макросвіт	10 м	Кит
	1 м	Людина
	10 см = 10^{-3} м	Пташине гніздо
	1 см = 10^{-2} м	Тарган
	1 мм = 10^{-3} м	Мураха, піщинка
Мікросвіт	100 мкм = 10^{-4} м	Товщина листа паперу, яйцеклітина, амеба
	10 мкм = 10^{-5} м	Товщина людської волосини, біоклітка
	1 мкм = 10^{-6} м	Еритроцит крові, кишкова паличка
Наносвіт	100 нм = 10^{-7} м	Мінімальний розмір компонентів БІС
	10 нм = 10^{-8} м	Вірус
	1 нм = 10^{-9} м	Білкова молекула, діаметр спіралі ДНК

Як видно в табл. 1.1, відповідно до зазначеного розмірним обмеженням нанооб'єктів верхня межа нанорозмірною області відповідає мінімальним компонентам в великих інтегральних схемах (БІС), широко застосовуються в електронній техніці. З іншого боку, багато вірусів мають розмір близько 10 нм, а характерний розмір білкових молекул складає близько 1 нм (наприклад, радіус знаменитої подвійної спіралі молекули ДНК дорівнює саме 1 нм).

1.2. Етапи розвитку нанотехнологій.

Фактично людина давно використовував мікро- і наноструктури в техніці. Це мілину- чайшого частинки заліза і вуглецю в стали, каталізатори з розвиненою

поверхнею, крейда-кі частинки в різних емульсіях або в композиційних матеріалах. Італійські учені з'ясували, що знаменита кольорова глазур на середньовічній кераміці з міста Де-рута містить наночастинки металів (срібла, міді та ін.). Наночастки металів визначили і красу середньовічних вітражів.

Природні наночастинки, зокрема, утворюють різні функціональні частини живих організмів: ДНК, різні білки та ін. Взагалі, структурні об'єкти нанорозмірів, складові частини макроскопічних тіл, є скоріше правилом. Однак нанотехнологія вперше об'єднала всі ці різноманітні структури по розмірному принципу, а єдиний принцип, підхід відразу дає інші перспективи для дослідження і застосування.

Природа безперервна, а будь-яке визначення вимагає встановлення якихось кордонів. Тому формулювання визначень - досить невдячне заняття. Проте це треба робити, так як чітке визначення дозволяє відокремити одне явище від іншого, виявити суттєві відмінності між ними і таким чином глибше зрозуміти самі явища.

Низка наноб'єктів відома застосовується достатньо давно. До них належать: колоїди, дрібнодисперсні порошки, тонкі плівки.

Віхи розвитку нанотехнологій.

1) Р. Фейнман - Нобелівській лауреат. «Наскільки я бачу, принципи фізики не забороняють маніпулювати окремими атомами» 1959 р.

2) 1 996 р. Р.Янг запропонував ідею пьезодвигунів, які зараз забезпечують прецизійне переміщення інструментів нанотехнологій з точністю 10-10 м.

3) У 1974 р. Норіо Танігучі вперше вжив термін «нанотехнологія»

4) У 1982-1985 рр. німецький професор Г. Глейтер запропонував концепцію наноструктури твердого тіла.

5) У 1982 р. Г. Бінінг і Г. Рорер створили перший скануючий тунельний мікроскоп (СТМ).

6) У 1986 р. з'явився скануючий атомно-силовий мікроскоп.

8) У 1987-1988р було продемонстровані принцип дії першої нанотехнологічної установки, яка дозволяла маніпулювати окремими атомами. (СРСР)

Дрекслер - узагальнив всі знання про нанотехнології, визначив концепцію самовідтворюваних молекулярних роботів, які повинні були робити складання й декомпозицію, запис інформації на атомарному рівні, збереження програм самовідтворення і їх реалізацію.

9) У 1990р. за допомогою СТМ фірмою ІВМ були намальовано 3 букви. Вони були створені атомами Хе (35 атомів) на плоскій грані кристала нікелю.

Найбільш реальними виходом нанотехнологій є те, що називається самоскладанням атомарний структур. Завдання сучасної нанотехнології - знайти природні закони, які забезпечували б складання атомарних структур

1.2.1. Нанореволюція.

Швидкий розвиток нанонауки і нанотехнологій, на думку більшості експертів, визначає зміст чергового, третього (після інформаційно-технологічного і біотехнологічного) етапу науково-технічної революції. Результати, до яких можуть призвести розвиток і поширення нанотехнологій, видаються вельми

радикальними за своїми наслідками і глобальними за масштабами. Причому це стосується не тільки і навіть не стільки (в силу спірності наявних прогнозів) віддалених ефектів, але насамперед найближчих, вже початківців проявлятися наслідків для зміни науково-технологічних потенціалів країн і їх глобальної конкурентоспроможності.

Нанотехнологічна революція - реальність.



Рис. Сфери використання нанотехнологій

Підприємці-інноватори - основні агенти економічного і соціального прогресу. Персональні комп'ютери, інтернет, смартфони і соціальні мережі - все це приклади інновацій, що змінюють життя мільярдів людей.

Але як високотехнологічним компаніям вдається проникнути на вже сформований ринок і дати споживачам новий продукт? Економісти Всесвітнього економічного форуму вважають, що успішні інноватори створюють так звану хвилю - нову сферу економічної діяльності. Вона не тільки сприяє зростанню самої компанії, але і створює навколо цілу екосистему побічних і допоміжних бізнесів.

Технологічні рішення наногалузі діляться на кілька груп щодо їх застосування. Перша - нанотехнологічні рішення у сфері енергоефективності та високотехнологічної відновлюваної енергетики. Наприклад, це суперконденсатори для автотранспорту з гібридними двигунами, систем акумулювання енергії (Nesscap Energy, Inc.)

Друга група рішень - ресурсозбереження в найширшому розумінні. Воно тісно пов'язане з розробкою нових матеріалів. Це сучасні тонкі покриття, використання каталізаторів, які в підсумку подовжують термін служби різних деталей або вимагають менше сировини для їх виробництва. Наприклад, створення високоточних прецизійних труб з нержавіючих сталей і сплавів. Або ресурсозберігаючі будівельні технології та матеріали - виробництво інноваційних базальтових будівельних матеріалів, придатних для умов Півночі

і вічної мерзлоти. Або антикорозійні матеріали. Тут, наприклад, можлива заміна традиційних конструкційних матеріалів (чавун, сталь і т. п.) На алюміній з інноваційним наноструктурним захисним керамічним покриттям з великою корозійною стійкістю.

Третя група розробок - це промислова безпека, там, де нанотехнологічні рішення дозволяють знизити ризик промислових інцидентів або запобігти їм. Або знизити ризик в галузі безпеки.

Четверта - ліки і медична техніка. Тут широкий спектр розробок: від сучасних таргетних препаратів до виготовлення мікроджерел для радіотерапії з застосуванням різних ізотопів.

П'ята - наноелектроніка. Виробництво надвеликих інтегральних схем на основі технології з проектними нормами 90 нанометрів.

Є й більш гуманістичні проекти: створити спеціальні мікророботи- "доктора", які будуть поєднувати функції діагноста, терапевта і хірурга, переміщуючись по кровоносній, лімфатичній або іншій системі людини. Вже виготовлено зразки таких роботів, що мають всі функціональні вузли і розміри близько 1 мм, і існує реальна перспектива зменшення їх розмірів до мікронного і субмікронного рівня.

1.2.2. Державна цільова програма "Нанотехнології та наноматеріали" на 2010-2014 роки.

Метою Програми є створення наноіндустрії шляхом забезпечення розвитку її промислово-технологічної інфраструктури, використання результатів фундаментальних та прикладних досліджень, а також підготовки висококваліфікованих наукових та інженерних кадрів.

Для розв'язання проблеми та необхідно:

провести фундаментальні та прикладні дослідження з пріоритетних напрямків, зокрема наноелектроніки, наноінженерії, функціональних і конструкційних наноматеріалів, колоїдних нанотехнологій, нанотехнологій для каталізу та хімічної промисловості, наноматеріалів та нанотехнологій для захисту навколишнього природного середовища, нанотехнологій для енергетики, нанотехнологій спеціального призначення, отримати нові знання щодо особливостей фізичних, хімічних, біологічних і більш складних процесів синтезу та атомного складання наносистем;

Розробити нанобіотехнології виготовлення наноматеріалів, пристроїв та приладів медичного призначення, а також для наномедицини, нанофізики, нанохімії, наноматеріалознавства;

Забезпечити дослідників сучасним обладнанням, необхідним для виготовлення наноматеріалів і дослідження їх властивостей;

створити цілісну систему підготовки дослідників, матеріалознавців і технологів, які володіють міждисциплінарними фундаментальними знаннями та вміють працювати на сучасному спеціальному обладнанні;

Забезпечити проведення стандартизації та сертифікації наноматеріалів, оскільки на даний час в Україні відсутня система метрологічних вимірювань у діапазоні менш як 1 мікрон, що не дає можливості вимірювати геометричні параметри нанооб'єктів та перевіряти вимірювальне обладнання;

вивчити питання щодо потенційних ризиків шкідливого впливу нанотехнологій та наноматеріалів на людину і навколишнє природне середовище;

1.3. Структура, цілі та завдання курсу.

Метою освоєння дисципліни є досягнення таких результатів освіти:

знання:

- Загальної класифікації наноматеріалів.
- Основних визначень і термінів.
- Впливу розмірів на основні фізичні властивості нанокластерів (розмірний квантовий і термодинамічний ефекти). Відмінності понять Розмір і розмірність.
- Наноматеріалів для фотоніки. Класифікація. Способи отримання.
- Способів діагностики нанокристалів.
- Основ фізико-хімічних процесів формування різних видів нанофаз в оптичних середовищах різного складу.

вміння:

- Синтезувати нанокомпозитні матеріали
- проводити діагностику сформованих нанокристалів

Програма навчання у вузі складається з декількох блоків дисциплін, що органічно доповнюють один одного.

У математично і природничо-науковому циклі вивчаються такі дисципліни як математика, фізика, екологія, неорганічна, органічна і фізична хімія, фізико-хімічні основи нанотехнологій, дифракційні, спектроскопічні й зондові методи дослідження та діагностики, інформаційні технології в наноінженерії, комп'ютерне моделювання в наноматеріалознавстві, наноприлади, наномашини, наносистеми та інші.

Дисципліни професійного циклу формують:

- володіння базовими знаннями математичних та природничих дисциплін для застосування підходів, методів та результатів математичного аналізу і моделювання, теоретичного та експериментального дослідження;
- володіння основами методів дослідження, аналізу, діагностики та моделювання властивостей наноматеріалів і наносистем неорганічної та органічної природи, у твердому, рідкому, гелеобразному, аерозольному стані, включаючи наноплівки і наноструктуровані покриття;
- здатності використовувати сучасні інформаційно-комунікаційні технології, глобальні інформаційні ресурси з науково-дослідної та розрахунково-аналітичної діяльності в галузі матеріалознавства та технології наноматеріалів і наносистем;
- вміння використовувати на практиці сучасні уявлення наук про властивості речовин і матеріалів при переході їх в нанорозмірний стан (нуль, одно і двовимірний), про вплив розміру на властивості речовин і матеріалів, взаємодії наноматеріалів і наносистем з навколишнім середовищем;
- володіння навичками використання принципів і методик комплексних досліджень, випробувань та діагностики виробів з наноматеріалів і процесів їх виробництва, обробки і модифікації;

- володіння навичками використання методів моделювання, оцінки, прогнозування та оптимізації технологічних процесів і властивостей наноматеріалів, стандартизації та сертифікації матеріалів і процесів;
- вміння застосовувати основні типи наноматеріалів і наносистем неорганічної (металевих і неметалевих) та органічної (полімерних і вуглецевих) природи (твердих, рідких, гелеподібних, аерозольних), включаючи наноплівки і наноструктуровані покриття, для вирішення виробничих завдань;
- володіння навичками використання технічних засобів для вимірювання та контролю основних параметрів технологічних процесів одержання та властивостей нанооб'єктів (кластерів, наночастинок, фулеренів, нанотрубок), наносистем, наноматеріалів та виробів з них;
- володіння основами високотехнологічного інноваційного менеджменту, в тому числі малого бізнесу, готовністю до їх застосування у професійній діяльності.

2. ТЕХНОЛОГІЧНІ УКЛАДИ І МІСЦЕ В НИХ НАНОТЕХНОЛОГІЯМ

Технологічний уклад - сукупність технологій, характерних для певного рівня розвитку виробництва; у зв'язку з науковим і техніко-технологічним прогресом відбувається перехід від більш низьких укладів до більш високих, прогресивних.

Велике значення для забезпечення економічної безпеки держави має її техніко-виробнича складова. Під нею розуміється здатність індустрії країни в разі порушення зовнішньоекономічних зв'язків або внутрішніх соціально-економічних потрясінь оперативно компенсувати їх негативні наслідки, стійко здійснювати розширене відтворення, задовольняти суспільні (у тому числі і оборонні) потреби. Вона тісно пов'язана як з матеріально-речовими, так і з соціальними чинниками виробництва. Особливу небезпеку для національної безпеки держави представляє залежність від зовнішніх поставок. У випадку загострення економічного або розв'язування прямого військового протиборства така залежність може привести до суттєвих економічних утруднень.

В даний час загально визнаною є точка зору про існування 6-ти технологічних укладів. Починаючи з промислової революції в Англії, у розвитку світової економіки можна виділити періоди домінування 5-ти технологічних укладів. На сьогоднішній день в розвинених країнах домінують технології 5-го укладу і формуються технології 6-го технологічного укладу. Умовні терміни становлення технологічних циклів і короткий перелік їхніх характерних рис наведені в таблиці 1.

Табл. 1. Хронологія і характеристики технологічних укладів

№	Період	Країни-лідери	Ядро ТУ	Ключо-	Організація
---	--------	---------------	---------	--------	-------------

ТУ	домінування			вий фактор	виробництва
1	1780-1840	Англія, Франція, Бельгія	Текстильна промисловість, виплавка чавуну і обробка заліза, будівництво магістральних каналів	Водяний двигун	Модернізація виробництва, концентрація на фабриках
2	1840-1890	Англія, Франція, Бельгія, США, Німеччина	Залізничний і пароплавний транспорт, машинобудування, верстатобудування, вугільна промисловість	Паровий двигун	Зростання масштабів виробництва на основі механізації
3	1890-1940	Англія, Німеччина, Франція, США, Нідерланди, Бельгія, Швейцарія	Електротехнічна та важке машинобудування, виробництво і прокат сталі, ЛЕП, важкі озброєння, кораблебудування, неорганічна хімія	Електро-двигун	Зростання різноманітності та гнучкості виробництва, зростання якості продукції, стандартизація виробництва, урбанізація.
4	1940-1990	Країни ЄС, Австралія, Канада, Японія, Швеція	Автомобілебудування, моторизоване озброєння, синтетичні матеріали, кольорова металургія, органічна хімія, електронна промисловість.	Двигун внутрішнього згорання	Масове виробництво серійної продукції, подальша стандартизація виробництва, конвеєри.
5	1990-2020	Німеччина, Тайвань, Півд.Корея, Країни ЄС, Австралія,	Обчислювальна техніка, програмне забезпечення, авіаційна	Газові технології	Поєднання великих корпорацій з малим бізнесом,

		Швеція	промисловість, телекомунікації, роботобудування, оптичні волокна.		вплив державного регулювання.
6	1995-...	США, Країни ЄС, Японія	Біотехнології; нанотехнології; фотоніка; оптоелектроніка; аерокосмічна промисловість.	Нетрадиційних джерел енергії	Крупний і малий бізнес, держрегулювання.

На рис. 1 показані прогнози розвитку нанотехнологій за даними з різних джерел. Вони значною розрізняються, але сходяться в тому, що стрімке зростання ринку нанотехнологічної продукції успішно стартувало на початку 2010-х рр.

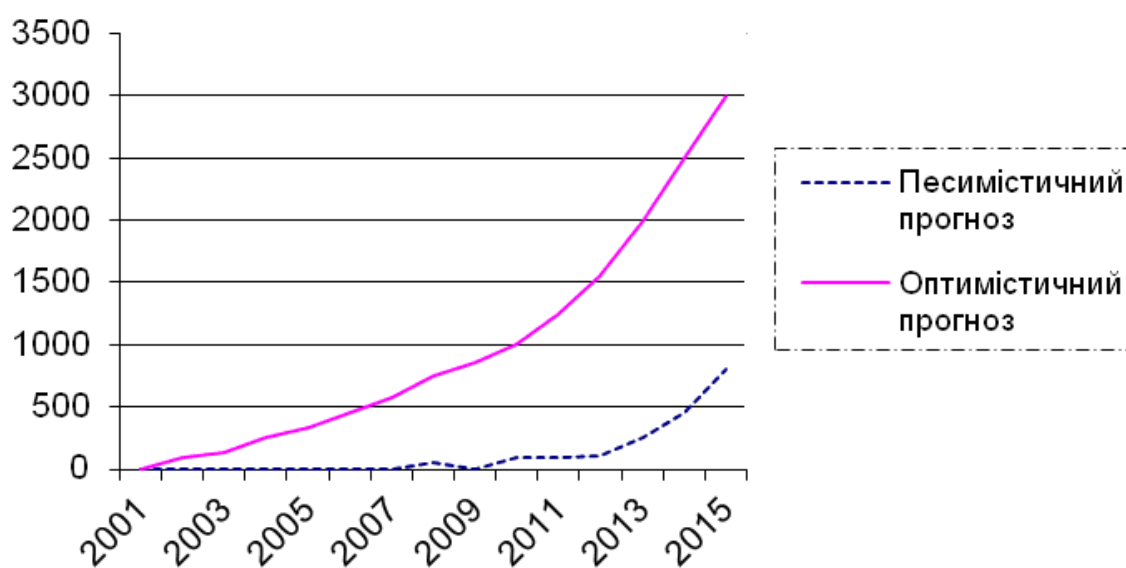


Рис. Прогноз світового розвитку нанотехнологій (млрд. дол.)

Зараз практично у всіх розвинених країнах діють національні програми в галузі нанотехнологій. Вони мають довготривалий характер, а їх фінансування здійснюється за рахунок засобів, що виділяються як з державних джерел, так і з інших фондів.

Комплекс базових сукупностей технологічно пов'язаних виробництв утворює ядро технологічного укладу. Технологічні нововведення, що визначають формування ядра технологічного укладу і революціонізує технологічну структуру економіки, отримали назву «ключовий фактор». Галузі,

інтенсивно використовують ключовий фактор і грають провідну роль у поширенні нового технологічного укладу, є його несучими галузями.

Структура нового (шостого) технологічного укладу виглядає наступним чином. Ключовий фактор: нанотехнології, клітинні технології та методи генної інженерії, що спираються на використання електронних растрових і атомно-силових мікроскопів, відповідних метрологічних систем. Ядро: наноелектроніка, молекулярна і нанофотоніка, наноматеріали і наноструктуровані покриття, оптичні наноматеріали, наногетерогенні системи, нанобіотехнології, наносистемна техніка, нанообладнання.

Несучі галузі: електронна, ядерна та електротехнічна промисловість, інформаційно-комунікаційний сектор, верстат-, судно-, авто- та приладобудування, фармацевтична промисловість, сонячна енергетика, ракетно-космічна промисловість, авіабудування, клітинна медицина, насінництво, будівництво, хіміко-металургійний комплекс. Між домінуючим сьогодні і новими технологічними укладами існує спадкоємність. Зрілий технологічний уклад - джерело первинних інтелектуальних, матеріальних і фінансових ресурсів для нового. У його рамках виникають і базові технології нового технологічного укладу, і попит на їх продукцію.

У фазі росту нового укладу більшість технологічних ланцюгів попереднього перебудовуються відповідно до його потреб. У міру розвитку чергового технологічного укладу створюється новий вид інфраструктури, який переборює обмеження попереднього, а також здійснюється перехід на нові види енергоносіїв, які закладають основу для становлення наступного технологічного укладу. На різних етапах життєвого циклу технологічного укладу змінюється характер техніко-економічного розвитку. Завершення життєвого циклу технологічного укладу супроводжується насиченням відповідного типу споживання, перевиробництвом складових його товарів і перенакопиченням капіталу в його технологічних сукупностях.



Мал. Зміна технологічних укладів і поколінь техніки

Перший технологічний уклад. Ядром 1-го укладу були технології, пов'язані з текстильною промисловістю. Імпульсом становлення 1-го укладу стали винахід ткацьких і прядильних машин, що привело до переходу текстильної промисловості на машинну базу. Це, у свою чергу, викликало підвищення попиту на продукцію машинобудування. Відбувалося також і вдосконалення процесів обробки металів.

Другий технологічний уклад. Приблизно з 1820-х років у надрах 1-го укладу став формуватися новий технологічний уклад. А в 1845-1850 року 2-й технологічний уклад став домінуючим в економіці розвинених країн. Для нього характерне бурхливий розвиток машинного виробництва, у тому числі виробництво машин машинами. Важливою особливістю цього укладу стали бурхливий розвиток залізничного будівництва і транспортного машинобудування. Концентрація населення в містах і бурхливе будівництво в сфері транспорту вимагали зміцнення технічної бази будівництва й стимулювали його механізацію. З вичерпанням можливостей механізації суспільного виробництва на основі парового двигуна, насиченням суспільних потреб у продукції 2-го укладу економічне поживлення 1850-1860-х років змінилося стагнацією. У цих умовах і почав формуватися третій технологічний уклад, в якому лідерство переходить від Англії до США.

Третій технологічний уклад. Головною особливістю третього укладу стало широке використання електродвигунів і бурхливий розвиток електротехніки. Одночасно відбувається спеціалізація парових двигунів. Домінуючим стає використання змінного струму, розгорнулося будівництво електростанцій. Головним енергоносієм в період панування даного укладу стає

вугілля. В цей же час на енергетичному ринку починає завойовувати позиції і нафта, хоча варто зауважити, що провідним енергоносієм вона стала тільки в 4-му технологічному укладі.

Четвертий технологічний уклад заклав нові напрямки розвитку техніки. Необхідна матеріально-технічна база до цього часу вже виявилася створеною, наприклад:

- - створення розвиненої автодорожньої інфраструктури;
- - створення мереж телефонного зв'язку;
- - освоєння нових технологій і створення інфраструктури нафтовидобутку;
- - вдосконалення технологічних процесів у кольоровій металургії.

Під час панування третього укладу був впроваджений двигун внутрішнього згорання, який з'явився одним з базисних нововведень 4-го укладу. Тоді ж відбулося становлення автомобілебудівної промисловості та освоєння перших зразків гусеничної транспортної та спеціальної техніки, що сформували ядро нового укладу. До числа галузей, що склали ядро 4-го укладу, відносяться хімічна промисловість (насамперед, органічна хімія), автомобілебудування і виробництво моторизованих озброєнь. Для цього етапу характерні нова машинна база, комплексна механізація виробництва, автоматизація багатьох основних технологічних процесів, широке використання кваліфікованої робочої сили, зростання спеціалізації виробництва. Протягом життєвого циклу 4-го укладу тривав випереджаючий розвиток електроенергетики. Головним енергоносієм стає нафта. Нафтопродукти стали основним паливом практично для всіх видів транспорту - дизельних локомотивів, автомобілів, літаків, вертольотів, ракет. Нафта також перетворилася на найважливішу сировину для хімічної промисловості. З розширенням 4-го укладу була створена глобальна система телекомунікацій на основі телефонного та радіозв'язку.

П'ятий технологічний уклад. До 1980-х років в розвинених країнах 4-й технологічний уклад досяг меж свого розширення. З цього часу починає формуватися 5-й уклад, який зараз домінує в більшості розвинених країн світу. Цей уклад може бути визначений як уклад інформаційних і комунікаційних технологій. Ключовими чинниками є мікроелектроніка та програмне забезпечення. Серед основних несучих галузей слід вказати виробництво засобів автоматизації і телекомунікаційного устаткування. Початок 5-го укладу зв'язується з розвитком нових засобів комунікації, цифрових мереж, комп'ютерних програм та генної інженерії. Протягом життєвого циклу 5-го укладу зростає роль природного газу і нетрадиційних джерел енергії.

Шостий технологічний уклад. З початку 1990-х років у надрах 5-го укладу стали все помітніше з'являтися елементи 6-го технологічного укладу. До

його ключових напрямків відносяться біотехнологія, системи штучного інтелекту, CALS-технології, глобальні інформаційні мережі та інтегровані високошвидкісні транспортні системи, комп'ютерна освіта, формування мережових бізнес-співтовариств. Це ті галузі, які зараз розвиваються в провідних країнах особливо швидкими темпами (іноді від 20% до 100% на рік).

Аналіз технологічного рівня розвитку в Україні показує, що технологічна багатоукладність виробництва стає сьогодні однією з головних структурних проблем економіки. Різноманітні ТУ існують і відтворюються паралельно та незалежно один від одного (таблиця 2). У наш час в Україні домінує відтворення 3-го ТУ. Це панування залізничного транспорту, чорної металургії, електроенергетики, неорганічної хімії, споживання вугілля, універсального машинобудування. В розвиненому світі домінування 3-го укладу приходилося на довоєнні роки. Частково присутній 4-й уклад, що вичерпав себе в розвинених економіках в середині 1970-х років – розвиток органічної хімії та полімерних матеріалів, кольорової металургії, нафтопереробки, автомобілебудування, точного машинобудування та приладобудування, розвиток традиційного ВПК, електронної промисловості, розповсюдження автоперевезень, широке споживання нафти.

Таблиця 2

Технологічні уклади в Україні

Характеристики	Технологічні уклади			
	<i>3-й</i>	<i>4-й</i>	<i>5-й</i>	<i>6-й</i>
Об'єм виробництва продукції	57,9 %	38 %	4 %	0,1 %
Фінансування наукових розробок	6 %	69,7 %	23 %	0,3 %
Витрати на інновації	30 %	60 %	8,6 %	0,4 %
Інвестиції	75 %	20 %	4,5 %	0,5 %

Капітальне вкладення на технічне переозброєння і модернізацію	83 %	10 %	6,1 %	0,9 %
---	------	------	-------	-------

Щодо 5-го ТУ, то на його частку припадає лише 3-5% в загальній структурі національної економіки. Цей уклад сьогодні визначає власне постіндустріальний тип виробництва (розвиток складної обчислювальної техніки, сучасних видів озброєння, програмного забезпечення, авіаційної промисловості, телекомунікацій, роботобудування і нових матеріалів).

Сьогодні фактично формується майбутня структура промислового виробництва із домінуванням 3-го ТУ. Технічний рівень більшості виробництв України відстає від рівня західних країн як мінімум на 50 років. В системі міжнародного поділу праці Україна займає збиткові і доволі безперспективні позиції. Причому технологічне відставання збільшується, адже кожен наступний ТУ є більш коротким у часі і більш глибокий за характером соціально-економічних змін, ніж попередній.

Зауважимо, що у перелік напрямів розвитку нанотехнологій в Євросоюзі входять:

1. наноматеріали (nanomaterials);
2. вторинні наноструктури (lateral nanostructures);
3. нанобіотехнології (nanobiotechnologies);
4. наноінструменти (nanotools);
5. нанообладнання (nanodevices);
6. наноелектроніка (nanoelectronics);
7. наномодифіковані продукти (nano enabled products).

В ядрі електронної промисловості знаходяться відомі компанії, які опанували технології нановиробництва (табл.)

Табл. Крупні компанії в ядрі електронної промисловості

Назва компанії	Опанована технологія, нм.
Intel	45
Samsung	40
IBM	40
AMD	65 – 90
Analog Devices	95 – 120
Texas Instrument	130
Fujitsu	90

Мікрон (Citronics)	180
Ангстрем (AMD)	95 – 130
Tochiba	95

Співвідношення укладів дає чітке уявлення про соціально-економічну структуру економіки і суспільства, а певна зміна співвідношення характеризує тенденції соціального та економічного розвитку країни. Отже, концепція соціально-економічних укладів відіграє важливу роль у процесі аналізу соціально-економічної ситуації в країні і шляхів її перетворення. Існують два шляхи виходу із ситуації, що склалася.

Перший шлях – постійно наздоганяти розвинений світ, використовуючи ще не реалізовані можливості 3-го та 4-го укладів та інтенсивно розвивати нові 5-й та 6-й уклади.

Другий шлях – замість того, щоб наздоганяти розвинені країни в технологіях 5-го укладу, зосередити увагу на становленні ключових напрямків 6-го ТУ, де країна може вийти в лідери. Іншими словами – використовувати стратегію інноваційного прориву.

Зауважимо, що Україна — складова пострадянської східнослов'янської цивілізації — за період від 1990-го до 2000 р. зменшила свою частку в населенні світу з 1% до 0,8%, а у ВВП — з 0,4% до 0,1%. Виробляючи маленьку частку світового ВВП, експортуючи переважно сировину, мінеральні продукти та напівфабрикати, наша країна поки що не відіграє значної ролі у світовій економіці. Перспектива економічного прориву можлива за умови інтеграції в конкурентоспроможну західну цивілізацію.

Індикатори рівня розвитку наукових досліджень з нанотехнологій

1. Кількість публікацій з нанотехнологій.

Результативність науки - основа конкурентоспроможності країни на світовому ринку. Про результативність науки часто судять (формально) за трьома основними показниками:

- за кількістю публікацій;
- числом цитувань;
- за кількістю зареєстрованих патентів;
- числом діючих стандартів;

- кількістю зареєстрованих компаній, що виробляють нанопродукти, та обсяги їх виробництва;
- обсягами інвестицій в розвиток нанотехнологій;
- обсягами виробництва метрологічного обладнання.
- індексом «інновативності».

Значимість цих показників різна для різних областей науки і технологій: для тих областей, які знаходяться на ранній стадії життєвого циклу, основним показником є- кількість публікацій, а ринковому буму передують зростання патентів. Кількість публікацій в області нанотехнологій у світовому масштабі за період 1990 - 2006 рр. зросла більш ніж у 28 разів. Країнами-лідерами за активністю публікацій протягом усього цього періоду були США, Японія, Китай і Німеччина.

Індекс цитування SCI (Science Citation Index) є ознакою наукового значення відповідного джерела інформації. SCI - це система Філадельфійського інституту наукової інформації, в основу якої покладені зв'язки між документами за прямими, зворотним і перехресним посиланнями -кам. Інформаційну основу індексу цитування складають три масиви:

індекс цитування природничих наук, власне Science Citation Index, - SCI (більше 5900 журналів);

індекс цитування соціальних наук - Social Science Citation Index, SSCI (більше 1700 журналів);

індекс цитування в гуманітарних науках, літературі і мистецтві - Arts and Humanities Citation Index, - A & HCI (більше 1100 журналів).

Зауважимо, що з нанотематики у світі виходить понад 200 статей в день, розкритих в маркері цитованої літератури SCI. Видається понад 45 спеціалізованих NANO-журналів, з них 12 з'явилося в 2006 р, з 2007 видаються NanoEthics і NanoNOW. Загальна кількість журналів, що відображаються у SCI і друкують NANO-статті, 360.

2. Кількість зареєстрованих патентів, використовуваних в нанотехнологіях

За загальною кількістю патентів в області нанотехнологій лідирують США. На частку американських компаній, університетів і приватних осіб припадає більше половини усіх виданих у світі патентів. За офіційною статистикою кількість нановинаходів тут перевищує 3 тис. Найбільше число патентів

(близько 40%), отриманих до теперішнього часу, відповідає відкриттям в області обробки та виявлення наноструктур.

За період 1990 - 2006 рр. кількість виданих патентів у світі збільшилася майже в 25 разів. Так, кількість патентів, пов'язаних з вуглецевими нанотрубками, за 3 роки зросла майже втричі, досягнувши близько 600 патентів в одному 2006. З 2002 по 2007 рр. в США було видано більше 82000 патентів і навчено більше 143 000 студентів, прямо або побічно пов'язаних з біотехнологічним сектором.

3. Число діючих стандартів.

У відповідності зі своїм призначенням стандартизація здійснювала вироблення і встановлення вимог до продукції і процесів і спрямована на впорядкування знань у відповідних областях. Стандартизація і сертифікація в галузі наноматеріалів і нанотехнологій покликані регулювати якість випущеної продукції шляхом розробки відповідних норм, еталонів і стандартів. Необхідність розробки нових та адаптації існуючих норм обумовлена особливими властивостями наноматеріалів. Чи можна вважати вуглецеві нанотрубки графітом, наночастинки срібла - сріблом, а діоксид титану - тією ж речовиною незалежно від його розміру? Без організації процесу встановлення об'єктивних вимог до нанотехнологій і нанопродукції, що забезпечують випуск і підтвердження відповідності, її вихід на ринок буде закритий.

Розвиток нанотехнологій охоплює період, що перевищує 30 років. Однак стандартизацією, безпосередньо пов'язаною з нанотехнологіями і нанопродукцією, стали займатися лише кілька років тому. Технічні комітети стандартизації (ТК) в країнах з активно розвивається нанотехнологією стали створюватися в 2004 - 2005 рр. Наприкінці 2005 р Міжнародна організація по стандартизації (International Organization for Standardization - ISO, створила новий технічний комітет ISO / TC 229 «Нанотехнології». Комітет був організований під головуванням Британського інституту стандартів, метою його є розробка міжнародних стандартів для нанотехнологій. Першочергові завдання ISO / TC 229 полягають у стандартизації в області нанотехнологій в наступних напрямках:

- терміни та визначення;
- метрологія та методи випробувань і вимірювань;
- стандартні зразки складу і властивостей;
- моделювання процесів;
- медицина і безпека;

- вплив на навколишнє середовище.

До складу технічного комітету ISO / TC 229 входять наступні робочі групи:

TC 229 / WG 1: Термінологія і номенклатура.

TC 229 / WG 2: Методи вимірювання.

TC 229 / WG 3: Охорона здоров'я, безпека та навколишнє середовище.

Відмітимо, що у США в даний час стандартизацією в області нанотехнологій займаються три організації:

- ASTM (американське товариство з випробувань та матеріалів);
- ANSI (американський національний інститут стандартів);
- IEEE (технічний комітет при Інституті інженерів з електротехніки та електроніки).

Система стандартизації нанотехнологій в рамках державної цільової програми Національна нанотехнологічна ініціатива (National Nanotechnology Initiative) підтримується 20 департаментами і агентствами, включаючи Національний інститут стандартів і технологій (NIST), Управління з контролю за продуктами і ліками (FDA), Комісію з безпеки споживчих товарів (CPSC) та Управління з охорони навколишнього середовища.

4. Кількість зареєстрованих компаній, що виробляють нанопродукти, та обсяги їх виробництва.

За останні кілька років в ряді країн значно зросли державні і корпоративні інвестиції в дослідження та технологічні розробки в різних напрямках нанотехнологій. Одночасно значно зросло число наукових робіт, публікацій і патентів, створено понад 10 000 компаній, що випускають або використовують нанопродукцію. У 2008 р нанотехнології застосовувалися в процесі виробництва, як мінімум, 80 груп споживчих товарів і понад 600 видів сировинних матеріалів, комплектуючих виробів і промислового устаткування. Тільки в області наномедицини налічується більше 152 продуктів і більше 120 компаній і дослідницьких інститутів, що розробляють ці продукти. Проте, на отриману із використанням нанотехнологій продукцію припадає менше 0,1% світового ВВП.

Успішно виконувати складні експериментальні проекти допомагає міжнародна інтеграція наукових і технологічних колективів, як академічних та університетських, так і приватних компаній. Наприклад, європейський

консорціум NanoSci-ERA об'єднує 17 організацій з 12 країн співтовариства. Він займається координацією діяльності вчених різних країн, формуванням міжнаціональних дослідницьких колективів. Найбільшими ключовими гравцями у сфері наноматеріалів на сьогодні (на думку Global Industry Analysts, Inc., GIA, - відомої у світі аналітичної компанії, заснованої в 1987 році в США) є: AMAG Pharmaceuticals Inc., Advanced Nano Products Company Limited, Antaria Limited, Altair Nanotechnologies Inc., Apex NanoMaterials, ApNano Materials, Catalytic Materials, Dendritic Nanotechnologies Inc., eSpin Technologies Inc., Hyperion Catalysis International, ILJIN Nanotech Co Ltd., Integran Technologies Inc., Nanodynamics Inc., Nanoledge, Nanophase Technologies, Oxonica Plc., Shenzhen Nanotech Port Co Ltd., Sun Nanotech Company Limited and Xintek Inc.

Найбільш великим регіональним ринком наноматеріалів на сьогоднішній день є США, де обсяг доходів в 2008 р оцінюється на рівні 1,1 мільярда доларів США. Другий у світі за величиною регіональний ринок охоплює Західну Європу і становить приблизно 30% світового ринку наноматеріалів. Імовірно самим швидкозростаючим ринком є Азійсько-Тихоокеанський регіон.

5. Обсяги інвестицій в розвиток нанотехнологій.

У США «рушійною силою» розвитку нанотехнологій є держава. Так, з 2001р. в країні реалізується федеральна програма під назвою «Національна нанотехнологічна ініціативи» (NNI) з річним бюджетом у розмірі 1 млрд. дол. У склад NNI входять 23 державних організації. Реалізація програми NNI дозволяє уряду США вирішити ряд найважливіших завдань, таких, як підтримка НДДКР в області нанотехнологій і комерціалізація результатів НДДКР бізнес-структурами. Крім того, в США реалізується постанова уряду «Про дослідження і розвиток нанотехнологій в XXI столітті», спрямована на зміцнення лідерства в галузі економіки і техніки шляхом забезпечення стійкої, довгострокової підтримки досліджень у даній сфері. Відповідно до цього документа п'ять державних організацій - Національний науковий фонд, Міністерство енергетики, Національний інститут стандартів і технології, NASA, Управління з охорони навколишнього середовища - отримали від держави фінансування в розмірі \$ 3,7 млрд. терміном на 3 роки для проведення НДДКР у сфері нанотехнологій. Крім федерального бюджету США чималі гроші вкладаються в нанотехнології також через бюджети різних штатів. Фінансування різних нанорозробок закладено в бюджетах 63% провідних американських корпорацій, включених до списку Dow Jones Industrial Average.

Прогнозується, що США займуть 30% ринку нанотехнологій (приріст - 3% в порівнянні з 2007 р). У Японії - 25% (плюс 1%), у країн Західної Європи -

20% (мінус 5%) з переважаючим внеском Німеччини, Великобританії та Франції. Решта розподілено між Китаєм, Росією, Південної Кореєю, Канадою та Австралією (мінус 10%). Таким чином, США і Японія, згідно з прогнозами, збережуть свої лідируючі позиції на ринку, при зниженні на ньому питомої ваги Західної Європи, Азії та низки інших країн.

6. Обсяги виробництва метрологічного обладнання.

Про важливість метрології свідчить найменування щорічної науково-практичної конференції «Точність народжує якість». Наноструктури є системами, що не легко піддаються аналітичному дослідженню. Тому теоретичні дослідження нанотехнологій і управління ними вимагають використання математичного моделювання з більшим обсягом обчислювальної роботи. Прогрес у галузі нанотехнологій, що вимагає використання колосальних обчислювальних ресурсів, зв'язується з розробкою квантових комп'ютерів. Квантова інформатика є першою базовою технологією, здатною забезпечити прискорення розвитку нанонауки і нанотехнологій.

Експериментальні дослідження нанотехнологій проводяться за допомогою унікальних установок: • скануючих і трансмісійних електронних мікроскопів (SEM, TEM), • атомних силових і скануючих тунельних мікроскопів (AFM, STM), установок магніто-резонансної силової мікроскопії (MRFM) • та інших експериментальних методик.

Створення відповідної бази приладів є базовою областю, необхідною для її розвитку. У той час як електронний мікроскоп залишається важливим інструментом для безлічі вимірювань, з наближенням технології до наномасштабу його все частіше доповнюють скануючі зондові мікроскопи (СЗМ), а зростаюча щільність упаковки елементів потребує метрологічної інформації в трьох вимірах.

Основа нанометрології - точне позиціонування. Розміри і кількість елементів, наприклад, в інтегральних схемах і магнітних пристроях запису даних, а значить, і тактико-технічні характеристики продукції, прямо обумовлені досягнутим рівнем точності позиціонування та обробки поверхонь. Це в свою чергу визначає розміри обладнання, необхідного для виробництва схем і запису на носії, його масу, швидкість, енергоємність і вартість.

7. Індекс «інновативності».

Фахівці одного з провідних світових банків - Credit Suisse розробили кілька нових продуктів на основі нового «Індексу інновативності» (здатності до створення нововведень) стосовно розвитку нанотехнологій (НТ) і наноін-

дустрії (НІ) у світовому масштабі (Credit Suisse Global Nanotechnology Index). Основна передумова цих експертів полягає в тому, що в найближчому майбутньому НТ / НІ виявиться проривним напрямком у розвитку економіки, науки і техніки, і які зроблять революцію в повсякденному житті людей. В якості одного з базових критеріїв визначено, що компанії, віднесені до сфери НТ, повинні мати більше 10% нанопродуктів в загальному обсязі продажів, або володіти відповідним сегментом ринку. Спеціальний індекс (Credit Suisse Global Nanotechnology Index), далі SDY, орієнтований на підключення інвесторів до участі у розвитку цього сектора економіки. Набір (банківських) продуктів на основі Credit Suisse Global Nanotechnology Index пропонує інвесторам доступ до 25 видів цінних паперів у сфері НТ. Індекс коригується кожні 6 місяців з метою виявлення нових компаній-лідерів ринку в кожному з секторів, а також для обліку різного роду нових подій / змін ситуації в даній області (вихід на IPO, поява нових продуктів і т.п.

3. ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУР І НАНОМАТЕРІАЛІВ

1. Атомні маніпуляції за допомогою СТМ

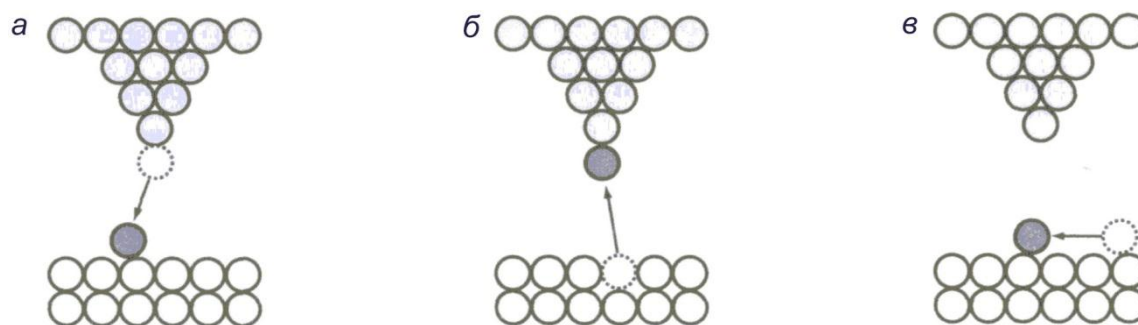
Ідеальний процес створення наноструктур - це збірка потрібної структури атом за атомом. Саме так пропонував Річард Фейнман (Richard Feynman) у 1960. З розвитком скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) ця перспектива стала реальністю.

В даний час серед різних підходів СТМ показала себе, як найбільш простий і зручний метод маніпулювання атомами. Ще одна важлива перевага СТМ полягає в тому, що і атомні маніпуляції, та одержання зображень поверхні з атомною роздільною здатністю проводиться за допомогою одного і того ж приладу. Таким чином, виникає можливість оглянути поверхню, вибрати місце, провести необхідні маніпуляції, а потім перевірити результат. Значення винаходу скануючого тунельного мікроскопа співробітниками швейцарського відділення компанії ІВМ Г. Біннігу (G. Binnig) і Г. Рорером (H. Rohrer) важко переоцінити. За цей винахід вони в 1986 році були удостоєні Нобелівської премії.

Загальною рисою усіх скануючих зондових мікроскопів є наявність мікроскопічного зонда, який приводиться в контакт (не завжди мова йде про механічне контактування) з досліджуваною поверхнею. Зонд рухається послідовно, рядок за рядком, уздовж поверхні (змінюються координати X і Y. У роботах, в яких використовувався підхід СТМ, була продемонстрована

можливість різних атомних маніпуляцій (рис. 1). В якості основних атомних маніпуляцій можна вказати наступні:

- Видалення атома з поверхні.
- Осадження атома з голки СТМ на поверхню.
- Переміщення атома по поверхні.



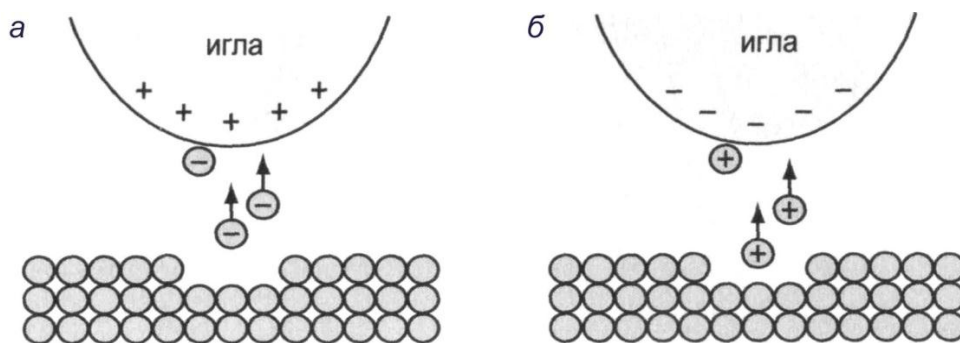
Мал. 1. Схематична діаграма, що ілюструє основні типи атомних маніпуляцій за допомогою СТМ: а - СТМ викликає переміщення атома уздовж поверхні; б - атом видаляється з поверхні і переноситься на голку СТМ; в - атом з голки СТМ осідає на поверхню

У разі вилучення вибраного атома за допомогою СТМ використовуються три основних механізми:

- міжатомної взаємодії;
- випаровування полем;
- електронно-стимульована десорбція.

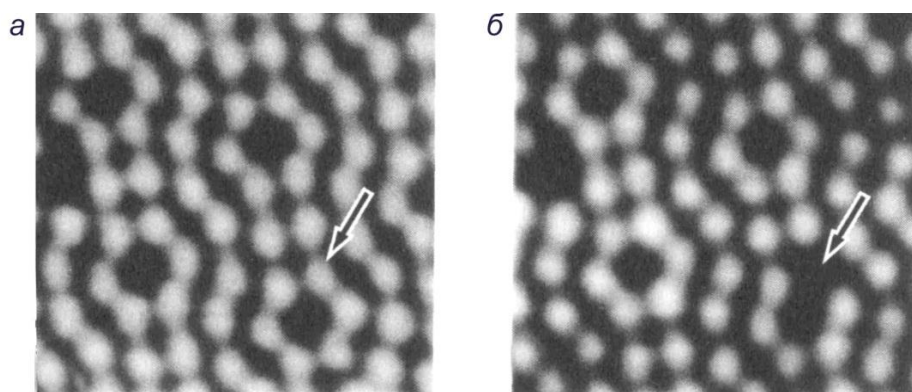
Міжатомна взаємодія. Коли голка СТМ наближена досить близько до атому на поверхні, то потенційні ями, відповідні абсорбційним місцям на голці і на поверхні зразка, перекриваються, а їх енергетичний бар'єр значно знижується. Адатамами називають відокремлені атоми, розташовані на найпершому (верхньому) суцільному атомному шарі поверхні матеріалу.

Випаровування полем. Механізм випаровування полем полягає в тому, що атом іонізується в сильному електричному полі, а потім залишає поверхню у вигляді іона під дією цього ж поля. Цей процес має місце при обох полярностях: Випаровування полем (рис. 2) починається, коли потенціал перевищує деяке порогове значення.



Мал.2 . Випаровування полем - це процес, симетричний по відношенню до полярності прикладеної напруги: а - до голки прикладений позитивний потенціал; б - до голки прикладений негативний потенціал

Як приклад на рис. 3 зображений вид поверхні Si (111) 7×7 при випаровуванні з неї полем адатома Si зі збільшенням на голці імпульсу напруги +4 В.

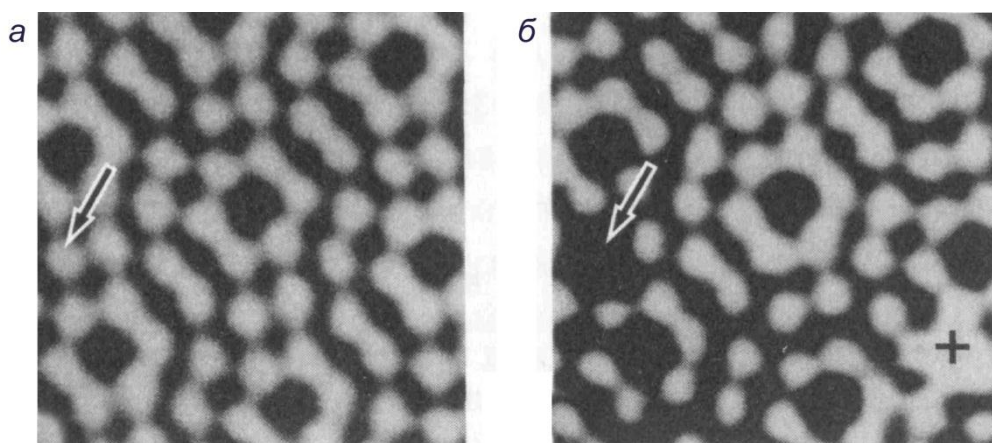


Мал. 3. СТМ зображення, що показують випаровування полем адатома Si з поверхні Si (111) 7×7 за допомогою вольфрамової голки.

Електронно-стимульована десорбція. Якщо до голки докласти негативний потенціал, то через тунельний проміжок на зразок потече струм електронів. Щільність струму при цьому досягає зазвичай дуже високих значень.

Осадження атомів

Якщо атом за допомогою голки СТМ видалений з поверхні, то потім він може бути знову повернутий на поверхню. Цю можливість ілюструє рис. 4. Слід зазначити, що осадження попередньо віддаленого атома не настільки добре відтворюваний процес, як видалення атома. Головна причина цього обумовлена тим, що віддалений атом може мігрувати по голці і його справжній стан на голці невідомий.

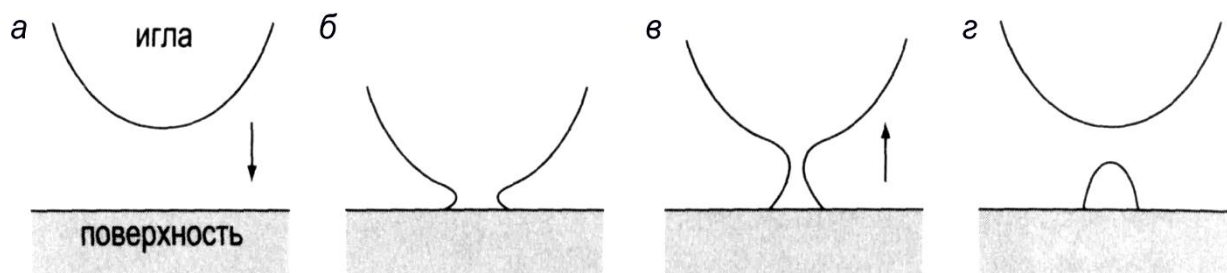


Мал. 4. Видалення і повторне осадження атома Si на поверхні Si (111) за допомогою вольфрамової голки СТМ: а - вихідна поверхня; атом, який буде видалений, позначений стрілкою; б - поверхня після атомних маніпуляцій; вакансія, що утворилася після видалення атома - позначена стрілкою, знову розміщений атом - позначений хрестом

Виявилося, що осадження не окремих атомів, а кластерів, є більш надійною методикою формування наноструктур. У цій методиці на поверхні формуються горбки нанометрового масштабу за рахунок перенесення матеріалу з голки. Для цього використовують два основні методи:

- Метод z - імпульсу,
- Метод імпульсу напруги.

Метод z - імпульсу проілюстрований схематично на рис. 5.



Мал. 5. Послідовні стадії процесу формування горбка нанометрового розміру при використанні методу z-імпульсу: а - голка наближається до поверхні; б - утворюється контакт голки із зразком; в - голка відводиться, і «шийка», що з'єднує голку і зразок стає тоншою; г - «шийка» рветься, а на поверхні залишається горбок з матеріалу голки

Відзначимо, що в залежності від матеріалів голки і зразка при практично подібних умовах на поверхні можуть формуватися не горбки, а ямки. Напрямо перенесення матеріалу в цьому випадку визначається такими параметрами, як відносна жорсткість і пружність матеріалів зразка та голки.

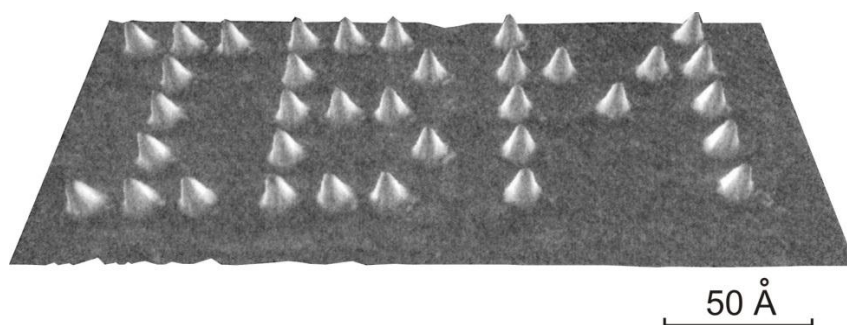
Переміщення атомів уздовж поверхні

Залежно від використовуваного типу взаємодії між голкою і зразком, виділяють два режими переміщення атомів уздовж поверхні:

- Переміщення під дією міжатомних сил;
- Переміщення під дією електростатичного поля.

Переміщення під дією міжатомних сил. Коли голка СТМ наближається до АДАТ на поверхні, між голкою і адатомом діє притягання за рахунок взаємодії Ван-дер-Ваальса. Взаємодія зростає зі зменшенням відстані між голкою і адатомом. В результаті вони найбільш слабо пов'язані з рештою атомами поверхні. Коли голка наближається до АДАТ на достатню відстань, то між ним і голкою виникає зв'язок, за рахунок якої адатом може бути переміщений в потрібне місце поверхні.

Інший наочний приклад - це створення так званого квантового «загону» (quantum corral) - кола радіуса $\sim 71 \text{ \AA}$, збудованої з 48 атомів Fe на поверхні Cu (111) (рис. 6). Квантовий «загін» діє як двовимірний яма циліндричної форми для електронів поверхневих станів. Кругові хвилі, видимі на СТМ зображенні всередині «загону» - це стоячі електронні хвилі, існування яких передбачає рішення рівнянь Шредінгера для цих граничних умов.



Мал. 6. Квазітривимірне СТМ зображення атомів Хе (мають вид опуклостей висотою $1,6 \text{ \AA}$), що утворюють на поверхні Ni (110) слово «IBM». Атоми Хе збудовані за допомогою методу переміщення адатомів під дією міжатомних сил. Висота кожної букви 50 \AA

Основним параметром, що характеризує особливості атомних маніпуляцій за допомогою міжатомних сил для даної системи, є порогова відстань від голки до поверхні. Вище порога взаємодія між голкою і адатомом занадто слабка, щоб забезпечити можливість маніпуляцій. Нижче порога взаємодія достатня для переміщення атома.

Переміщення під дією поля.

Електростатичне поле, створюване в проміжку між голкою і зразком, також може бути використано для маніпулювання атомами. У разі хемосорбції, зв'язок адсорбату з підкладкою, як правило, супроводжується перенесенням заряду і утворенням статичного диполя. Оскільки поле неоднорідне, то адсорбат буде відчувати дію градієнта потенціалу і на нього буде діяти сила.

Інструменти для створення наноструктур

Наноскопічна літографія. Літографія (від греч. *litos* - камінь і *grapho* - пишу) - спосіб друкування. У загальних методах, використовуваних для створення сучасних комп'ютерних чіпів, зазвичай застосовується оптична або рентгенівська літографія, в якій маска робиться хімічними методами, а потім світло проходячи крізь цю маску, створює потрібну структуру чіпа. Наноскопічна літографія насправді не може використовувати видиме світло, оскільки довжина хвилі видимого світла складає всього 400 нм, тому структури, що мають менший розмір, важко отримати безпосередньо цим методом.

Пір'яна нанолітографія. Один спосіб побудови довільних структур на поверхнях - це записати їх точно так само, як записуються чорнильні лінії за допомогою пір'яної ручки. Щоб зробити такі лінії в наномасштабі, необхідно мати наноручку. Зонди атомного мікроскопа є ідеальними наноручками. Принцип пір'яної нанолітографії ілюструється рис.11. У пір'яній нанолітографії резервуар «чорнило» (атомів або молекул) зберігається на кінчику скануючого зонда, який пересувається по поверхні, залишаючи за собою лінії і візерунки.

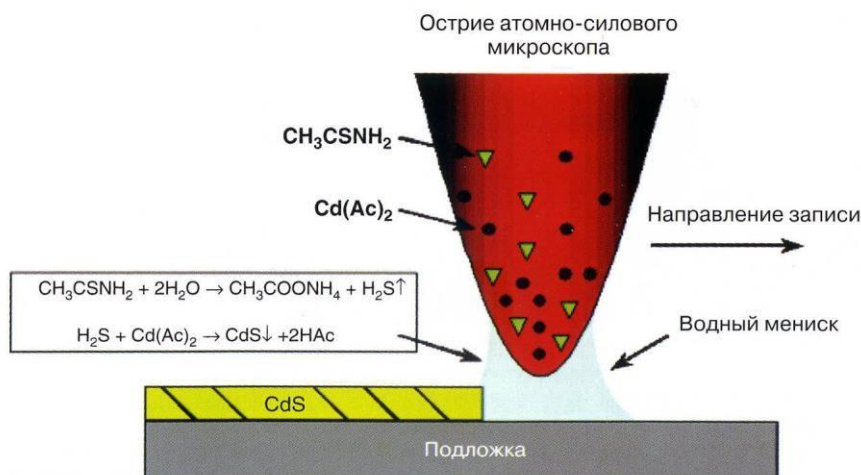


Рис.11. Принцип нанолітографії в застосуванні до нанесення наноструктур CdS на поверхні слюди і SiO₂

Даний факт робить пір'яну нанолітографію кращою технікою при створенні нових і складних структур в невеликих обсягах. Недолік процесу - він дуже повільний, на відміну від імпринт-літографії. Щоб поліпшити такий стан справ, проводяться різні дослідження, якими, в основному, займається компанія Наноінк (NanoInk).

Електронно-променева літографія. Вже говорилося, що сучасна промислова літографія за допомогою світла обмежується створенням елементів, що не перевищують використовувану довжину хвилі. Незважаючи на те, що дане обмеження можна в принципі обійти, використовуючи світло з меншою довжиною хвилі, подібне рішення може призвести тільки до проблем. Світло з меншою довжиною хвилі має велику енергію, так що можуть виникнути неприємні побічні ефекти.

Альтернативою є використання електронів замість світла. Дана електронно-променева літографія може застосовуватися для створення структур в наномасштабі. На рис.12 показано два електроди, зроблені з використанням електронно-променевої літографії для випрямлення платинових нанопровідників. Структура, яка перетинає наноскопічні електроди - це одна молекула, вуглецева нанотрубка.

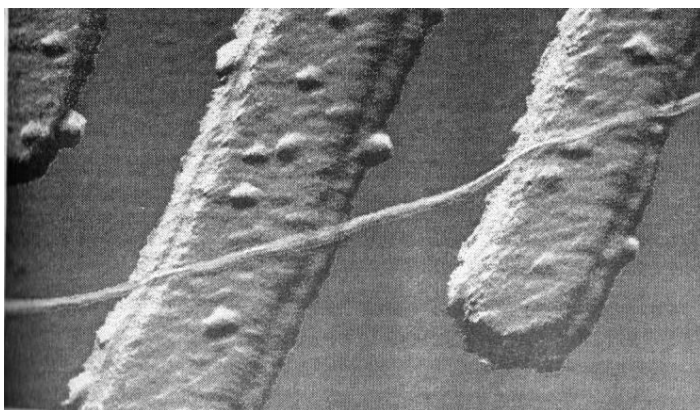


Рис.12. Два електроди, отримані з використанням електронно-променевої літографії. Світла горизонтальна структура - вуглецева нанотрубка

Електронно-променева літографія також застосовується в сучасному виробництві мікроелектроніки.

Молекулярний синтез. Створення молекул з конкретними молекулярними структурами є однією з найбільш активних і дивовижних галузей хімії. Молекулярний синтез включає створення специфічних молекул для спеціальних цілей. Значна робота з молекулярного синтезу виконується у фармакологічних компаніях і багато сучасних ліків, включаючи пеніцилін, ліпітор, є продуктами складного органічного синтезу.

Створення наноструктур із заданою геометрією в певних місцях поверхні означає наступний крок до формування молекул. Крім отримання наноструктур з конкретними хімічними властивостями і створення молекул наноскопічний синтез повинен також включати питання фізичних властивостей наноструктур. Наприклад, деякі технології доставки медикаментів включають отримання активних елементів від ліків і упаковку їх у наноскопічні оболонки, що дозволяє проходити їм у ті ділянки тіла, куди вони не могли проникнути раніше. Щоб це зробити, ліки повинні вводитися в молекулярну оболонку і тут є тільки фізична взаємодія між двома зазначеними елементами без хімічного зв'язку.

Самозбірка. Проблема більшості технологій при складанні наноструктур полягає в тому, що вони дуже нагадують ручну роботу. У будь-якому випадку ми намагаємося реалізувати наші бажання на даних дуже маленьких об'єктах. Стоїть задача - змішати реагенти і отримати наноструктури, просто дозволивши молекулам розсортувати самих себе. Метод реалізації саме такого сценарію називається самозбіркою. Принцип самозбірки полягає в тому, що молекули завжди прагнуть перейти на самий нижній з доступних для них рівнів енергії. Якщо цього можна домогтися, з'єднавшись з іншими молекулами, молекули з'єднуються. Якщо допоможе переорієнтація їх фізичних положень, молекули переорієнтуються.

Відповідно до закону Кулона, це найчастіше сили, що визначаються взаємодією зарядів. Методи самозбірки ґрунтуються на ідеї створення таких компонентів, які подібно до стрілки компаса, природно організовують себе так, як потрібно нам. Сили, задіяні в самозбірці, звичайно слабкіше сил, що утримують молекули разом. Це слабкі взаємодії кулонівського типу, які повсюдно виявляються в природі. Наприклад, водневий зв'язок, який пов'язує водень однієї молекули рідкої води з атомом кисню інший і не дає молекулам стати водяною парою при кімнатній температурі. Водневі зв'язки також допомагають утримати білки в певній тривимірній структурі, що необхідно для виконання їх біологічної функції.

При самозбірці наноконструктор вводить певні атоми і молекули на поверхню або на раніше зібрану наноструктуру, потім молекули вирівнюють себе в певних положеннях, іноді формуючи слабкі зв'язки, а іноді - сильні ковалентні зв'язки, мінімізуючи загальну енергію. Великою перевагою самозбірки є можливість підготовки великих структур без необхідності налаштовувати окремі наноструктури (що доводиться робити при побудові нанооб'єктів за допомогою атомного силового мікроскопа, скануючого мікроскопа і пір'яний літографії).

Самозбірка не обмежується сферою електроніки. Самозбираючі структури можна використовувати для таких прикладних галузей, як захист поверхні від корозії, або додання поверхні таких властивостей, як слизькість, липкість, вологість і сухість. Самозбірка - це найважливіша з усіх технологій нановиробництва внаслідок її універсальності, здатності виробляти структури на різних масштабах довжини і низької вартості.

Наноскопічне вирощування кристалів. Іншим різновидом самозбірки є вирощування кристалів. Кристали, подібні до солей і складаються з іонів, називаються іонними. Кристали, які складаються з атомів, називаються атомними, а з молекул - молекулярними. Наприклад, хлорид натрію (NaCl) - це іонний кристал, а сахароза ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) - це молекулярний кристал.

Кристали можна вирощувати з розчину, використовуючи кристали-зародки, шляхом введення невеликого кристала (затравки) в середовище, де є компоненти цього матеріалу (зазвичай це розчин), після чого відбувається контрольоване зростання більш великого монокристала. Кремнієві блоки, використовувані для створення мікročіпів, створюються, або «вирощуються», саме таким чином.

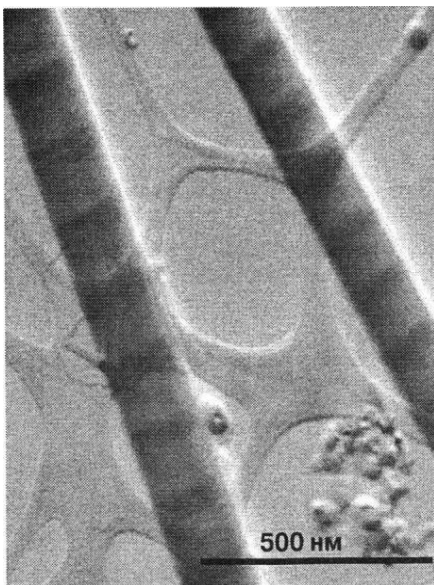


Рис.13. Два паралельних нанопроводи. Світлий колір - кремній, темний - кремній / германій

Розумно вибираючи кристали-зародки і умови росту, можна зробити так, щоб кристали мали незвичайні форми.

Полімеризація. Полімеризація широко використовується для отримання нанорозмірних матеріалів і навіть більших молекул. Наприклад, дія епоксидного клею полягає у створенні довголанцюгових полімерів при

змішуванні двох компонентів епоксидної смоли. Зазвичай такі промислові полімери, як полістирол, поліетилен або полівінілхлорид, побудовані з дуже великих молекул з різними структурами. Керована полімеризація, в якій один мономер послідовно з'єднується з іншим, дуже важлива для побудови специфічних заданих структур.

Побудова ланцюжків ДНК важливо з багатьох міркувань. У сучасній біотехнології дані ланцюжки використовуються для створення нових біологічних структур (лікарські препарати, біосумісні матеріали, білки). Синтезовані шаблони ДНК вводяться в ДНК бактерії, а бактерія потім виробляє безліч копій даного білка. Модифікація ДНК бактерії виробляється з використанням ряду хімічних перетворень. Це дозволяє ефективно будувати білкові фабрики для отримання практично будь-якого обраного протеїну. Приклад того, як це можна використовувати - отримання білка інсуліну для лікування діабету.

Відомі два основних типи первинних нанорозмірних будівельних блоків, які складають основу матеріалів і пристроїв:

- нульмірні (0Д - наночастинки, нанокластери, нанокристали);
- одномірні (1Д - нанотрубки, нановолокно, нанодріт).

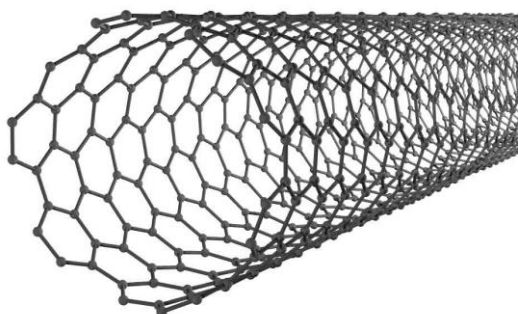


Рис.16. Вуглецеві нанотрубки

Безпосереднє введення цих нанодеталей в існуючі матеріали для поліпшення їх властивостей часто називається інкрементальною нанотехнологією. Однак самозбірка нанорозмірних будівельних блоків у двох-тривимірні структури може призвести до абсолютно нових можливостей, і носить назву еволюційної нанотехнології.

Нульмірні наноматеріали. Нульмірні структури - це найпростіші типи будівельних наноблоків, їх діаметр становить менше 100 нм.

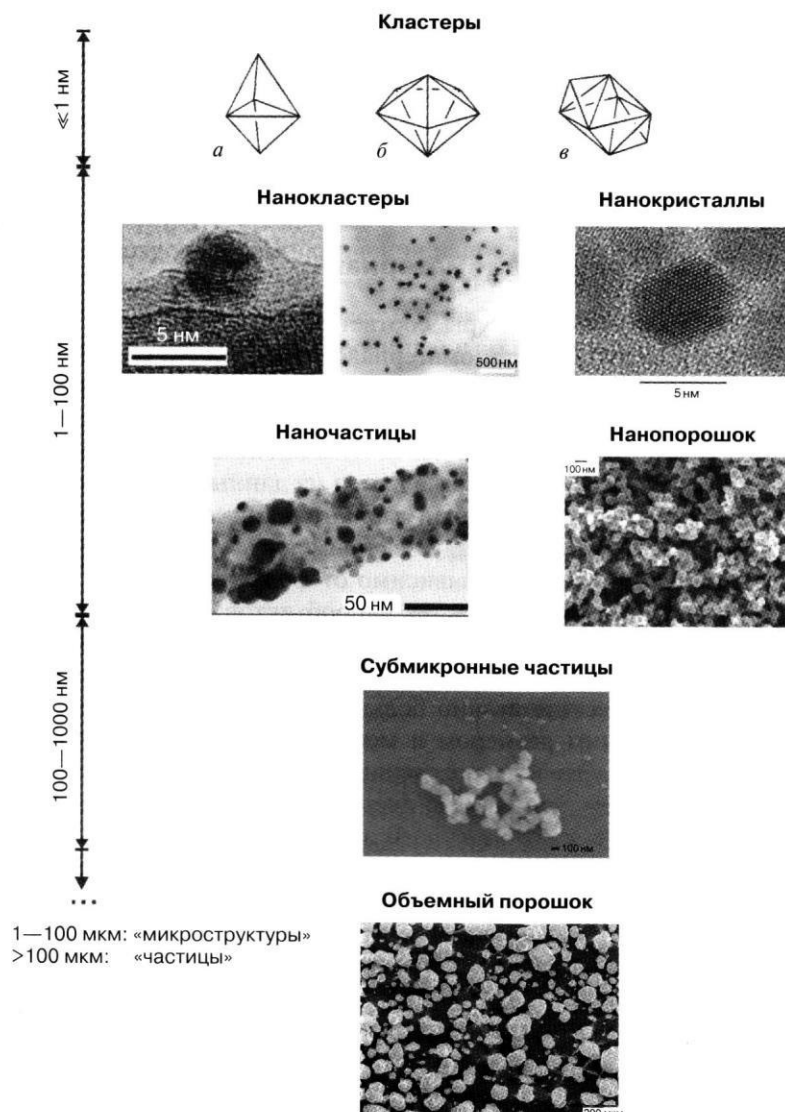


Рис.17. Номенклатура нульмірних наноструктур.

На відміну від нанокристалів, нанопорошок складається з нанорозмірних аморфних частин. Діапазон розмірів між нано- і макро- носить назву субмікронного. Термін «наночастинки» (рис.17) рекомендується застосовувати для позначення всіх нульмерних, незалежно від форми та розміру, якщо він укладається в нанодіапазоні, а також нанооб'єктів, які аморфні і мають неправильну форму. Для об'єктів з меншим розміром і меншою дисперсією більше підходить назва «нанокластери». Важливо знати різницю між наночастинками (нанокластерами) і традиційними колоїдами (табл.5).

Таблиця 5. Порівняння нульмірних наноструктур і традиційних колоїдних систем

Наночастки, нанокластери	Колоїди
Розмір 1-100 нм (нанокластери 1-10 нм)	Розмір зазвичай перевищує 10 нм
Гомогенний хімічний склад	Склад, як правило, визначається нечітко
Дисперсія розподілу за розміром не більше 15% (для нанокластерів менше, ніж для наночастинок)	Дисперсія більше 15%
Відтворений синтез (контроль, розміру, форми і складу)	Низька відтворюваність, особливо форми і розміру часток
Відтворювані фізичні властивості і каталітична активність	Властивості практично невідтворені (наприклад, каталітичні)
Розчиняються в полярних (або неполярних) розчинниках (залежно від каталізатора)	Як правило, розчинні тільки в полярних розчинниках
Зовнішні поверхні не містять сорбованих молекул	Містять поверхневі активні групи (-ОН, -Х і т.д.)

Запропонована номенклатура відноситься до аморфних нульмірних наноструктур. За аналогією з об'ємними матеріалами, будь кристалічний наноматеріал слід вважати нанокристалічним. Цей термін доречно відносити лише до монокристалічних матеріалів. Якщо частина його все ж аморфна, доречніше, залежно від розмірів, користуватися терміном «наночастка» або «нанокластер». Для визначення кристалічності наноматеріалів використовується трансмісійний електронний мікроскоп (ПЕМ), особливо в поєднанні з електронною дифракцією (рис.18).

Перші складні нульмерні структури: фулерени.

Сучасна «нанотехнологічна революція» в середині 1980-х років отримала додаткове прискорення у зв'язку з відкриттям вуглецевих нанокластерів, названих фулеренами (наприклад, C_{60} , рис.20).

За це відкриття Р.Смолі, Р.Керлу і Г.Крато була присуджена Нобелівська премія з хімії за 1996 р. В даний час фулерени застосовуються як контрастні матеріали (агенти) в томографії (використовується внутрішній обсяг їх молекул), для точкової доставки ліків, при створенні надпровідників, а також протибактеріальних засобів. Термін «фуллерен» відноситься до цілого класу клітинних вуглецевих кластерів, що містять точно 12 п'ятичленних циклів і змінну кількість шестичленних (наприклад, в молекулі C_{60} 20 шестичленних циклів). Фуллерен, як і багато інших важливих матеріалів, наприклад, тефлон або найлон, був отриманий випадково. Він утворився в експериментах по

імітації атмосфери багатій на вуглець червоних зірок-гігантів. У результаті відкритий C_{60} був названий «небесною сферою, яка впала на землю».

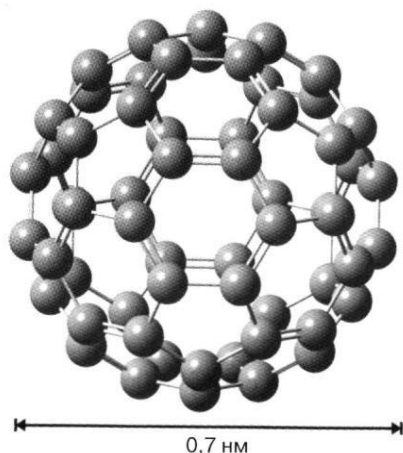


Рис.20. Молекулярна структура C_{60} .

Експериментальна установка складалася з лазерного випарника, графітової мішені в потоці гелію, де випаровувані атоми об'єднувалися в кластери. Газ охолоджувався за рахунок надзвукового розширення. Для отримання інших продуктів до газу-носія можна додавати і реакційно-здатні домішки, наприклад, азот або водень. В даний час цей спосіб, в залежності від природи мішені і складу газового потоку, застосовується для отримання нанокластерів самих різних металів напівпровідників (наприклад, кремнію) та ізоляторів (наприклад, корунду).

Перший синтез великої кількості фулерену був проведений в 1989р Хаффманом і Кречмером. При цьому вдалося отримати достатню кількість C_{60} , щоб підтвердити його ікосаедричну структуру.

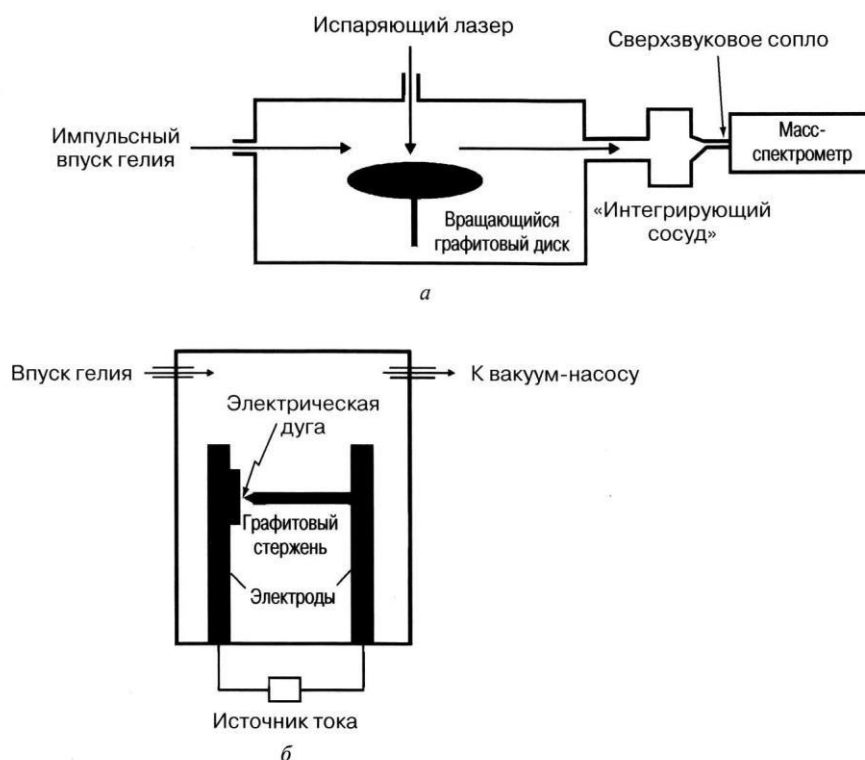


Рис.21. Схематичне зображення перших установок по одержанню фулеренів: а - система ультразвукового лазерного випаровування Смолі-Керла; б - електродугова установка Хаффмана-Кречмера

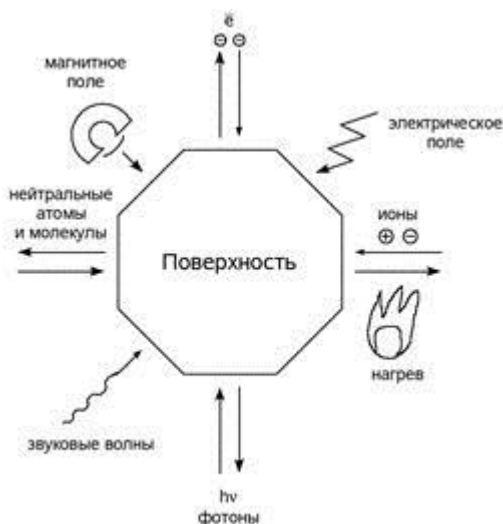
2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ І АНАЛІЗУ НАНОСТРУКТУР

Розробка сучасного устаткування, використовуваного при аналізі наноматеріалів, стала своєрідним прискорювачем у створенні наноматеріалів. Варто знати і розуміти основні методи досліджень, які можуть стати в нагоді для подальшого розвитку нанотехнологій.

- Електронний мікроскоп,
- СЗМ,
- АСМ,
- СТМ,
- Системи нанопозиціювання,
- Нанотермометр,
- Нанотерези,
- Нанопінцет,
- Оптичний пінцет,

- Наноіндентер.

Для детального дослідження мікро- та наноструктур різної природи існує багато різноманітних методів, в яких наноструктурні матеріали зондуються (рис.) різними полями.



Мал. Методи зондування поверхні зразка

У всіх згаданих методах застосовується принцип опромінення досліджуваного об'єкта потоком частинок і детектування результатів взаємодії пучка частинок з об'єктом дослідження. У скануючій зондовій мікроскопії (СЗМ) використано інший принцип: замість зондуєчи частинок в ній використовується твердотільний механічний зонд у вигляді голки і детектується результат взаємодії голки з поверхнею досліджуваного об'єкта. При цьому може використовуватися взаємодія різної природи (механічна, електростатична, магнітна, електромагнітна.)

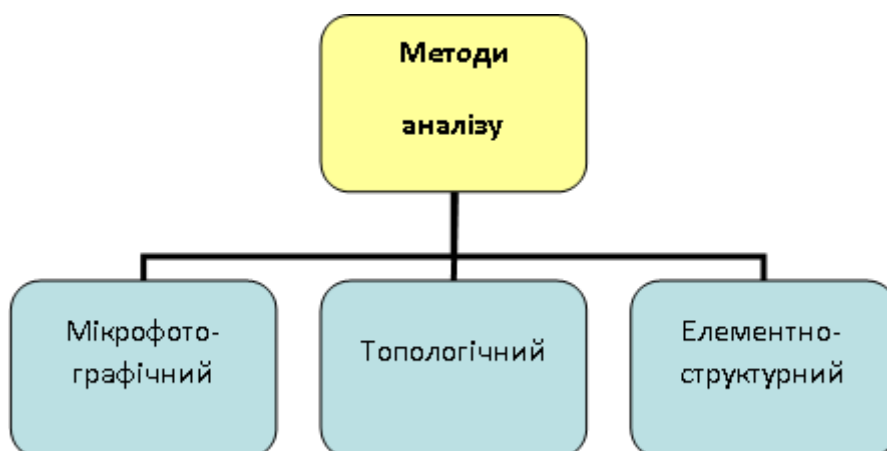


Рис. . Схема методів аналізу мікро- і наноструктурних матеріалів.

Необхідна також діагностика електронних, оптичних, магнітних, механічних і інших властивостей нанооб'єктів на наноскопічному рівні.

Серед методів, що застосовуються для діагностики наноматеріалів, застосовуються такі методи дослідження поверхні, як дифракція електронів (дифракція повільних електронів, дифракція відбитих швидких електронів), польові методи (польовий електронний і іонний мікроскопи), методи скануючої зондової мікроскопії (скануюча тунельна мікроскопія, атомно-силова та магнітно-силова мікроскопія), рентгенівська спектроскопія і дифракція (малокутове рентгенівське розсіювання, рентгенівська спектроскопія поглинання), електронна спектроскопія (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, ультрафіолетова електронна спектроскопія, електронна Оже-спектроскопія), оптична і коливальна спектроскопія (Раман-спектроскопія), Месбауерівських (гамма - резонансна) спектроскопія, методи радіоспектроскопії (ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс). Це далеко не повний перелік «наноінструментарія». Тому створення нових методів вивчення наноматеріалів триває.

Моделювання наноструктур

Щоб побудувати нанооб'єкт, наприклад наноробот, або нову молекулу, потрібно спочатку детально розробити її структуру і технологію створення. Щоб уникнути конструювання численних дорогих прототипів наносистем інженери використовують моделі.

Молекулярні моделі можуть бути різними. Оскільки моделі кольорових кульок погано відображають реальні властивості молекул, нанотехнологи зазвичай використовують комп'ютерні моделі, в яких можна задати справжні закони квантової фізики. Засноване на потужному математичному апараті, комп'ютерне моделювання відіграє ключову роль у розробці наносистем. Інженери, дизайнери та архітектори давно використовують переваги комп'ютерного моделювання, застосовуючи в роботі відомі програми, такі як MathCAD, AutoCAD, ArchiCAD і т.п. При цьому більшість необхідних розрахунків, заснованих на теоретичних даних, беруть на себе комп'ютерні програми. При сучасному рівні знань, можна судити про квантові закони з великою достовірністю, вести розрахунок і моделювання наноструктур. Існують кілька основних типів математичного моделювання в нанотехнології:

Розроблено багато програмних засобів, орієнтованих на дослідження нанооб'єктів (табл.) . У цих програмах використовуються різні способи дослідження стану сукупностей атомів і молекул і, зокрема, розрахунку їх потенційної енергії. Найбільш зручний інтерфейс - у програмного продукту Nanoengineer-1 компанії Nanorex. У програмі передбачено моделювання за основними параметрами нанотрубок, ДНК, пептидів, графену, кристалічних

граток. Є декілька налаштувань по візуалізації, у тому числі щодо створення тривимірного зображення. Відмінною особливістю програми є можливість побудови найпростіших механізмів з молекул.

Наносистеми аналізуються кількома методами молекулярної динаміки та квантової хімії, обумовленими модулями. У програмі Vega-ZZ є великий вибір налаштувань аналізу методом молекулярної динаміки. Програма поширюється вільно, але потрібна безкоштовна реєстрація через Інтернет. Програмний продукт Nanotube Modeler компанії JCrystalSoft - умовно безкоштовна програма. Без реєстрації вартістю 100 \$ за Classroom License програма може моделювати різні наносистеми: нанотрубки всіх видів, включаючи закриті; фулерени, графени, наноконуси. Моделювання супроводжується інформацією про декартових координатах всіх атомів.

Табл 1. Приклади нанотехнологічних САD-програм

Тип моделювання	Приклади програм
Візуалізаційні	RasMol
Обчислювальні	Chem3D
Інженерні	NanoXplorer

Візуалізаційне моделювання

Найбільш проста з сучасних візуалізаційних програм - невелика програма RasMol, яка нічого не розраховує, але дозволяє спостерігати в тривимірному просторі наноструктури, створені іншими. У програмі можна гарно розглянути наноструктури (рис. 1) , покриття, побачити хімічні елементи, зв'язки і групи, а також експортувати результати в графічний файл. На сайті www.pdb.org є моделі всіх відомих білків і біомолекул.

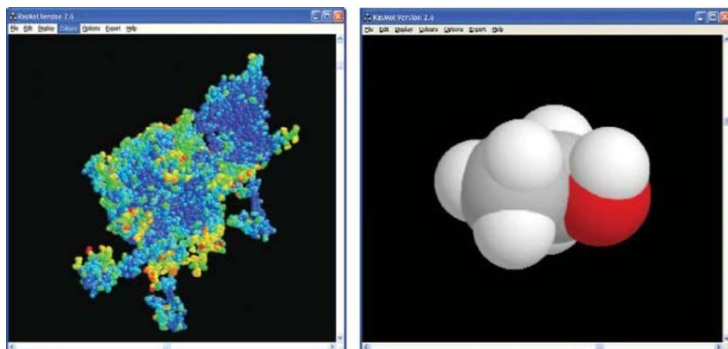
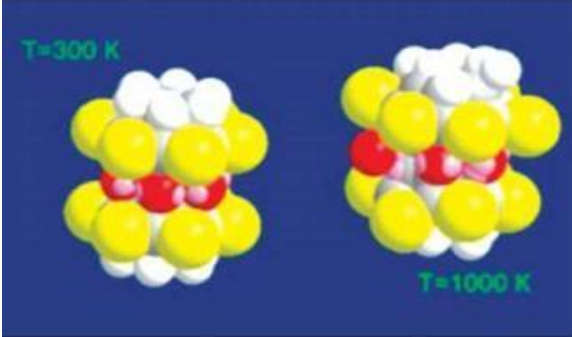
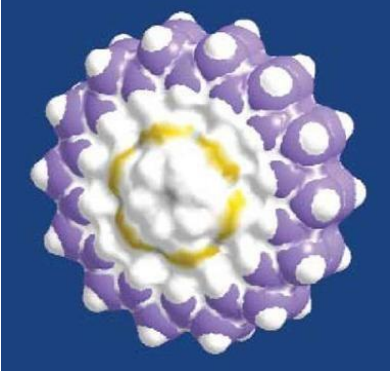


Рис. 1. Наноструктури у вікні програми RasMol. Вірус SV40 і молекула етилового спирту

Обчислювальне моделювання.

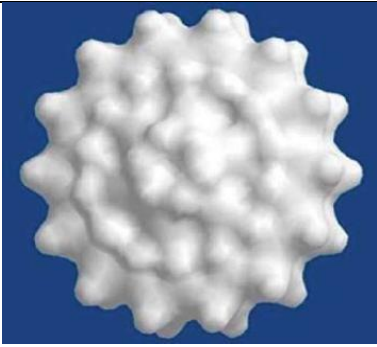
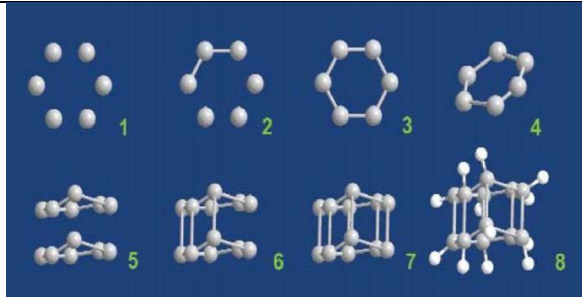
Дивитися чужі моделі наноструктур, звичайно цікаво, але набагато цікавіше будувати їх самим. Для цього використовують математичне моделювання методами квантової механіки, молекулярної динаміки і різні статистичні підходи. З їх допомогою можна побачити не тільки тривимірну модель об'єкта, але і його поведінку при дії температури, електромагнітних полів, гамма-квантів, та ін. Розглянемо одну з популярних програм - Chem3D. Графічний інтерфейс робить її дуже зручною та зрозумілою:

- будь-яку хімічну формулу можна набрати на клавіатурі, після чого на екран автоматично виводиться графічне зображення молекули;
- існують різні види моделей молекул: стержнева, шаростержнева, Ван-дер-ваальсова та інші;
- можна "вручну" зібрати наноструктуру, і програма Chem3D сама оптимізує її, представляючи реальне розташування атомів;
- молекулярна механіка дозволяє "нагріти" структуру, вплинути на неї електромагнітними полями і подивитися динаміку цих взаємодій;
- можна моделювати досить складні структури;

		
Рис. . Модель логотипа «нагріта» від 300 К до 1000К	Рис. Модель складного наномеханізму	

можна розглянути наноструктуру так, як би вона виглядала в атомно-силовому мікроскопі;

- основні молекули, необхідні для наномоделей, вже створені, і зберігаються в базі даних.

	
<p>Рис . Картина Ван-дер-ваальсових сил на поверхні нанооб'єктів</p>	<p>Рис . Процес побудови наностержня діаметром шостій атомів вуглецю</p>

Якщо ж необхідно побудувати структуру з окремих атомів і подивитися, як вона буде виглядати в реальності, то можна створювати окремі атоми, набираючи їх символи відповідно до таблиці Менделєєва, а потім з'єднати їх хімічними зв'язками.

Інженерне моделювання

Розглянемо програми, що допомагають інженеру-нанотехнологу створювати наносистеми, які потім можна випробувати, піддаючи різним тестам. Опис дизайну нанодеталей повинен бути параметричним. Тобто, якщо потрібно побудувати нанотрубку, то необхідно створити модель однієї секції нанотрубки, вказавши її довжину. Задаємо потім довжину всієї нанотрубки і програма самостійно дублює модель однієї секції потрібну кількість разів.

Компанія NanoTitan розробила ієрархічну мову опису наноструктур - nanoML (на основі мови XML). З її допомогою можна описати наносистему на молекулярному рівні, а також визначити її основні електричні, оптичні, інші фізичні властивості. За допомогою програми можна створити різноманітні моделі.

Прогрес комп'ютерного моделювання наноструктур дуже сильно залежить від потужності наявних комп'ютерів та ефективності обчислювальних алгоритмів. Чим потужніше комп'ютер і чим оптимальніше його програма, тим більш складну наносистему можна спроектувати. За допомогою програми NanoXplorer розроблено вже чимало складних і функціональних наносистем (рис.).

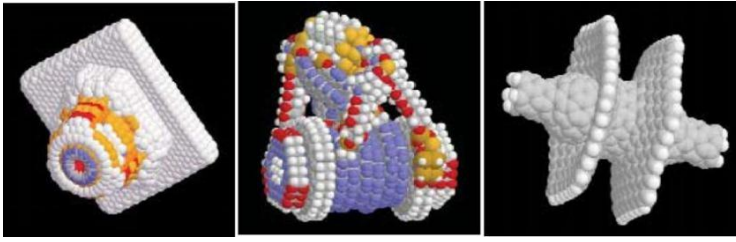


Рис. Моделі наносистем: а) нанонасос для атомів Ne, б) наноманіпулятор, в) нанопідшипник з вуглецю

Відмітимо, що у квантових комп'ютерах майбутнього квантові процеси будуть моделювати самі себе.

Квантовомеханічне обґрунтування поняття міжатомного потенціалу

Атомістичне моделювання ґрунтується на математичному описі взаємодії між атомами. Від точності цього опису залежить успіх вирішення конкретного завдання і точність прогнозів, зроблених на основі результатів моделювання. При моделюванні класичними методами взаємодія описується за допомогою потенційної функції, що визначає залежність потенційної енергії системи атомів від їх координат. Сили, що діють на атоми, обчислюються з цього потенціалу:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} \equiv -\nabla_i U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.1)$$

Насправді, атоми є квантовими об'єктами, і класичний опис стосовно до їхнього руху являє собою наближення. Взаємодія атомів здійснюється через електрони, що не входить в класичні рівняння. Щоб зрозуміти, наскільки обґрунтованим є уявлення про потенціал міжатомної взаємодії, розглянемо рівняння Шредінгера для нейтральної системи (кристала або молекули), що складається з ядер і електронів:

$$H\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_\alpha) = E\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_\alpha)$$

де повна хвильова функція системи, що є функцією координат ядер і електронів (тут і далі індекси, позначені латинськими літерами, пробігають номери всіх ядер, а грецькі індекси - номери всіх електронів). Оператор Гамільтона системи H дорівнює,

$$H = T_R + T_r + V(\vec{R}_i, \vec{r}_\alpha) \quad (1.3)$$

де $T_R = -\hbar^2 \sum_i \nabla_i^2 / 2M$ - оператор кінетичної енергії ядер (M - маса ядер),

$T_r = -\hbar^2 \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 / 2m_e$ - оператор кінетичної енергії електронів (маса електрона), а

$$V(\vec{R}_i, \vec{r}_\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_\alpha|} \quad (1.4)$$

являє собою потенційну енергію взаємодії всіх частинок, що складається з енергій взаємодії ядер, електронів між собою і ядер з електронами. Для спрощення завдання можна використовувати адіабатичне наближення, запропоноване в 1923р Борном і Оппенгеймером. Це наближення ґрунтується на тому, що ядра, які мають масу в десятки тисяч разів більшу, ніж маса електрона, рухаються значно повільніше електронів, тому оператор кінетичної енергії ядер можна розглядати як мале збурення:

$$H = H_0 + T_R$$

$$H_0 = T_r + V(\vec{R}_i, \vec{r}_\alpha)$$

Рівняння Шредінгера з незбуреним гамільтоніаном H_0 ,

$$H_0 \varphi(\vec{r}_\alpha; \vec{R}_i) = \varepsilon_n(\vec{R}_i) \varphi(\vec{r}_\alpha; \vec{R}_i)$$

являє собою задачу пошуку стаціонарних станів системи при нерухомих ядрах, тобто при постійних \vec{R}_i . При цьому хвильові функції системи в нульовому наближенні $\varphi(\vec{r}_\alpha; \vec{R}_i)$ та енергії стаціонарних станів $\varepsilon_n(\vec{R}_i)$ залежать від координат ядер, як від параметрів. Розглядаючи тепер рівняння Шредінгера для збуреної системи

$$(H_0 + T_R) \Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_\alpha) = E \Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_\alpha)$$

у відповідності з теорією збурень розв'язок слід шукати у вигляді розкладання по власних функціях оператора H_0 :

$$\Psi(\vec{R}_i, \vec{r}_\alpha) = \sum_n \Phi_n(\vec{R}_i) \varphi(\vec{r}_\alpha; \vec{R}_i) \quad (1.8)$$

Після перетворень одержимо систему рівнянь,

$$[T_R + \varepsilon_m(\vec{R}_i)] \Phi_m(\vec{R}_i) = E \Phi_m(\vec{R}_i) + \sum_n \Lambda_{mn} \Phi_n(\vec{R}_i) \quad (1)$$

де оператор Λ_{mn} має вигляд,

$$\Lambda_{mn} = \frac{\hbar^2}{M} \sum_i \int \varphi_m^*(\vec{r}_\alpha; \vec{R}_i) \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} \varphi_n(\vec{r}_\alpha; \vec{R}_i) d\vec{r} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_i} - \int \varphi_m^*(\vec{r}_\alpha; \vec{R}_i) T_R \varphi_n(\vec{r}_\alpha; \vec{R}_i) d\vec{r}$$

і $d\vec{r} = d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_e}$ елементарний об'єм у просторі координат всіх електронів.

Розглядаючи оператор Λ_{mn} як малий, систему рівнянь (1) можна розв'язувати методом послідовних наближень. У нульовому (адіабатичному) наближенні цим оператором нехтують, і тоді система рівнянь (1) розпадається на систему незалежних рівнянь

$$[T_R + \varepsilon_m(\vec{R}_i)] \Phi_{mv}^0(\vec{R}_i) = E_{mv}^0 \Phi_{mv}^0(\vec{R}_i) \quad (2)$$

для кожного стану руху електронної підсистеми, що визначається квантовими числами m .

З рівнянь (2) видно, що рух ядер характеризується потенційною енергією $\varepsilon_m(\vec{R}_i)$, яка відповідає енергії електронів при фіксованих координатах ядер. Ця енергія при переході до класичного опису руху ядер і відповідає потенційної енергії міжатомної взаємодії $U(\vec{R}_i)$. Таким чином, поняття міжатомного потенціалу знаходить квантовомеханічне обґрунтування в адіабатичному наближенні.

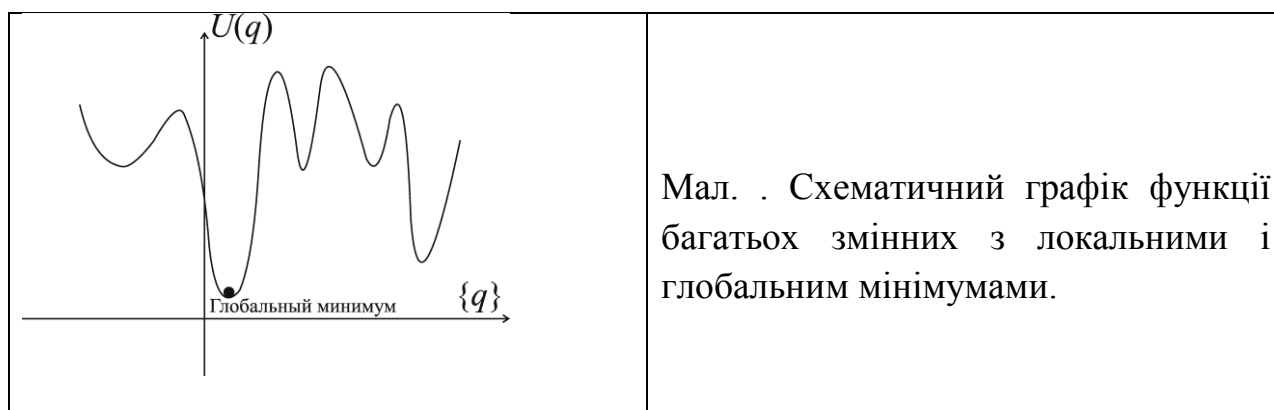
Метод мінімізації енергії

Побудована для моделювання атомна система в початковому стані, як правило, має конфігурацію, що далеко не відповідає мінімуму потенційної енергії взаємодії атомів. Якщо цю систему залишити самій собі, вона буде релаксувати до стану з мінімумом енергії. У багатьох дослідженнях, спрямованих, наприклад, не на з'ясування динамічної поведінки, а на визначення структури дефектів, знаходження такого стану є основним завданням. Таке завдання, наприклад, виникає, при дослідженні структури точкових дефектів або дислокацій або меж зерен. Метод комп'ютерного моделювання, який реалізує знаходження конфігурації атомної системи, відповідно з мінімумом потенційної енергії, називається методом мінімізації енергії або, молекулярної статикою.

Фізично структура, яка визначається методом мінімізації енергії, являє собою рівноважну структуру, яку має атомна система при температурі $T = 0$ К. Математично задача знаходження рівноважної структури полягає в мінімізації повної потенційної енергії взаємодії системи $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, яка являє собою складну функцію багатьох змінних. Тому для вирішення цього завдання використовуються найбільш ефективні методи і алгоритми, розроблені в математиці для мінімізації функцій.

Таких алгоритмів є багато. Практично всі вони засновані на розрахунку градієнта функції, що мінімізується (в даному випадку $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$) на кожному кроці і складанні деякої ітераційної схеми, що приводить до багатовимірної точки, в якій цей градієнт дорівнює нулю (необхідна умова мінімуму), а другі похідні позитивні (достатня умова мінімуму). Алгоритми розрізняються саме реалізацією цієї ітераційної схеми. Одним із широко використовуваних в програмах атомного комп'ютерного моделювання методів є метод сполучених градієнтів.

Найбільш важкою проблемою при мінімізації енергії є знаходження глобального мінімуму, тобто стану з дійсно найменшою енергією, яка можлива серед усіх конфігурацій. Складні багатовимірні функції мають безліч локальних мінімумів (див. Рис.), і той з них, в якому функція має найменшим значенням, називається глобальним.



Якщо вихідна конфігурація виявилася поблизу одного з локальних мінімумів, і не збігаються з глобальним, то релаксація будь-яким з методів приводить до цього мінімуму. Для атомної системи такий стан є метастабільним, з якого при нульовій температурі вона ніколи не вийде. Таким чином, стабільна структура з мінімальною енергією виявляється доступною не з будь-якого початкового стану. Знайшовши той чи інший метастабільний стан, ніколи не можна визначити, чи є він стабільним, якщо не перебрані всі можливі локальні мінімуми. Більш того, немає способів визначення, скільки локальних мінімумів існує для даної системи. Для вирішення цієї проблеми не існує загальних методів. Частково подолати її допомагає використання методу молекулярної динаміки (МД).

Розрахунок термодинамічних величин в методі молекулярної динаміки

Коли після певного числа кроків МД в системі встановилася рівновага, можна "вимірювати" її термодинамічні параметри. Для цього значення

відповідних динамічних величин усереднюються в часі. Фізичні властивості динамічних величин, як правило, є функціями координат і швидкостей. Припустимо, миттєве значення деякої фізичної величини в момент часу t .

$$A(t) = f(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t), \vec{v}_1(t), \dots, \vec{v}_N(t))$$

Тоді її середнє значення дорівнює,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{k=1}^{N_T} A(k)$$

де k - індекс, який набуває значень з часом від 1 до деякого великого числа N_T .

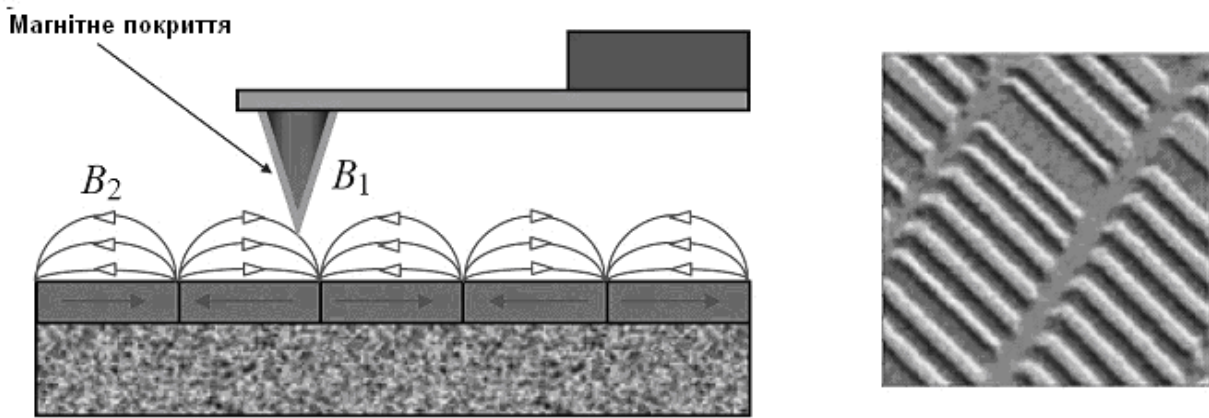
Існує два еквівалентних шляхи практичної реалізації такого усереднення.

1). Величина $A(t)$ розраховується на кожному кроці з часом в процесі "прогонки" програми МД. Сума $\sum_i A(t)$ також оновлюється після кожного кроку. В кінці роботи програми МД середнє значення знаходиться відразу діленням суми на число кроків. Цей спосіб кращий, коли розрахунок величини простий, або дуже важливий.

2). У процесі роботи програми МД координати (i / або швидкості) періодично записуються у файл. Окрема програма, що запускається після МД, обробляє записані дані, розраховуючи необхідні середні. Цей спосіб вимагає великого обсягу на диску, так як пов'язаний із збереженням величин (координат і проєкцій швидкостей всіх частинок) для кожного з великого числа кроків. Однак він зручний в іншому відношенні: Програма МД «проганяється» тільки один раз, а її результати можуть бути багато разів використані для розрахунку різних термодинамічних величин. Цей метод використовується, якщо розраховуються величини складні, пов'язані з використанням даних в різні моменти часу і т.д.

Магнітно - силова мікроскопія

Магніто-силовий мікроскоп використовує крім Ван дер Ваальсових сил, магнітні дипольні сили. У процесі віддалення на віддаль $10 \div 50$ нм на зону здійснюють вплив практично лише магнітні сили. У такому випадку відхилення зонду від прямолінійного руху пов'язане саме з магнітною взаємодією. Схема дії магнітно-силового мікроскопа показана на рис. 1.



Мал. 1. Схема дії магніто-силового мікроскопа.

Магнітно-силова мікроскопія (МСМ) є ефективним засобом магнітних досліджень на субмікронному рівні. Зображення, одержувані за допомогою МСМ відображають просторовий розподіл деяких параметрів, що характеризують магнітну взаємодію зонд-зразок, тобто силу взаємодії, амплітуду коливань магнітного зонда та ін. Датчик МСМ є звичайним кремнієвим датчиком, покритим тонкою магнітною плівкою. МСМ виміри дозволяють з високою роздільною здатністю досліджувати магнітну доменну структуру, проводити запис і зчитування інформації в магнітному середовищі, досліджувати процеси магнітного перемагнічування і т.д.

Найбільш важливою проблемою МСМ є відокремлення магнітного зображення від зображення рельєфу. Для вирішення цієї проблеми магнітні вимірювання проводяться з використанням двухпрохідної методики. На першому проході визначається рельєф з використанням контактних, або переривчасто-контактних методів. На другому проході зонд підводиться і на нього діють тепер тільки дальнодіючі магнітні сили.

1. Статична МСМ (С ЧСЧ).

При використанні цього методу МСМ реєструється відхилення кантилевера, обумовлене магнітним взаємодією між зондом і зразком. Величина магнітної сили,

$$\vec{F} = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{H}$$

де m - ефективний магнітний момент зонда, H - поле розсіювання зразка.

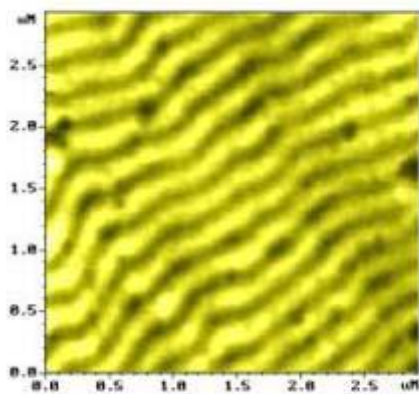
2. Динамічна МСМ (Д ЧСЧ).

На другому проході для визначення параметрів магнітної сили використовуються резонансні коливання кантілевера (як в уривчато-контактному методі). У цьому методі МСМ реєструється похідна магнітної сили. Припускається, що при взаємодії голки з поверхнею, голку можна вважати магнітним диполем.

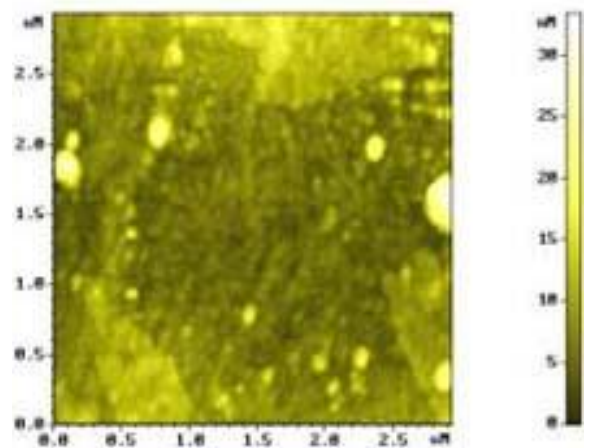
Під час сканування поверхні відділяють геометричний фактор рельєфу від магнітного. Для цього зонд проходить по одному тому самому місцю два рази. Перший раз він рухається по поверхні у контакті з нею, запам'ятовуючи при цьому траєкторію свого руху. Під час повторного руху на зонд діють вже не контактні сили, а далекодіючі. Відхилення зонда від попередньої траєкторії визначатиметься магнітними властивостями поверхні.

Вимірювання із застосуванням магнітосилової мікроскопії дозволяють досліджувати в деталях магнітну структуру різних магнітів. На рис. 1,2 показані рельєф а) та МСМ зображення б) тонкої плівки заліза, нанесеної на лавсан

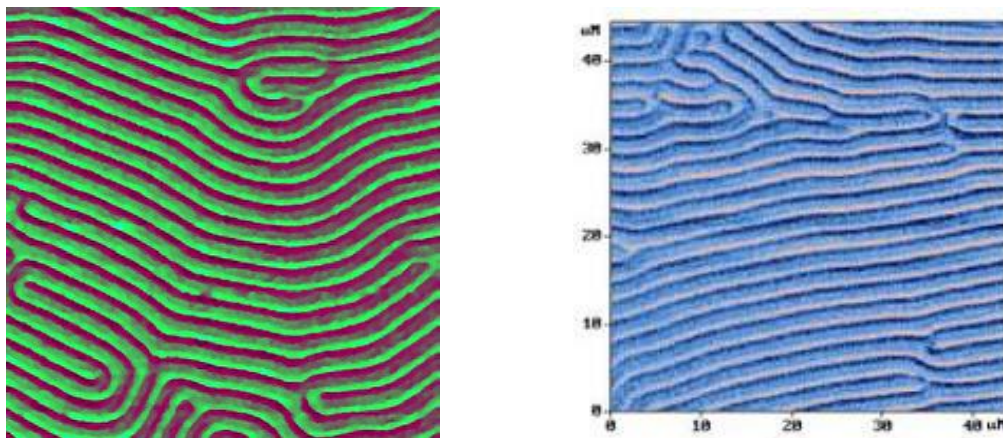
електронно-променевим осадженням.



а)



б)



Мал. 2. Рельєф та форма доменної структури

Період смугової доменної структури, яка ясно видно на МСМ зображенні, становить менше 250 нм.

Атомно-силова мікроскопія

Атомно-силовий мікроскоп був винайдений в 1986 році Герхардом Біннігу, Калвіном Куейтом і Крістофером Гербером на основі ідей, закладених Герхардом Біннігу і Хайнріхом Рорером (Нобелівська премія з фізики, 1986 рік). За допомогою атомно-силового мікроскопа можна отримувати зображення як фізичних об'єктів (поверхні твердих тіл, рис.1), так і біологічних і хімічних об'єктів (вірусів і бактерій, атомів і молекул). Роздільна здатність таких мікроскопів досягає частки нанометрів, що дозволяє спостерігати атоми! За допомогою атомно-силового мікроскопа можна вивчати взаємодію двох об'єктів: вимірювати сили тертя, пружності, адгезії, а також переміщати окремі атоми, осаджувати і видаляти їх з якої-небудь поверхні.

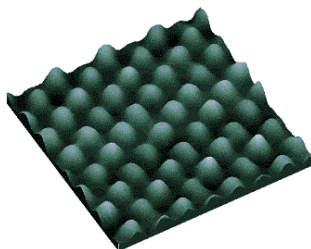
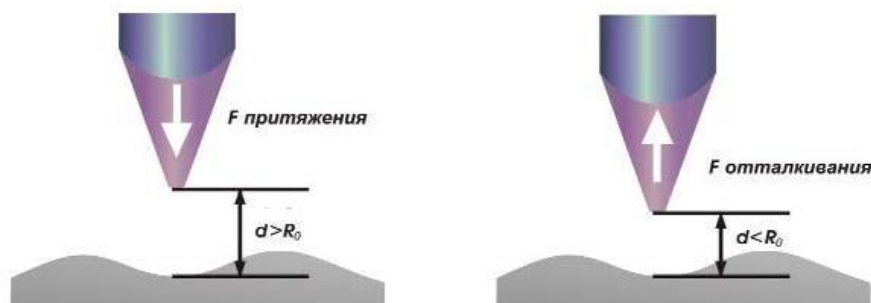


Рис.1 Атомна структура поверхні високоорієнтованого піролітичного графіту. Розмір зображення 17x17x2 Å

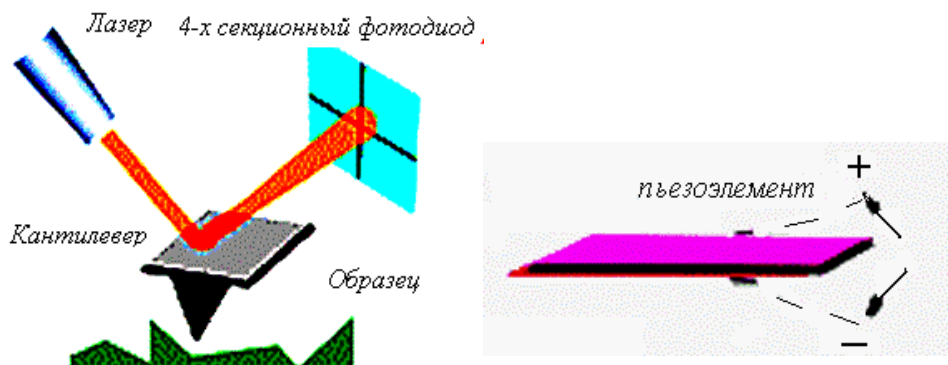
Атомно-силова мікроскопія (АСМ, АФМ) заснована на реєстрації зміни сили тяжіння голки-зонда (найчастіше, алмазної, у формі конуса або піраміди; може бути також застосована фулеренова або кремнієва голка) до поверхні зразка від точки до точки. У міру наближення голки до поверхні її атоми все

сильніше притягуються до атомів зразка. Сили притягання будуть зростати до тих пір, поки голка і поверхня не зближаться настільки, що їх електронні хмари почнуть відштовхуватися електростатично. При подальшому зближенні електростатичне відштовхування експоненціально послаблює силу тяжіння. Ці сили врівноважуються на відстані між атомами близько 2 нм, рис.2.8.

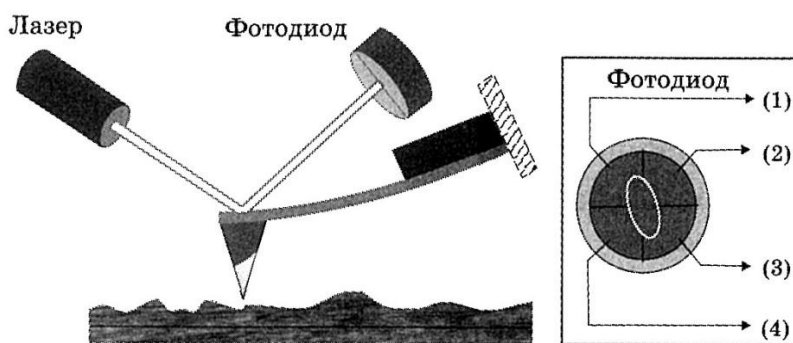


Малюнок 2.8 - Принцип дії АСМ

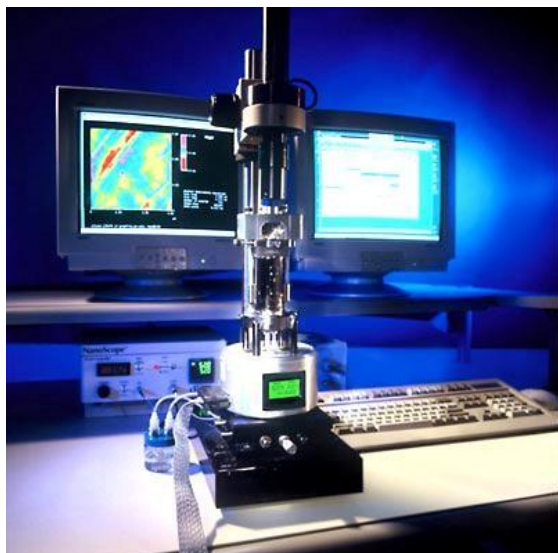
Для вимірювання величини силової взаємодії використовується схема, рис. 2.9, що включає як мініатюрного динамометра пружну консоль - кронштейн (Левер, або кантилевер - від англ. Cantilever) - кремнієву пластинку 3x1,5x0,5 мм, на одному вільному кінці якої закріплений зонд, інший кінець закріплений в утримувачі.



а



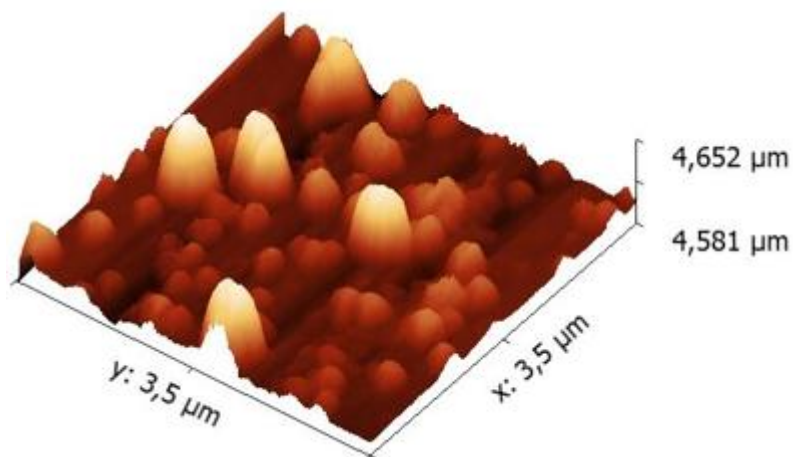
б



В

Малюнок 2.9 - Схема атомно-силового мікроскопа (а); вигин кантилевера (б); загальний вигляд атомного силового мікроскопа (в)

Величина вигину фіксується прецизійним датчиком, в більшості атомно-силових мікроскопів - оптичним, які працюють за наступною схемою, див. [Рис. 2.9](#): промінь лазерного діода падає під кутом на поверхню кантилевера і відбивається в центр чотирьохпозиційного фотодіода. При вигині кантилевера відбувається зміщення променя лазера щодо секцій фотодіода, тобто виникає різниця в сигналах відповідних ділянок фотодіода: верхні сегменти / нижні сегменти чи праві сегменти / ліві сегменти. Перший сигнал несе інформацію про баланс сил тяжіння і відштовхування, а другий - про сили взаємодії зонда і зразка (тобто бічних силах тертя між зондом і досліджуваною поверхнею). Така система дозволяє вимірювати відхилення променя лазера з точністю до $1''$, що відповідає відхиленню кантилевера на кут $2 \cdot 10^{-7}$ рад.



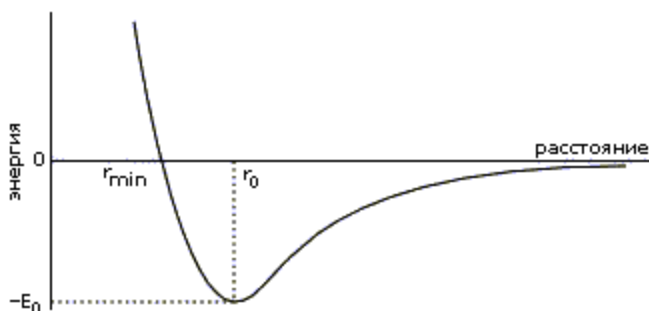
Мал. АСМ кластера золота

Атомно-силова мікроскопія - вид зондової мікроскопії, в основі якого лежить силове взаємодія атомів (строго кажучи обмінна взаємодія атомів зонда і досліджуваного зразка). Розглянемо докладніше, які сили діють між зондом і досліджуваною поверхнею. Для початку звернемося до взаємодії двох атомів (молекул). На невеликих відстанях всі атоми і молекули притягуються. Це тяжіння має чисто квантову природу. Воно пов'язане з корельованими, тобто узгодженими коливаннями електронів в обох атомах. Енергія пари атомів, де електрони зміщені (поляризовані) однаково чиним, - трохи менше, ніж енергія пари неполяризованих атомів. І енергія ця спадає з відстанню між атомами як $1/r^6$.

Загальна енергія взаємодії атомів наближено описується формулою Леннарда-Джонса (потенціал типу (6-12)):

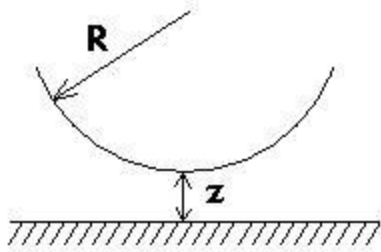
$$U(r) = E_0 \left(\left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right)$$

Тут перший доданок відповідає за відштовхування, воно починає "працювати" при малих відстанях, коли другим, тяжінням, вже можна знехтувати (рис.2). При цьому r_0 - це відстань між атомами, відповідне мінімальній енергії системи, тобто найбільш вигідною, а r_{\min} - відстань, при якому енергія взаємодії звертається в нуль. Характерні параметри Ван-дер-ваальсово взаємодії наведені в таблиці 1.



Мал. 2. Потенціал Леннарда-Джонса (взаємодія двох атомів)

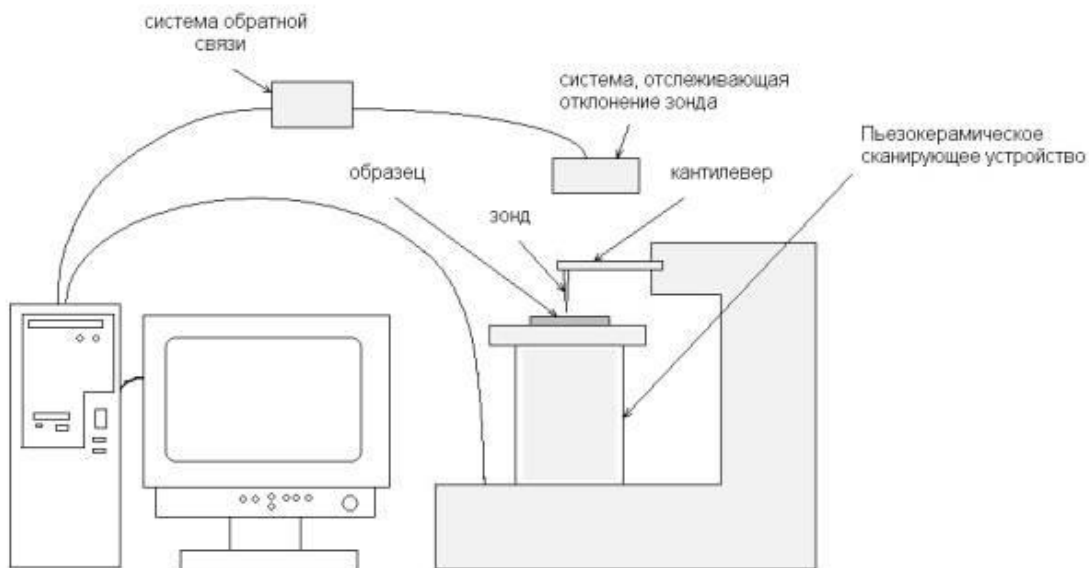
Силу взаємодії зонда із зразком можна отримати, якщо підсумувати всі такі елементарні взаємодії для кожного атома зонда. Для зонда, що характеризується деяким радіусом кривизни R ($R \gg z$, де z - відстань від зонда до поверхні, рис.3) і абсолютно плоского зразка, в наближенні механіки суцільних середовищ сила тяжіння буде пропорційно R/z^2 (формула Гамакера), відштовхування - приблизно $1/z^8$.



Мал. 3 Зонд і зразок

Для того, щоб "відчути" дану взаємодію атома з атомом, необхідно, щоб зонд був атомних розмірів. Реальні зонди мають розміри від десятка нанометрів до розміру одного атома! Їх довжина становить 1-2 мкм.

Зонд (вістря, голка) розташований на вільному кінці кантильовери (або консолі, рис.4). Зонди в основному виготовляють з таких матеріалів, як кремній Si і Si_3N_4 . Чим менше радіус кривизни і кут сходження вістря, тим менше його вплив на зображення досліджуваного об'єкта. Консоль - це пружна пластинка, по відхиленню якої в принципі можна судити про силу взаємодії вістря із зразком (закон Гука: $F = kz$).



Мал. 4. Блок-схема атомно-силового мікроскопа

Коли вістря наближається до зразка, між ними починають діяти сили обмінної взаємодії. Залежно від того, наскільки мала відстань між вістрям і зразком, це буде сила або тяжіння або відштовхування. Звідси і виникають два різних режиму сканування - контактний і безконтактний. Рельєф досліджуваної поверхні формується, як правило, або в режимі постійної висоти, або в режимі

постійної сили. У першому випадку кантилевер пересувається в горизонтальній площині, і реєструється його відхилення в кожній точці. У другому випадку за допомогою системи зворотних зв'язків постійним підтримується відхилення (прогин) кантилевера, тобто сила взаємодії його зі зразком. Пересування зразка або кантилевера відбувається за допомогою п'єзоелектричного маніпулятора.

Ще один часто використовуваний режим - режим переривчастого контакту або *tapping mode* - у багатьох випадках (в основному, при дослідженні м'яких матеріалів, таких як полімерні ланцюги і різні біооб'єкти) дозволяє підвищити якість одержуваного зображення. При такому способі сканування за допомогою ще одного п'єзоелектричного маніпулятора здійснюються вимушені механічні коливання кантильовери з частотою, близькою до резонансної (зазвичай це десятки і сотні кілогерц) і з амплітудою близько 100 нм. У нижній точці коливань вістря "стосується" зразка. У цьому режимі, як і в будь-якому контактному режимі, можливо проминання зразка голкою. При пересуванні скануючої голки (або зразка) відстежується зміна резонансної амплітуди кантильовери (вона залежить від зовнішньої сили). Даний метод дозволяє підвищити роздільну здатність мікроскопа при спостереженні об'єктів зі зниженою механічною жорсткістю, оскільки тут усунуто вплив капілярних сил. При такому методі також виключаються сили тертя, які можуть призводити до зміщення структур на площині зразка.

Безконтактний режим "працює" на Ван-дер-ваальсово тяжінні. Значить, відстань між зондом і зразком повинна бути не такою малою (щоб відштовхування вже не відіграло велику роль) і не така велика (це взаємодія швидко спадає з відстанню). Оскільки нахил кривої енергії Ван-дер-ваальсово тяжіння менше, ніж в області відштовхування, то і сили тяжіння менше сил відштовхування ($F \sim \operatorname{tg} \alpha = \partial U / \partial z$). А оскільки в цьому режимі константа

пружності консолі вже повинна бути, навпаки, велика (щоб не відбувалося залипання зонда до зразка), то для отримання якісного зображення необхідна більш чутлива схема детектування вертикального переміщення кантильовери. Вертикальні відхилення вимірюються, наприклад, високоточними оптичними методами (лазерний промінь відбивається в дзеркалі, закріпленому на кантилевері, і реєструється фотодіодом). Даний режим в порівнянні з попередніми двома використовується не так часто.

Описані режими роботи атомно-силового мікроскопа проілюстровані на рис.5.

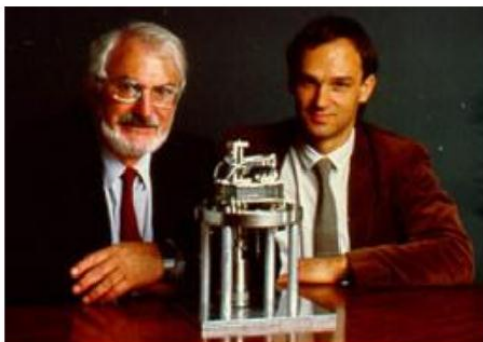


Мал. 5 Основні режими роботи АСМ

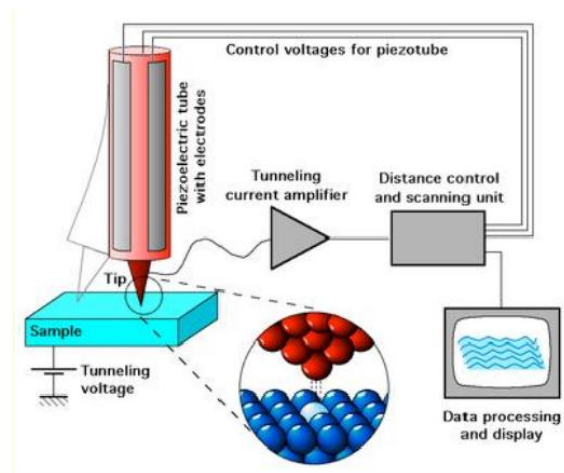
Наочне тривимірне зображення поверхні виходить лише після відповідної математичної обробки цифрової інформації, в якості якої виступають двовимірні масиви цілих чисел, наприклад, відхилення кантилевера. Існує безліч різних алгоритмів обробки, необхідність використання яких залежить від мети експериментатора і від конкретної ситуації. Адже процес сканування ідеальним не буває - обов'язково з'являються різні флуктуаційні викиди, які треба якось згладжувати або фільтрувати. Доводиться також враховувати тепловий дрейф зразка або нелінійності пьезокерамічного маніпулятора. Зрозуміло, всю обчислювальну роботу виконує комп'ютер і видає в якості результату вже готове зображення.

Скануюча тунельна мікроскопія

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) - перший з сімейства зондових мікроскопів - був винайдений в 1981 році швейцарськими вченими Гердом Біннігу і Генріхом Рорером. У своїх роботах вони показали, що це досить простий і досить ефективний спосіб дослідження поверхні з просторовим дозволом аж до атомного. Справжнє визнання дана методика отримала після візуалізації атомної структури поверхні ряду матеріалів і, зокрема, реконструйованої поверхні кремнію. У 1986 році за створення тунельного мікроскопа Г. Біннігу і Г. Рорером була присуджена Нобелівська премія з фізики.

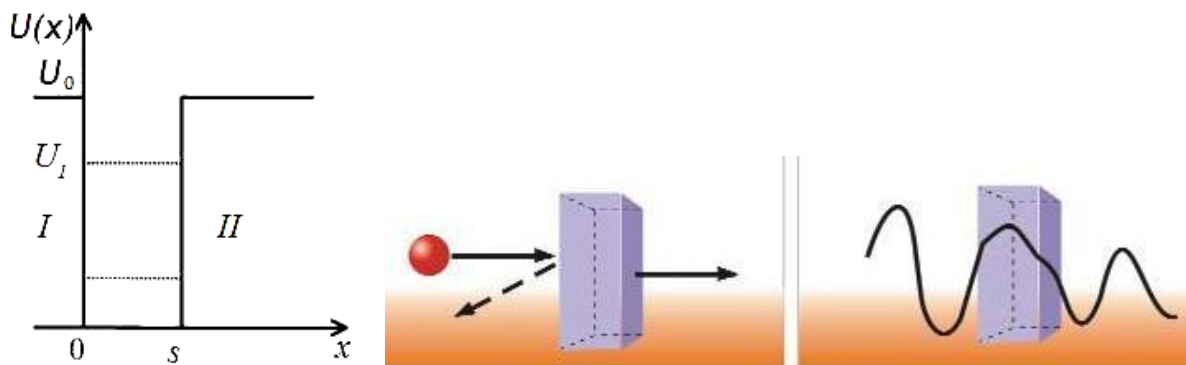


Герд Биннигом и Генрихом Рорером из лаборатории IBM в Цюрихе в 1981 г. (Нобелевская премия 1986 г. , которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа **Э.Руска**.



Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, англ. STM — scanning tunneling microscope) — вариант сканирующего зондового микроскопа, предназначенный для измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением

Дія скануючого тунельного мікроскопа засноване на тунелюванні електронів через потенційний бар'єр. Тунелювання (тунельний ефект) полягає у подоланні мікрочастинок потенційного бар'єру у випадку, якщо її енергія менше висоти бар'єра, рис. 2.3.



а

б

Малюнок 2.3 - Частка у потенційній ямі (а) і демонстрація тунельного ефекту (б)

Потенційною ямою називається обмежена область простору, обумовлена фізичною природою взаємодії частинок, в якій потенційної енергія частинки менше, ніж поза нею.

Ключовий ідея зондової мікроскопії відносно проста. Як видно з назви (SPM) Загально у цих методів наявність зонда (Частіше за все це добре загострена голка з радіусом привершіні, рівнім 10 нм) і скануючого механізму, здатно переміщати його надповерхнею бланках в трьох вимірах.

Дуже важливим конструктивним елементом СТМ є ігла-зонд.

В якості зонда в СТМ використовується гостро заточена

металева голка. Граничне просторовий дозвіл СТМ визначається в основному радіусом заокруглення вістря (яке може досягати часткою нанометра) і його механічної жорсткістю. Якщо механічна жорсткість (жорсткість - здатність тіла пручатися деформірованію) в подовжньому і поперечному напрямках виявляється досить малої, механічні, теплові та квантові флуктуації голки можуть істотно погіршити дозвіл СТМ. Як матеріал для зонда зазвичай використовуються метали з високою твердістю і хімічною стійкістю.

Зонди виготовляють з різних металевих матеріалів (іридію, молібдену, ніобію, нікелю, платини, родію, вольфраму і т.д.) різними методами.

Перший скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) Було сконструйовано у тисячу дев'яност сімдесят дев'ять году в лабораторії ІВМ (м. Цюрих, Швейцарія). Конструктор даного приладнав Бінінг та Рорер - за цею Винахід та результати дослідження поверхні кремнію на атомарному Рівні у тисяча дев'яност вісімдесят шість году получил Нобелівську премію.

СТМ має роздільну здатність до декількох сотих ангстрема по нормалі до поверхні бланках та декілька ангстрем уздовж поверхні. Поле зору більшості мікроскопів становить Частки мікрона. Помощю приладів даного типу можна Проводити дослідження об'єктів, что знаходяться у вакуумі, на повітрі та в рідині. Більшість СТМ працює при кімнатній температурі, хоча існують прилади, на які можна Проводити дослідження при гелієвих температурах або при температурах до 1000°C.

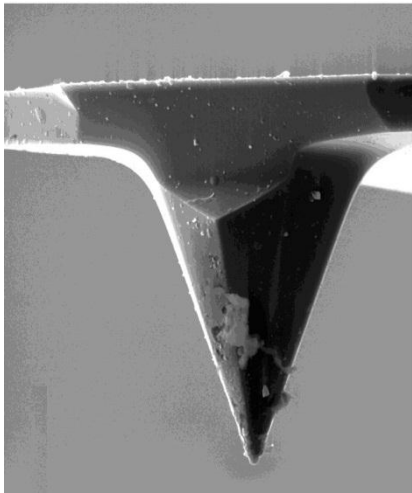
Сьогодні СТМ получил й достатньо Широке использование з метою:

Вивчення поверхні матеріалів на атомному Рівні;

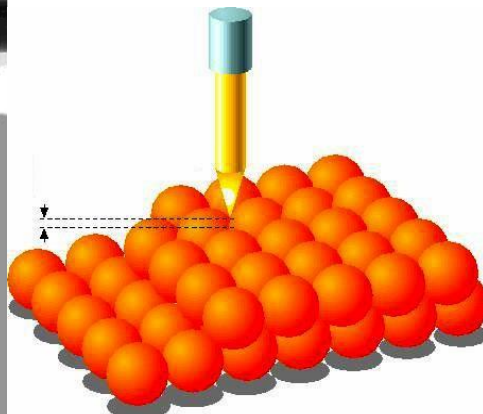
дослідження з нанометричною роздільною здатністю шорсткості поверхні;

дослідження та виготовлення нано- и мікроелектронніх приладів (нанотехнології);

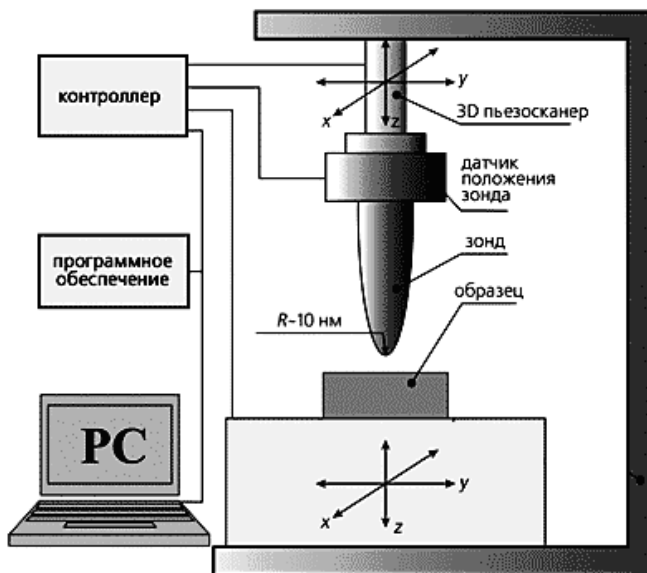
Вивчення макромолекул, вірусів та других біологічних структур.



а



б



в

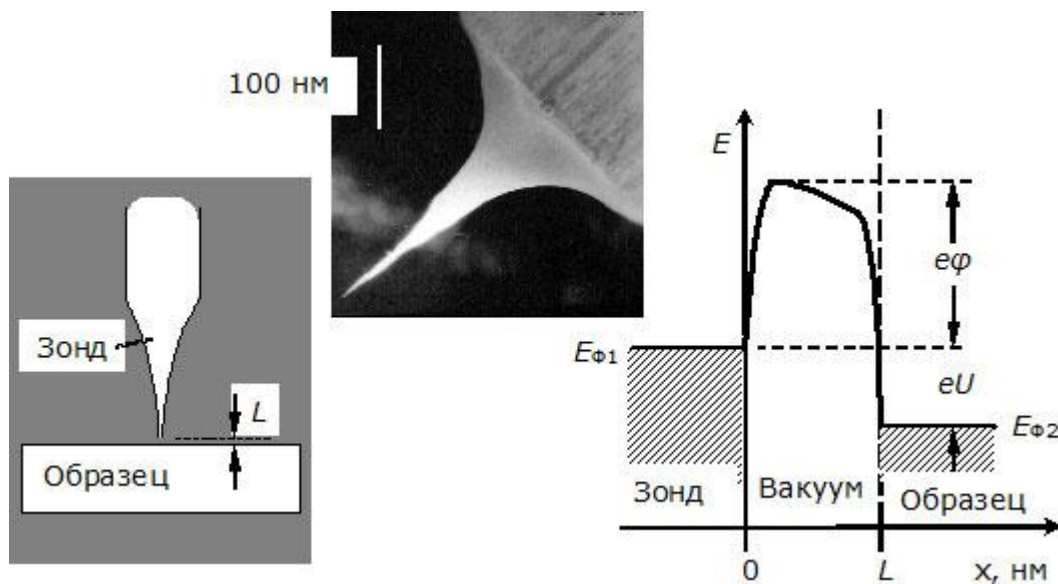
Рисунок 2.1 - Дослідження структур за допомогою скануючої зондової мікроскопії:

У скануючому Тунельна мікроскопі (ВТМ) п'єзодвігуні наближають атомногостру металічну голку до поверхні бланках. На відстані 0,51 нм между атомами голки та бланках починает протікаті тунельний струм, Який має квантову природу, а его величина покладів значний мірою від відстані между Голко та поверхня бланках. Тунельна струм помощью первинного посілювача та аналогоцифрового Перетворювач рееструється комп'ютером, Який позиціонує зонд на висоті, что відповідає протіканню тунельного Струму заданої величини. При цьом, зонд залішається на одній и тій самій відстані від поверхні, что дозволяє Встановити Розподілення Електронної щільності над зразки, проектуючи зонд та відображаючи рельєф бланках. Метод СТМ широко

застосовують для дослідження квантових міток, наноплівок, вуглецевих нанотрубок та других нанорозмірних структур. Помістю тунельного мікроскопа можливе перемщення ОКРЕМЕ атомів та молекул і даже конструювання складних наноструктур.

скануючий тунельний мікроскоп

Довести роздільну здатність до субнанометрового, атомарного рівня вдалося за допомогою скануючого тунельного мікроскопа (СТМ, англ. Scanning tunnelling microscope, STM), створеного в 1981 р. Замість гостро сфокусованого електронного пучка тут для дослідження використовують дуже гостро заточений вольфрамовий зонд, вістря якого підтримують на дуже малій (порядку 0,1-5 нм) відстані від поверхні електропровідного зразка (рис. 1.3, ліворуч). Зонд формують з вольфрамової дроту діаметром 200 мкм шляхом багаступінчастого електрохімічного травлення. Мікрофотографія вістря такого зонда показана на рис. 1.3 в центрі. Для підтримки зонда на заданому дуже малій відстані від поверхні зразка використовують зворотний зв'язок по тунельному току і прецизійне переміщення зонда за допомогою пьезоелектрика.



Мал. 1.3. Зліва - взаємне розташування зонда і зразка в СТМ; в центрі - мікрофотографія вістря вольфрамового зонда, отримана в РЕМ; праворуч - енергетична діаграма проміжку між зондом і зразком

Енергетична діаграма контакту між зондом і зразком показана на рис. 1.3 праворуч. Тут уздовж вертикалі відкладена енергія, уздовж горизонталі - відстань від вістря зонда. Через $E_{\Phi 1}$ позначений рівень енергії Фермі в вольфрамі; через $E_{\Phi 2}$ - рівень енергії Фермі в матеріалі досліджуваного зразка;

через $e\phi$ - робота виходу електронів з вольфраму в вакуум; через U - невелике електричне напруга, прикладена між зразком і зондом.

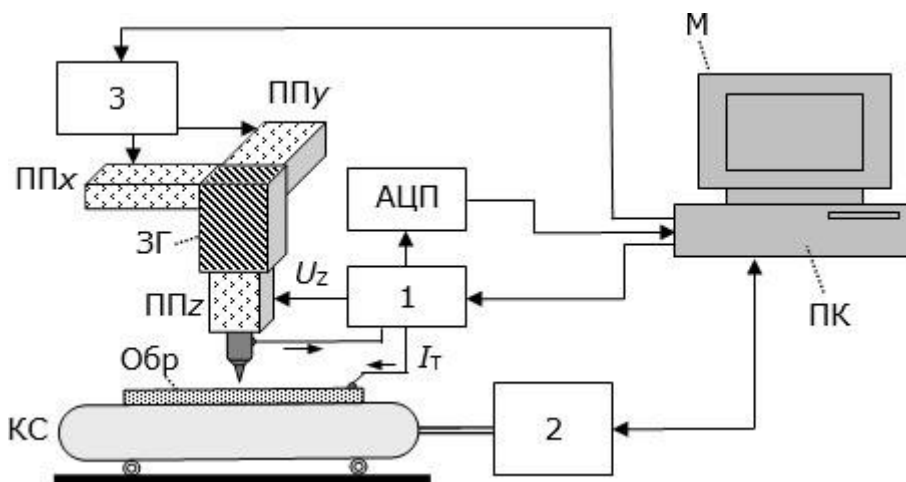
Квантово-механічний розрахунок ймовірності тунелювання електронів з зонда в зразок показує, що "прозорість" вакуумного бар'єру і тунельний електричний струм сильно залежать від відстані L між зондом і зразком, - приблизно як експонента

$$\exp\left(-\frac{4\pi L}{h}\sqrt{2me\phi}\right)$$

(1.2) де h - постійна Планка, m - маса електрона. Залежність ця дуже різка, і вже невеликі зміни відстані L між зондом і зразком призводять до значних змін електричного струму (напр., в 10 разів при зміні відстані на 0,1 нм).

Вольфрамовий зонд механічно кріплять до монокристалів кварцу, який, будучи п'єзoeлектриком, змінює свій розмір при додатку електричного напруги. Схему зворотного зв'язку налаштовують таким чином, щоб при зростанні тунельного струму відносно заданого значення кварц змінювався у своєму розмірі так, що зонд трохи віддаляється від зразка, а при зменшенні тунельного струму - щоб зонд наближався до поверхні зразка. Завдяки такій негативного зворотного зв'язку вістря зонда автоматично підтримується на заданому дуже малому (порядку одиниць нанометра) відстані від поверхні зразка. А напруга на монокристалі кварцу пропорційно положенню зонда по вертикалі. Такий режим роботи називають режимом постійного струму.

Функціональна схема СТМ показана на рис. 1.4. Досліджуваний зразок (Обр) закріплюють на координатному столі (КС) і електрично з'єднують провідником зі схемою зворотного зв'язку (1). Гостро заточений вольфрамовий зонд кріпиться до зондової голівці (ЗГ) через п'єзoeлектричний привід (ППз).



Мал. 1.4. Функціональна схема скануючого тунельного мікроскопа

Спочатку зонд знаходиться на значній відстані від зразка. Коли на схему (1) надходить стартовий сигнал від персонального комп'ютера (ПК), схема (1) подає на ППz напруга, завдяки якому зонд наближається до поверхні зразка до тих пір, поки крізь нього не потече тунельний струм I_T заданої величини. При цьому рух зонда по вертикалі припиняється. Точність позиціонування по вертикалі складає 10-50 нм.

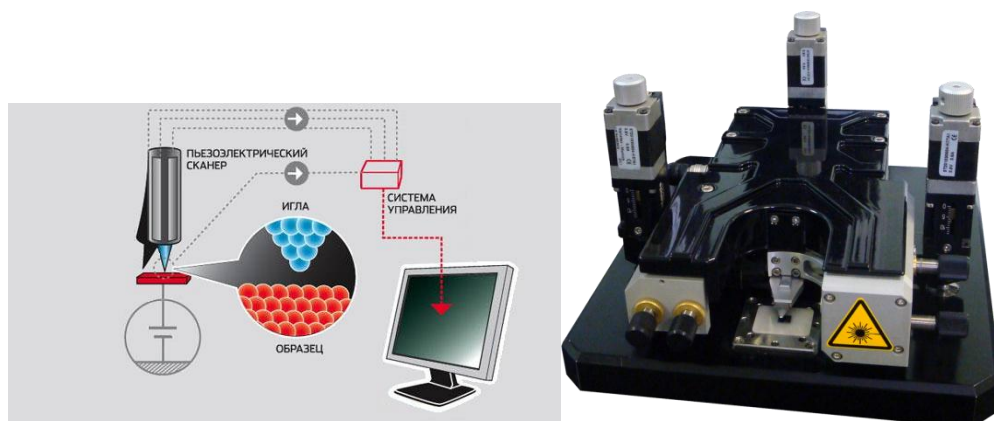
Зондова головка (ЗГ) прикріплена ще до двох п'єзоелектричних приводів (ППx і ППу), які забезпечують можливість точного (з кроком близько 10 нм) переміщення зонда уздовж осей координат X і Y. Більш грубе переміщення досліджуваного зразка щодо зонда на значній відстані забезпечує координатний стіл (КС) з електромеханічним приводом (2). Траєкторію руху зонда уздовж поверхні зразка задає комп'ютер, який подає на схему (3) координати точки, в яку треба перемістити зонд. Схема 3 виробляє і подає на п'єзоелектричні приводи ППx і ППу відповідні напруги, і зонд починає плавно переміщатися уздовж горизонталі щодо зразка. Якщо поверхня зразка має певний рельєф, то при переміщенні змінюється відстань між нею і зондом. Відповідно змінюється і тунельний струм I_T . Завдяки схемі зворотного зв'язку 1 зонд кілька піднімається або опускається, - так щоб відстань між ним і поверхнею зразка залишалася постійним. При цьому величина напруги, яка подається на п'єзоелектричний привід ППz, "відстежує" зміни рельєфу поверхні досліджуваного зразка з точністю 10-50 нм. Аналого-цифровий перетворювач (АЦП) перетворює величину цієї напруги в цифрові коди, які передаються в комп'ютер. У пам'яті останнього накопичується масив даних, в якому кожній точці (x, y) ставиться у відповідність висота z розташування зонда і, отже, висота рельєфу досліджуваного зразка.

Якщо сканування поверхні зразка зондом відбувається уздовж якої-небудь лінії, то на монітор (М) може бути виведена профілограмма цієї лінії. Якщо сканування відбувається у вигляді растра, то на моніторі М може бути відображений весь рельєф досліджуваної області зразка, - чи то у вигляді чорно-білого або кольорового топографічного зображення, на якому кожній висоті відповідає свій рівень сірого або свій кольоровий тон (відповідно до обраної палітрою), чи то у вигляді ліній рівної висоти. При наявності програмного забезпечення тривимірної графіки на монітор можна виводити і відповідне обчислене 3D-зображення рельєфу, яке до того ж можна розглядати як би з різних сторін, змінюючи напрям освітлення умовним джерелом світла і напрямом спостереження.

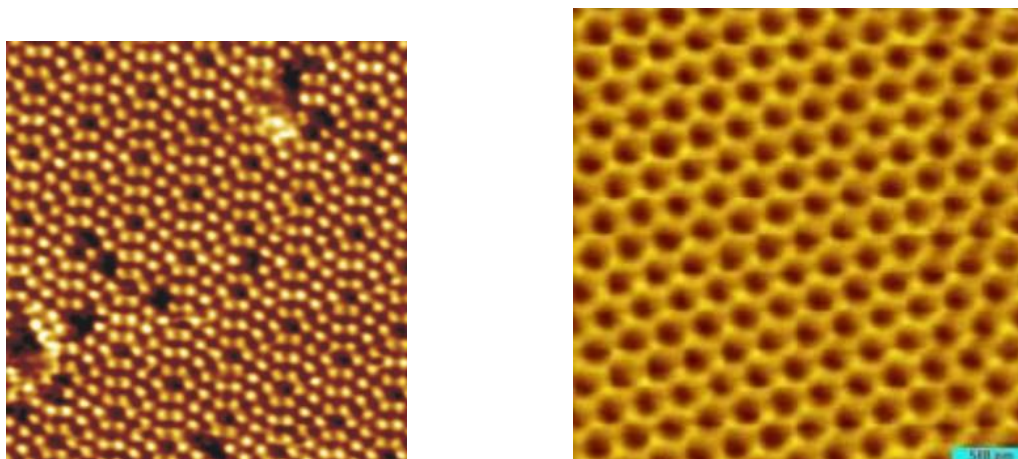
Роздільна здатність СТМ за координатами (x, y) визначається в основному розмірами вістря зонда і його відстанню від досліджуваної поверхні. За

допомогою СТМ вперше стало можливим пряме спостереження атомної будови речовини.

Обмеженням СТМ є можливість досліджувати лише електропровідні зразки - метали, напівпровідники, надпровідники.



Мал. Принцип дії СТМ і вигляд тунельного мікроскопа



Мал. СТМ фото атомів поверхні кремнію и СТМ графену

У растровому тунельному мікроскопі при напрузі між голчастим електродом і підкладкою 5 В і зазорі між ними 0.5 нм виникають електричні поля приблизно 10^8 В / см , порівнянні з внутріатомними. Перевагами таких полів є їх локальність, принаймні в областях на поверхні підкладок з поперечником до 20 нм , і низькі прикладені напруги, які не можуть викликати іонізацію молекул і атомів в міжелектродному зазорі [24]. При таких полях можливі щільності струмів електронної емісії до 10^8 А / см^2 , які можна оцінити за формулами Фаулера - Нордгейма:

$$j = 155 \cdot 10^{-6} E \Phi^2 \exp(-6836 \cdot 10^7 \Phi^{32} \theta / E),$$

$$\theta = 0.935 - 10.79 \cdot 10^{-8} E / \Phi^2,$$

де E - напруженість електричного поля, В / см, Φ - робота виходу електрона з електроди, до якого прикладено електричне поле, В. надщільного пучок енергетичних електронів з голчастого електрода може викликати на підкладці локальний розігрів.

Електростатичне поле породжує також нормальне до поверхні електродів механічне напруга: $\sigma = \frac{1}{2} \epsilon \epsilon_0 E^2$ (1.3)

де ϵ - діелектрична проникність середовища між електродами, ϵ_0 - діелектрична проникність вакууму. Це поле може бути достатнім для локальних пружних і пластичних деформацій поверхні металевих електродів. Наприклад, на повітрі при полях

$$E > E_0 \quad (E_0 \text{ - електростатическое поле порога пластичної деформації}), \quad \text{де } E_0 = 21 \cdot 10^3 \tau^{1/2}, \text{ В / см,}$$

(τ - механічне напруження, при якому вже спостерігається пластична деформація, Па), можлива локальна пластична деформація металевої підкладки у вигляді горбків. При цьому більш жорсткий голчастий електрод може залишатися незмінним.

Для напівпровідникових підкладок, коли зовнішнє електричне поле проникає в обсяг напівпровідника, ситуація ускладнюється, при цьому можлива, зокрема, локальна глибинна деформація підкладок.

За допомогою сильного електричного поля в міжелектродному зазорі можлива помітна поляризація молекул середовища та їх перебудова (наприклад, геометрична ізомерія), а за рахунок диполь-дипольного взаємодії молекул і Допіро домішок можливо утворення провідних молекулярних містків з адсорбата електродів, або з рідкої діелектричної фази, що знаходиться в міжелектродному зазорі.

При $E > E_m$ поляризовані молекули будуть пов'язані диполь-дипольним взаємодією і орієнтовані в напрямку зовнішнього поля. При $E < E_m$ тепловий рух молекул повинен руйнувати містки. Нарешті, при полях $E > E_p$ можливо польове випаровування окремих атомів та їх комплексів з голчастого електрода або підкладки.

. Використовуючи метастабільні рівні, для яких A_{01} мала, можна істотно знизити щільність необхідного електромагнітного випромінювання. При більш детальному розгляді необхідно ще враховувати ймовірність "гасіння" збуджених атомів на поверхні електродів. Зауважимо, що за допомогою перебудованого лазерного випромінювання можна управляти вибірковістю процесу польового масопереносу.

Електронні струми з щільностями до 10^9 А / см², які можуть протікати в СТМ, викликають не тільки локальний розігрів підкладки. Може виявитися істотним вплив пондеромоторних об'ємних сил, розподілених з щільністю:

$$F = \frac{1}{c} [r_j, r_B], \quad (1.7)$$

де c - швидкість світла, B - індукція магнітного поля, яке створюється втікає в підкладку струмом. Як показує досвід, через тунельні зонди з вольфраму в захисному середовищі можна пропускати короткочасні струми до 100 мА. Такі струми створюють невеликі магнітні поля, однак за рахунок надвеликих густин струмів значення електродинамічної сили може бути суттєвим.

При питомих енергіях електронного пучка більш 10^6 Вт / см² зростають механічні сили, що діють на опромінюваний ділянку і зумовлені тиском на приповерхневих шар самого електронного пучка. Тиск електронного пучка можна оцінити за формулою:

$$F = jmv / e = 1,06 \times 10^{-3} Pe,$$

$e W$

де e , m , v - заряд, маса і швидкість електронів відповідно; Pe - питома потужність, Вт / см²; W - енергія електронів в ускоряющем полі, кеВ; F_e - тиск, Па.

Таким чином, основними факторами, що визначають процеси нанотехнології, є: локальні електричні поля, порівнянні з внутрішньомолекулярними і атомними; надвеликі щільності струмів до 10^9 А / см² і їх електродинамічне вплив; надщільні локальні потоки тепла, викликані протікають струмами; можливі й зовнішні ініціюють впливу.

При взаємодії прискорених електронів з твердим тілом може відбуватися безліч взаємопов'язаних процесів, що призводять до незворотних змін в локальній приповерхневої області зразка, що не описуються в загальному випадку простими співвідношеннями і повинні розглядатися в кожному конкретному випадку.

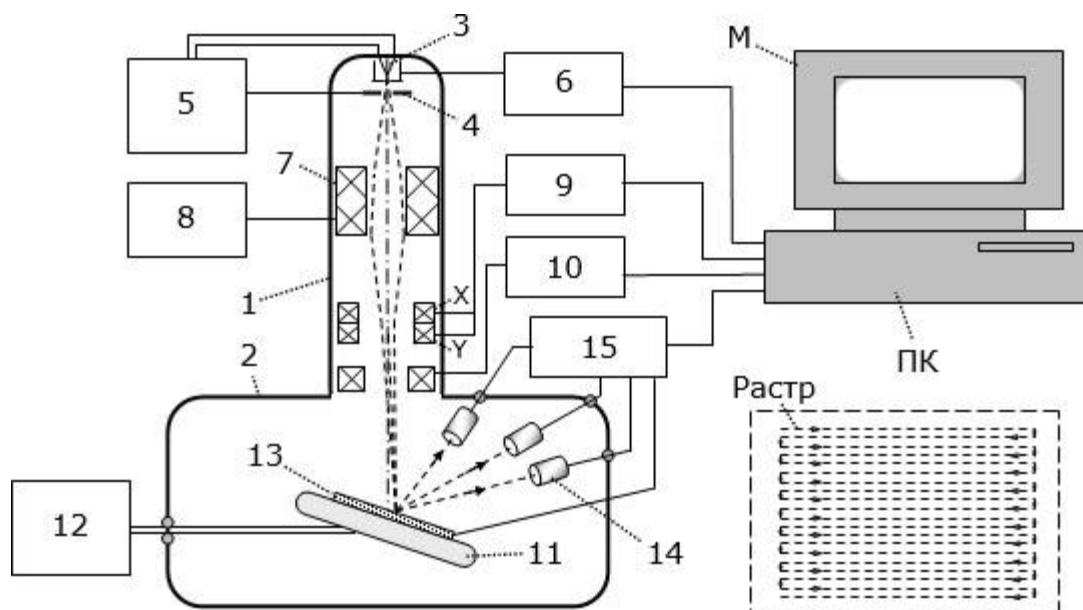
Контрольні питання

1. Які особливості діагностики наноматеріалів?
2. Які методи застосовують для вивчення наноматеріалів?
3. У чому сутність методів СЗМ?
4. Який принцип роботи СЗМ?
5. Яке граничне дозвіл СЗМ?
6. Які завдання вивчення наноматеріалів вирішують за допомогою СЗМ?
7. Опишіть принцип дії та будову СТМ.
8. У чому принцип тунельного ефекту, що являє собою тунель-ний струм?
9. Які основні концепції устрою СТМ?
10. Як чином здійснюється конструювання наноструктур за допомогою СТМ?
11. Опишіть принцип дії АСМ.
12. Яка схема реєстрації силового взаємодії зонда АСМ і по поверхні досліджуваного матеріалу?

Растровий електронний мікроскоп

Просвічуючі електронні мікроскопи дозволяли досліджувати лише відносно тонкі плівки. Нанооб'єкти на поверхні відносно товстих зразків можна було дослідити лише методом реплік. Тому вже до початку 40-х рр. були винайдені растрові електронні мікроскопи. Проте їх серійне виробництво почалося лише в 1965 р - аж чверть століття по тому.

Функціональна схема сучасного растрового електронного мікроскопа (РЕМ) показана на рис. 1.1.



Мал. 1.1. Функціональна схема растрового електронного мікроскопа

РЕМ складається з електронно-оптичної колони (1), робочої камери (2), персонального комп'ютера (ПК) і ряду електронних блоків. До складу електронно-оптичної колони (1) входять:

- електронна гармата, яка складається з катода (3) і анода (4);
- блок живлення електронної гармати (5);
- блок регулювання інтенсивності електронного пучка (6)
- електронно-оптична система (7) і блок її харчування (8);
- котушки відхилення електронного пучка в двох ортогональних напрямках (X) і (Y) і блок сканування (9);
- система фокусування (10).

До складу робочої камери (2) входять:

- координатний (предметний) стіл (11) із прецизійним електромеханічним приводом (12);
- місце кріплення і досліджуваній зразок (13);
- набір детекторів (14);
- блок посилення і перетворення сигналів (15).

У середині електронно-оптичної колони (1) і робочої камери (2) створюється і підтримується вакуум, - для того, щоб звести нанівець зіткнення електронів з молекулами і атомами газу і забезпечити електронам досить довгий (0,2-0,5 м) вільний пробіг. Блок живлення електронної гармати (5) подає на катод (3) струм напруження, внаслідок чого з нагрітого до високої температури катода починається термоemisсія електронів. Цей же блок подає на анод (4) високе позитивне напруження, внаслідок чого електрони прискорюються електричним полем до значних енергій. Інтенсивність електронного пучка регулюється блоком (6) за допомогою т.зв. "циліндра Венельта", розміщеного навколо катода. Електронно-оптична система (7) і блок її харчування (8) формують осесиметричні магнітні поля спеціальної форми, - "електронні лінзи", - завдяки яким утворений гарматою пучок електронів, умовно показаний штриховими лініями, перетворюється на збіжний гостро сфокусований монохроматический промінь. За допомогою котушок відхилення (X) і (Y) і блоку сканування (9) електронний промінь малими кроками переміщується уздовж рядка (по координаті X) і від рядка до рядка (по координаті Y). Траєкторія його переміщення уздовж поверхні досліджуваного зразка нагадує растр, зображений справа внизу. Звідси і назва "растровий" електронний мікроскоп. Прецизійний координатний стіл (11) і електромеханічний привід (12) дозволяють точно виставити під електронний промінь потрібну ділянку досліджуваного зразка (13) і нахилити останній під заданим кутом до осі електронного пучка.

У кожній точці досліджуваного зразка (13) електронний промінь локально взаємодіє з речовиною. Розміщення поруч із зразком детектори (14) сприймають результати цієї взаємодії. Сигнали від них посилюються і фільтруються від перешкод в електронному блоці (15). Там же вони проходять аналогову обробку і перетворюються в цифрові коди, які передаються в комп'ютер (ПК). У комп'ютері накопичується і формується відповідна інформація про досліджуваній ділянці. В інформаційному масиві кожній точці растра ставиться у відповідність величина сигналу від цієї точки. Це може бути сигнал від одного з детекторів або сукупність сигналів від декількох детекторів, а також певна комбінація цих сигналів. Накопичений інформаційний масив може бути візуалізовано на моніторі (М) у вигляді чорно-білого або кольорового зображення.

Взаємодіючи з матеріалом зразка, швидкі електрони пучка розсіюються і поступово втрачають свою енергію. Ця енергія йде на

- іонізацію зовнішніх електронних оболонок атомів або молекул (частина "вибитих" з них електронів виходить через поверхню зразка назовні; такі електрони називають "вторинними");
- збудження зовнішніх електронних оболонок атомів або молекул (повертаючись в основний стан, атоми (молекули) речовини випромінюють кванти світла; це називають Катодолюмінесценція);
- іонізацію внутрішніх електронних оболонок атомів (це стає причиною спонтанного переходу одного з електронів зовнішньої оболонки на звільнене місце на внутрішній і супроводжується випромінюванням рентгенівських квантів, енергія яких є специфічною для кожного виду атомів; таке рентгенівське випромінювання називають "характеристичним").

У процесі взаємодій з електронами і ядрами атомів зразка швидкі електрони первинного пучка розсіюються, змінюючи напрямок свого руху, і частина з них виходить у зворотному напрямку назовні, маючи ще значну енергію. Такі електрони називають "відбитими" або, що точніше, "назад розсіяними". Число назад розсіяних електронів набагато менше числа вторинних електронів.

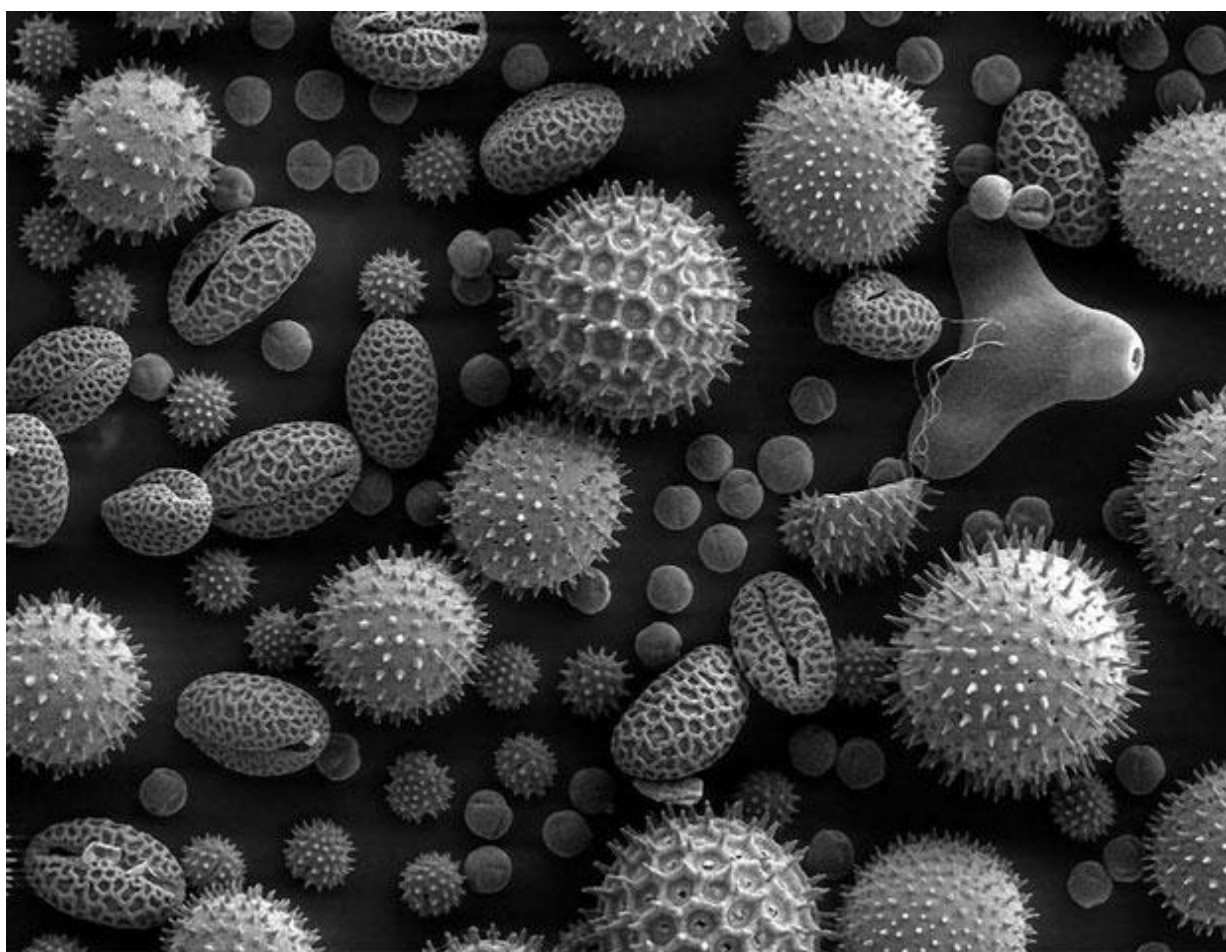
Пробіг швидких електронів в речовині в залежності від їх початкової енергії становить від одиниць до сотень мікрометрів.

У РЕМ, як правило, є кілька детекторів (14): детектор вторинних електронів, детектор катодолюмінесценції, детектор назад розсіяних електронів і детектор характеристичного рентгенівського випромінювання. Використовують також датчик електричного струму в зразок.

Найбільшу роздільну здатність забезпечують детектори вторинних електронів. Це обумовлено тим, що такі електрони мають малу енергію (від 0 до 50 eV) і тому можуть вирватися на поверхню зразка лише з приповерхневих шарів глибиною в одиниці нанометрів. Адже детектор вторинних електронів "бачить" лише електрони, які виходять безпосередньо з-під електронного пучка. При діаметрі пучка, наприклад, 3 нм забезпечується роздільна здатність приблизно 4 нм. Величина сигналу від детектора вторинних електронів залежить від матеріалу, з якого складаються приповерхневі шари досліджуваного зразка, а ще більше - від рельєфу його поверхні. Тому зображення, які формуються в режимі спостереження вторинних електронів, мають значний контраст і велику глибину різкості. Якість цих зображень ілюструє рис. 1.2, на якому показана одна з отриманих в РЕМ мікрофотографій найдрібнішої пилку від різних кольорів.

РЕМ може забезпечити дуже широкий діапазон збільшень - від 10х, як звичайна оптична лупа, до 1000000х, як просвічує високовольтний електронний мікроскоп. За допомогою РЕМ вдалося візуалізувати віруси грипу і інші віруси розміром менше 100 нм, подвійну спіраль ДНК, наночастинки металів, напівпровідників, діелектриків розмірами 5-500 нм. РЕМ дозволив надійно контролювати елементи інтегральних схем зазначеного розміру.

У детекторах назад розсіяних електронів використовують гальмівне електрична напруга, яке дозволяє відхилити і не пропустити на детектор електрони з енергією нижче 100-1000 еВ. В результаті такі детектори формують сигнал, пропорційний числу лише високоенергійних назад розсіяних електронів. Цей сигнал дозволяє виявляти на поверхні досліджуваного зразка і під нею наявність мікро - і нанокластерів з більшою щільністю речовини. Наприклад, легко можна виявити наявність і локалізацію наночастинок золота розміром 5-50 нм в біологічних об'єктах. (Коли вони знаходяться на глибині понад 50 нм під поверхнею, то в режимі реєстрації вторинних електронів їх "побачити" дуже важко).



Мал. 1.2. Мікрофотографія пилку від різних квітів, отримана в РЕМ при збільшенні приблизно 500х

Роздільна здатність РЕМ в режимі спостереження назад розсіяних електронів, а також в режимах спостереження характеристичного рентгенівського випромінювання і катодолюмінесценції значно нижче, ніж в режимі вторинних електронів. Адаже при цьому фіксуються сигнали від усієї області проникнення електронів в речовину, а вона має розміри близько мікрометрів. Зате в таких режимах спостереження можна аналізувати локальний склад речовини зразка. Режим характеристичного рентгенівського випромінювання дозволяє, наприклад, визначити хімічний склад речовини, а режим спостереження катодолюмінесценції - виявляти області з підвищеним або зниженим квантовим виходом люмінесценції.

4. ОСОБЛИВОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Особливості наноструктурного стану

До головних фізичних причин особливостей структури і властивостей ультрадисперсних (нано-) матеріалів можна віднести три:

- обмеження дії законів класичної фізики через невеликої кількості атомів і малого розміру;
- значне зростання питомої поверхневої енергії;
- екстремальні умови синтезу.

З цих причин наноструктурні матеріали є одним з видів нерівноважного стану речовини, в якому можуть реалізовуватися нестабільні (метастабільні) структури. За критерієм, запропонованому Л. Д. Ландау, - за функцією атомного розподілу - наноматеріали займають проміжне положення між кристалами і аморфними речовинами.

Властивості наносистем визначаються, в першу чергу, властивостями індивідуальних наночастинок і їх взаємодією. Перші залежать від елементного і фазового складу, атомної будови (типу і ступеня упорядкування), дефектності та морфології, розміру та кількості кристалітів. Другі визначаються розміром взаємодіючих частинок, їх поверхневою енергією, концентрацією і рівномірністю щільності. І ті й інші проявляють розмірну залежність, а при розмірах порівнянних з довжиною хвилі де Бройля з'являються і квантові розмірні ефекти.

Можна відзначити, що відмінність властивостей наноматеріалів в порівнянні з властивостями аналогічних крупнокристалічних проявляється наступним чином.

Механічні: збільшення твердості (через відсутність протяжних дефектів) у поєднанні з високою (супер-) пластичністю, збільшення межі текучості, зменшення порогу холодокрихкості.

Електричні: розмірна залежність роботи виходу електронів і електроопору, напівпровідниковий характер провідності дуже малих наночастинок металів (через обмеженого числа вільних електронів).

Магнітні: суперпарамагнетизм (при розмірі частинок менше 1 домена), максимальна коерцитивна сила в монодомених частинках, гігантський магнітоопір.

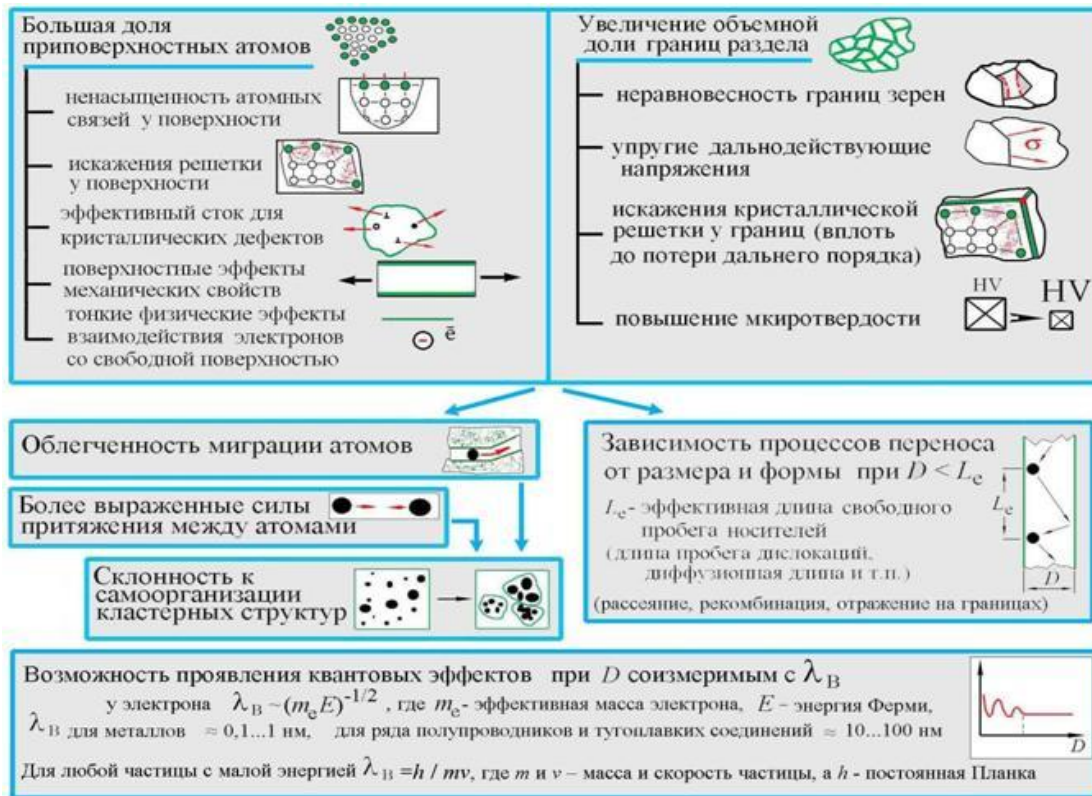
Термічні: зменшення температур Дебая, плавлення, фазових переходів, спікання на 15-20% при збільшенні коефіцієнта термічного розширення і теплоємності.

Оптичні: зміна електромагнітних спектрів випромінювання і поглинання, збільшене розсіювання, здатність реалізації «чорного тіла».

Хімічні: збільшення розчинності (до 20-25%) в кислотах, пониження температур хімічних реакцій.

Найбільш сильні зміни властивостей наноматеріалів і наночастинок настають в діапазоні розмірів кристалітів порядку 10..100нм.

У поверхневих атомів задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами. Встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають, в першу чергу, в тонкому приповерхневому шарі з випередженням у порівнянні з внутрішніми об'ємами металевого матеріалу, що багато в чому визначає механічні властивості (міцність, пластичність).



Мал. 9. Основні фізичні причини специфіки наноматеріалів.

Розглядаючи сутність фізичних закономірностей на наномасштабі, звернемося до двох типів взаємодії: електромагнітної й гравітаційної. Ще в школі ми вивчаємо основні формули, що описують ці взаємодії. Для гравітаційної взаємодії - це всесвітній закон тяжіння, який виражає силу взаємодії між двома масами m_1 і m_2 і цей закон показує, що сила взаємодії зменшується обернено пропорційно квадрату відстані R між ними:

$$F = G \frac{m_1 m_2}{R^2} \quad (18)$$

де $G = 6,673 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 \text{ с}^{-2} / \text{ кг}^2$ гравітаційна постійна.

Якщо ми знаходимося на земній поверхні, то сила гравітаційної взаємодії описується більш простим співвідношенням:

$$F_T = mg, \quad (19)$$

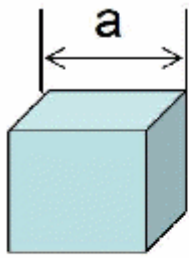
де $g = G \frac{M_3}{R_3^2} = 9,8 \text{ м/с}^2$ - прискорення вільного падіння.

Для електростатичної взаємодії - це закон Кулона:

$$F = k \frac{q_1 q_2}{R^2} \quad (20)$$

де $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon}$, $\epsilon_0 = 8,854187817 \times 10^{-12} \text{ Кл}^2 / \text{ н} \cdot \text{ м}^2$

Для того щоб спростити закон Кулона, ми повинні ввести поняття електричного поля, і в цьому випадку сила, що діє на заряд, поміщений у електричне поле, буде дорівнює добутку заряду на силу цього поля, для точкового заряду:



$$a = 10 \text{ нм} = 10^{-8} \text{ м}$$

$$V = a^3 = 10^{-24} \text{ м}^3$$

$$m = \rho V = 7874 \text{ кг/м}^3 \times 10^{-24} \text{ м}^3 = 7,874 \times 10^{-21} \text{ кг}$$

Рис. 33. Нанооб'єкт в виде кубика с ребром, равным a

Рис.33. Нанооб'єкт у вигляді кубика з ребром, рівним a

$$F_E = q_2 E \quad (21)$$

Як же ці закономірності будуть видозмінюватися у разі наносвіту? Нехай наш об'єкт представлений у вигляді кубика з ребром, рівним a (рис. 33). Розрахуємо яка сила тяжіння діє на такий кубик. Якщо цей кубик має нанометровий розмір, нехай це буде 10 нм, то його обсяг буде дорівнює 10^{-24} м^3 , а якщо цей кубик виготовлений, наприклад, зі сталі, то його маса буде дорівнює добутку щільності на обсяг, близько $8 \cdot 10^{-21} \text{ кг}$. Це означає, що сила тяжіння, що діє на такий нанометровий об'єкт, буде становити порядку 10^{-20} Н . Щоб визначити, наскільки ця цифра велика або мала по відношенню до електростатичного типу взаємодій, ми візьмемо формулу (21), що описує силу, що впливає на заряд в електричному полі, і прирівняємо цю силу 10^{-20} Н . В якості заряду візьмемо заряд, рівний заряду одного електрона $q_2 = e = 1,602217646 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. Після нескладних оцінок ми отримаємо, що для того, щоб сила, що діє на тіло і має заряд в 1 електрон, була дорівнює силі тяжіння, що діє на кубик сталі з ребром 10 нм, для цього електричне поле має дорівнювати $0,5 \text{ В / м}$. Наприклад, відома всім пальчикова батарейка (рис. 34) при довжині близько 5 см має на своїх кінцях півтора вольтів. Це означає, що по порядку величини електричне поле, створюване такою батарейкою, дорівнюватиме 30 В / м . Тоді в полі, створеному такою батарейкою, об'єкт, що має заряд в 1 електрон буде відчувати силу впливу в 60 разів більше, ніж сила притягання, що діє на кубик зі сталі нанометрового розміру. Це означає, що в більшості випадків, коли ми перебуваємо в наносвіті, ми можемо не враховувати гравітаційних взаємодій взагалі і діють тільки електростатичні фізичні взаємодії.

У механіці ми часто стикаємося з таким поняттям, як сила тертя. Сила тертя добре відома, багато хто з нас вирішували багато разів завдання, аналогічні тій,

яка представлена на рис. 37, а, про ковзання цегли по похилій площині. При розгляді такого завдання ми, насамперед, маюємо ті сили, які діють на цей цегла. Це сила тяжіння, сила реакції опори, яка є результатом пружної деформації, і сила тертя, яка викликається при русі, при відносному ковзанні двох площин. Як вже було сказано, сила тяжіння в наносвіті не діє, а якщо вона не діє, не діє і сила реакції опори, і тоді що ж відбувається з силою тертя, яка пов'язана з силою реакції опори, як вона буде виражатися в цьому наносвіті? Мабуть, силою тертя завжди буде сила тертя спокою, раз тіло не ковзає, оскільки сила тяжіння не діє, то ця сила тертя не повинна залежати від орієнтації в просторі цього об'єкта, тобто вона повинна бути однаковою для будь-яких орієнтацій (рис. 37, б). Ясно, що така сила, що діє між двома об'єктами в наносвіті, буде визначатися тільки площею дотичних поверхонь.

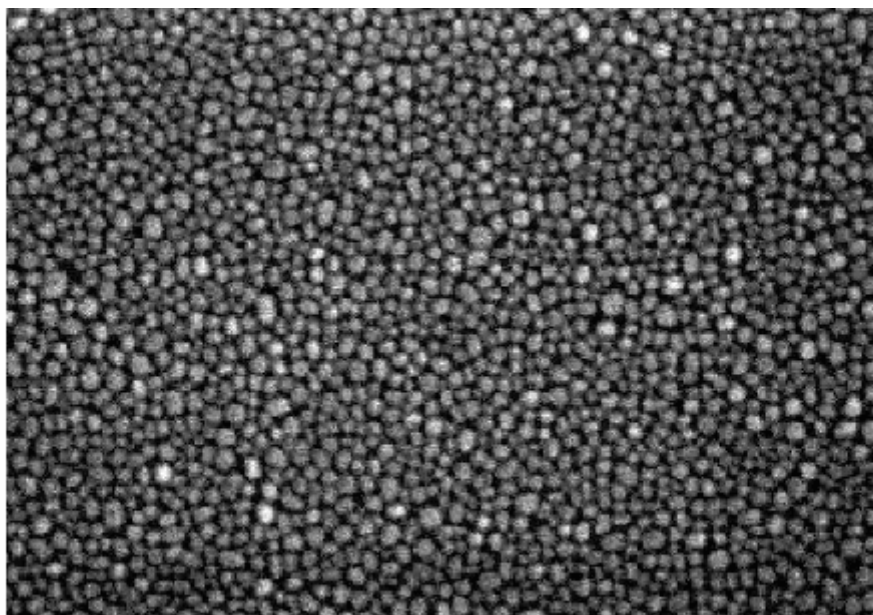


Рис. 36. Тонкая пленка в виде сферических кластеров

Рис. 36. Тонка плівка у вигляді сферичних кластерів

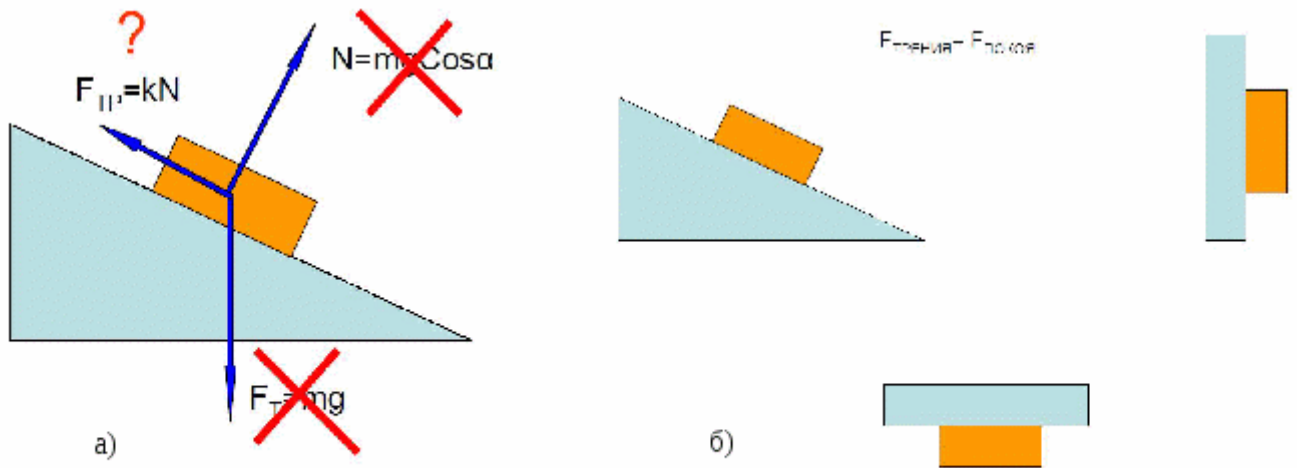


Рис. 37. Задача скольжения кирпича по наклонной плоскости в наномире (а) и решение этой задачи (б)

Рис. 37. Задача ковзання цеглини по похилій площині в наносвіті (а) та розв'язок цієї задачі (б)



Рис. 38. Ящерица геккон

Рис 38. Ящірка гекон

Цей факт добре став відомий при вивченні особливого виду ящірок. Ці ящірки називаються гекконами (рис. 38). Їх досить велика різноманітність існує в природі, і про цих ящірок відомо, що вони переміщуються по будь-яких поверхнях, у тому числі і за дуже гладким, наприклад, по склу. Вони

переміщуються по цим поверхням вільно, незалежно від їх просторової орієнтації, прикріплюються і відкріплюються пальцями за час в кілька мілісекунд до майже будь-якій поверхні (виняток - тефлон), їх здатність до зачеплення не змінюється з часом під дією забруднюючих матеріалів, їх пальці не склеюються один з другом і мають здатність до самоочищення. Двома передніми лапами ящірка гекон, маючи власний вага близько 50г, може утримувати вагу більше 2 кг.

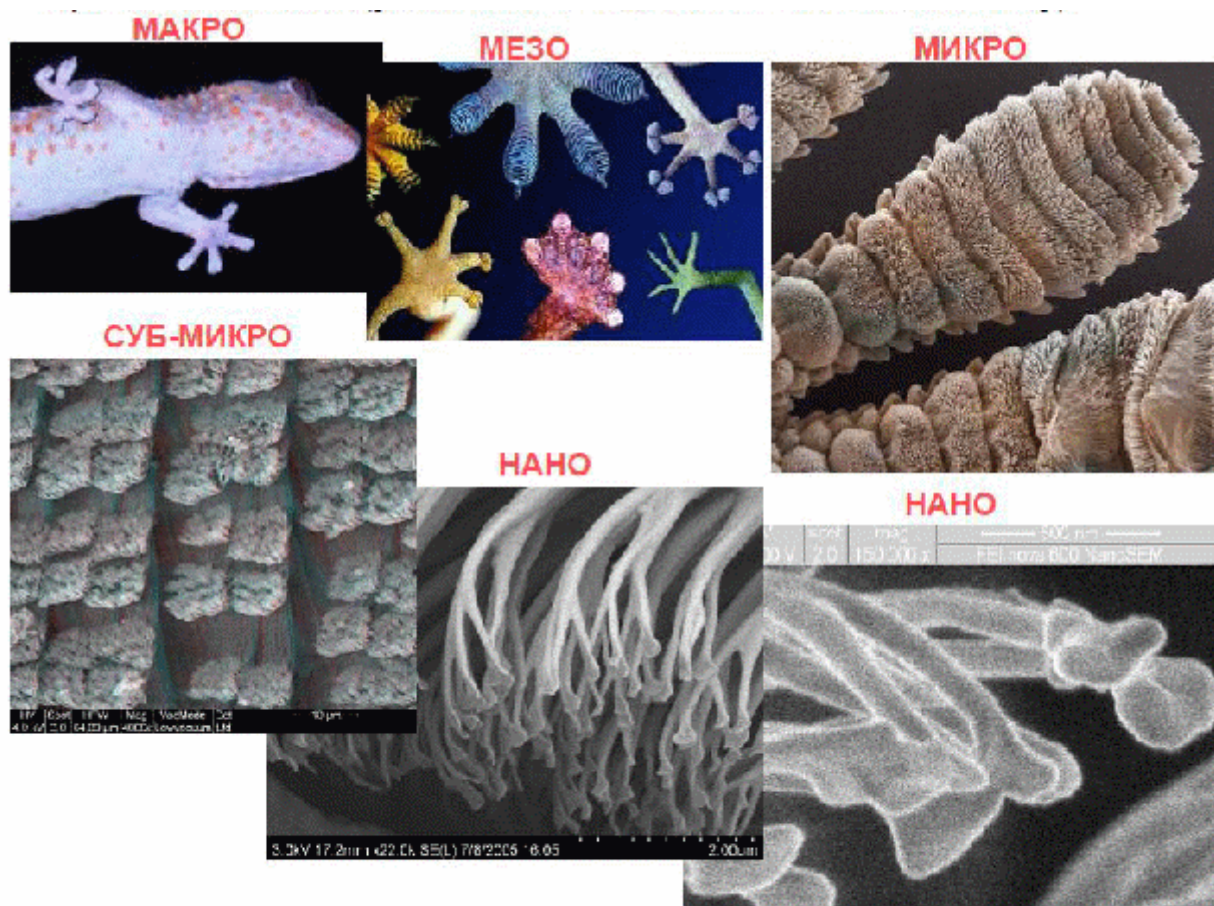


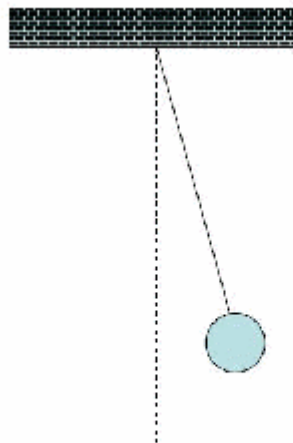
Рис. 39. Исследование строения лап геккона

Рис. 39 Вивчення будови кінцівок геккона

Для того, щоб зрозуміти як ящірка все це робить, довелося детально вивчити будову її лап. Було з'ясовано, що на цих лапах мають досить складні структури, які показані з збільшується масштабом (рис. 39), і при найбільшому збільшенні видно, що на лапах знаходяться волоски, які мають на кінцях уплощення. Ці волоски мають нанометровий розмір. Для того, щоб пояснити, як ящірка використовує такі нанометрові волоски для своїх переміщень, довелося провести ретельні фізичні вимірювання. У цих вимірах на лапі був виділений окремий волосок, і цей волосок був прикріплений до вимірювального приладу, що дозволяє визначати дуже маленькі сили. За цей волосок смикали в різні боки, перпендикулярно і уздовж поверхні, до якої він прилипає. При вимірах було отримано, що ось один такий волосок, прилипаючи до поверхні, вимагає порядку 200 мкН, для того, щоб бути відірваним від цієї поверхні. Беручи до уваги, що на кожній лапі порядку 6500000 таких волосків, загальне зусилля, якщо вони все прилипнуть, щоб відірвати, виявляється +1300 Н. Це зусилля еквівалентно зусиллю двох середніх людей. Але насправді ящірки використовують при своїх переміщеннях лише близько 2000 щетинок, що становить 0,04% від їх загальної кількості.

Виявилося, що отлипание лап ящірки від поверхні відбувається почергово, вона відриває окремо кожен волосок. Почергове відривання дозволяє ящірці докладати відносно невеликі зусилля.

Тим не менш, залишалися питання: який же механізм прилипання волосків до поверхні? Послідовно були відкинуті різні можливості, одна з цих можливостей полягала в тому, що волосок входить в шорсткість і неоднорідність поверхні, аналогічно тому, як входить ключ у замкову щілину. Але цю можливість довелося відкинути, оскільки спостерігається хороше зіткнення цих волосків навіть з поверхнями дуже гладкими. Інші можливості полягали в тому, що волоски могли діяти за принципом вакуумної присоски. Ця можливість була також відкинута при обліку зіткнення з рідкими поверхнями. Нарешті, ще одна можливість, яка припускала, що в волосках присутні спеціальні залози, що виділяють клеоподобной склад. Але в цьому випадку такий склад повинен залишатися на поверхні, що також не було виявлено.



$$\omega = (g/l)^{1/2}$$

$$T = 2\pi / \omega$$

$$g = 9,8 \frac{m}{c^2}$$

$$\omega \propto \sqrt{l}$$

Рис. 40. Модель математического маятника

Рис. 40. Модель математичного маятника

Таким чином, в ході ретельних досліджень було встановлено, що існує єдина можливість для пояснення переміщення гекона по поверхні - це сили Ван-дер-Ваальса. Оскільки все, навіть нейтральні об'єкти, складаються з зарядів, то це означає, що між окремими зарядами існує сила Кулона. У сукупності ці сили діють на різні точки, можуть створювати як сили тяжіння, так і сили відштовхування.

Механічні коливання і резонанси в нанорозмірних системах. В механіці коливальні рухи дуже поширені. Практично всі механічні пристрої схильні до коливань і виникає в результаті коливання резонансу. Нам добре відомі такі

коливальні прилади як годинник, в яких маятник є центральним елементом пристрою. Для фізичного опису коливальних рухів в механіці ми часто використовуємо модель математичного маятника, який являє собою вантаж, підвішений на невагомій нитці (рис. 40).

При описі цього математичного маятника ми можемо отримати, що частота його коливання дорівнює:

$$\omega = \sqrt{\frac{g}{l}} \quad (23)$$

де g - прискорення вільного падіння;

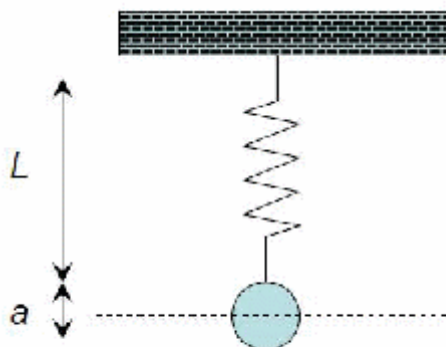
l - довжина маятника.

Можемо отримати і період коливань цього маятника:

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \quad (24)$$

І якщо ми будемо вважати, що сила тяжіння в даному місці не змінюється, не змінюється і прискорення вільного падіння, то отримуємо що частота коливань обернено пропорційна кореню квадратному з довжини маятника. На основі цього простого міркування ми можемо спробувати передбачити, що буде з таким маятником при зміні розмірів в нанометровий діапазон.

Якщо довжина математичного маятника порядку півметра, то його частота коливання становить 1 Гц або період коливання 1с. А що буде, якщо довжина стане 0,5 мкм, тобто 500 нм? Підставляння цього значення в дану формулу показує, що період коливань змінюється до мілісекунд, а частота до 1 кГц. Чи буде це насправді відбуватися в наносвіті? Звичайно ж ні. Тому, що в наносвіті не діють сила тяжіння, це означає, що така модель математичного маятника не прийнятна для аналізу наносвіту.



$$\omega = (k / m)^{1/2}$$

$$T = 2\pi / \omega$$

Рис. 41. Модель груз на пружинке

Рис. 41. Модель вантаж на пружині

Інша модель математичного маятника вантаж на пружинці (рис. 41). Тут ми знаємо, що частота коливань такого маятника описується наступним виразом:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (25)$$

де k - жорсткість пружини;

m - маса вантажу.

Ми можемо порахувати період коливань такого маятника, і якщо ми вважаємо, що розмір такого маятника (розмір грузика) приблизно дорівнює відстані до підвісу (що цілком прийнятно для наносистем) і врахуємо, що маса маятника пропорційна обсягу (тобто розміром в кубі), а жорсткість пружини пропорційна довжині пружини, то отримаємо формулу, що дозволяє провести оцінку частоти коливань. Частота коливань такого маятника (вантаж на пружинці) виявляється обернено пропорційній довжині пружинки. Чи прийнятна ця модель в наносвіті? І теж відповідь - ні. Тому що істотною обставиною фізичної моделі математичного маятника є те, що амплітуда коливань (відхилення вантажу) складає незначну частину (відносно невелика зміна відстані). А в нанометровому діапазоні (всього кілька нанометрів) немає можливості змінити положення на небагато, при цьому амплітуда коливань в нанорозмірних системах стає порівнянної з їх лінійними розмірами.

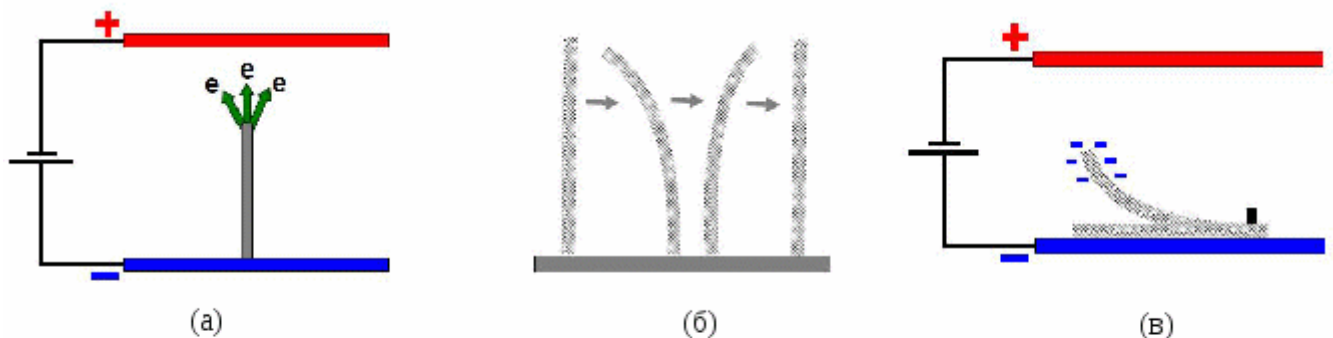


Рис. 42. (а) – эмиссия электронов из наноразмерных острий; (б) – гибкость наноразмерных острий; (в) – отклонение под действием электростатического притяжения

Рис.42.(а)- емісія електронів із нанорозмірних **острий**; (б) – гнучкість нанорозмірних **острий**; (в) – відхилення під дією електростатичної напруги

У разі нанооб'єктів більш правильним є розгляд коливальних процесів на основі інших фізичних моделей. В якості такого приклад, що показує як потрібно розглядати такі коливання, можна використовувати автоелектронну емісію.

Будь-яка емісія електронів (автоелектронна, термоелектронна, фотоелектронна) являє собою випускання електронів з твердого або рідкого тіла. У разі термоелектронної емісії випускання електронів відбувається внаслідок того, що частина електронів, що знаходяться в твердому або рідкому тілі, має дуже високу енергію, високу по відношенню до середньої. І ось ці електрони, у яких енергія відносно висока можуть вилетіти за межі твердого тіла і опинитися у вільному просторі. У разі фотоелектронної емісії виліт електронів за межі твердого тіла відбувається при поглинанні цим тілом енергії, що надходить ззовні у вигляді фотона. На відміну від термоелектронної емісії і фотоелектронної емісії автоелектронна емісія відбувається сама по собі (вона і називається авто), мимоволі, без споживання зовнішньої енергії. Автоелектронна емісія відбувається за рахунок того, що до поверхні твердого тіла або рідини прикладається дуже сильне енергетичне поле і це поле буквально видає електрони з речовини. Щоб створити таке електричне напружене поле потрібно докласти велике напруження (різниця потенціалів). Автоелектронну емісію зазвичай спостерігають зі структур, що мають вістрійних форму. Завдяки вістрійних формі відбувається фокусування електричного поля на поверхні вістря, при меншому значенні різниці потенціалів вдається досягти більшого значення електричного поля. І ясно при цьому, що чим гостріше вістря, тим більше фокусування електричного поля і тим менше робоча напруга нам потрібно докласти. У цьому сенсі наноострія добре підходять для вивчення автоелектронної емісії. Схематично вістря, з якого емітують електрони, показано на рис. 42, а. Вістря поміщається на негативно заряджений катод, а електричне поле, яке створюється між катодом і анодом, витягає ці електрони. Однак, коли вістря стають нанометрових розмірів, тобто дуже тонкі й довгі, одночасно вони стають гнучкими через те, що з механічних властивостей не можуть утримати їх в жорсткому вигляді. Ця гнучкість показана на рис. 42, б. А на рис. 42, в ця гнучкість ілюструється у вигляді такого вістря, яке закріплене на одному кінці, і при додатку електричного поля інший кінець підтягується до анода за рахунок зарядження.

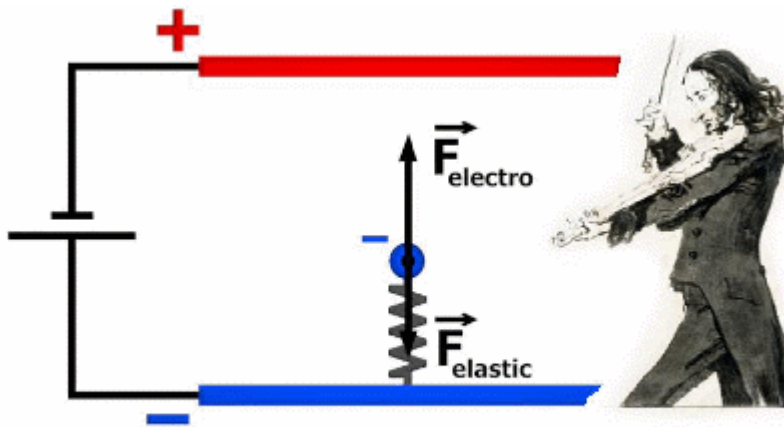


Рис. 43. Автоколебания в электромеханической наносистеме

Рис. 43. Автоколивання в електромеханічній наносистемі

Нехай катод - голочка, яку ми аналізуємо, являє собою грузик, підвішений на пружинці (рис. 43) (раз вона гнучка, то її можна описати такою фізичною моделлю). Якщо такий катод поміщений в проміжок між катодом і анодом і ми доклали різниця потенціалів, то верхня частина голочки буде заряджатися негативно щодо анода, і під дією електростатичного напруги буде притягатися до анода. При тяжінні до анода пружинка буде розтягуватися, і тягнути вантаж у протилежному напрямку. Якщо напруга буде зростати, притягаючи голочку до анода, одночасно буде зростати і сила пружного тяжіння, діюча протилежно. При досягненні величини електричного поля, достатнього для автоелектронної емісії, частина електронів буде емітувати, при цьому буде знижуватися загальна кількість електронів на вістрі голки, що викличе зниження сили електростатичного притягання. У результаті цього сила пружності пружинки потягне голку назад і буде тягнути до тих пір, поки не зникне автоелектронна емісія. Як тільки зникне автоелектронна емісія, заряд на вістрі голки знову збільшиться і знову тягне голку до анода. У результаті взаємного впливу таких сил вся система перейде в коливальний рух, який адекватно описує експериментальні факти. Цей приклад показує нам те, як доводиться аналізувати коливальні рухи в наносвіті. Якщо розміри автоколебательного режиму зменшуються до нанометрових, то частота коливань може зміститися в гігагерцовий діапазон. Що таке ГГц? ГГц - це коливання радіочастотного діапазону. Що це означає? Оскільки тут відбуваються не тільки механічні коливання, але і коливання електричного струму, це означає, що такий пристрій буде випромінювати електромагнітну хвилю гігагерцового діапазону, а при певних розмірах, навіть терагерцового (ТГц). Значить, таким чином, що таке електромеханічне Нанопристрій дозволяє нам отримати з постійного електричного поля, постійної різниці потенціалів змінний електричний струм

високочастотного діапазону. Це корисно з практичної точки зору і одночасно показує потенційні можливості наноматеріалів і нанопристроїв.

Термодинамічні властивості наносред. Одной з відмінних особливостей наносостоянія є наявність великих площ меж розділу або поверхні в матеріалі.

Термодинаміка поверхневих явищ розглядає стану поверхневих атомів, що відрізняються від стану атомів, розташованих у внутрішніх шарах речовини. Причиною цього відмінності є неоднакове взаємодія атомів твердого тіла з оточуючими частинками. Тому властивості поверхневого шару речовини відрізняються від властивостей його внутрішніх шарів. Отже, необхідно розрізняти поверхневі і об'ємні властивості речовини. Чим більше відношення площі поверхні твердого тіла до його об'єму, тим сильніше позначається вплив поверхневих властивостей на загальні. Поверхневі властивості речовин проявляються на будь-якій поверхні розділу фаз: тверде тіло - газ, тверде тіло - тверде тіло, рідина - пара, рідина - рідина.

Термодинамічні параметри поверхні визначаються природою матеріалу і його фізичним станом, що характеризується повною поверхневою енергією. Частина цієї енергії, рівна максимальної корисній роботі, затрачуваної на створення поверхні, є питомою поверхневою енергією Гіббса і називається поверхневим натягом σ_s .

Вираз для вільної енергії поверхні можна записати в наступному вигляді:

$$\Delta G_s = \sigma_s \Delta S_n, \quad (26)$$

де ΔG_s - вільна енергія поверхні;

σ_s - поверхневий натяг;

ΔS_n - зміна площі поверхні системи.

При підвищенні температури відбувається розширення тіл і ослаблення сил взаємного тяжіння як у товщі, так і на поверхні матеріалу. Це призводить до того, що поверхневий натяг зменшується зі збільшенням температури матеріалу і, отже, зменшується вільна енергія поверхні.

Оскільки наносреди в порівнянні з матеріалами в масивному стані володіють більшою площею поверхні, то при постійній температурі і тиску питома поверхнева енергія Гіббса (поверхневий натяг) зростає і, отже, зростає вільна енергія поверхні.

З термодинаміки відомо, що будь-яка система мимовільно прагне до зменшення поверхні розділу фаз, отже, дисперсні фази, прагнучи зменшити свою енергію,

повинні самовільно укрупнюватися. Іншими словами, при постійних температурі і тиску енергія наносред може зменшитися за рахунок скорочення площі поверхні.

Зі сказаного можна зробити висновок, що відмінність термодинамічних властивостей наноматеріалів від масивних об'єктів в значній мірі викликано збільшенням ролі поверхні при зменшенні їх лінійних розмірів.

Зміна фазових рівноваг в нанорозмірних системах. В нанорозмірних речовинах відбуваються зміни в фазових станах. Зокрема, встановлено зміщення температур плавлення і поліморфних перетворень, стабілізація нерівноважних станів, а також утворення фаз, які в масивних зразках не спостерігаються.

Пояснити зміна фазових станів можна таким чином. Якщо в масивному матеріалі, в якому можливе існування фаз 1 і 2, при якій-небудь температурі стійка фаза 1, тобто $F_v^1 < F_v^2$ (где F_v - об'ємне доданок вільної енергії), то для зразка в наносостоянні з урахуванням поверхневої енергії може реалізуватися умова: $F_v^1 + F_s^1 > F_v^2 < F_s^2$, де F_s - поверхневе доданок вільної енергії. У цьому випадку стійкою стає фаза 2.

Таким чином, для твердого наноматеріалу межа рівноваги з рідиною і газом повинна зміщуватися в область більш низьких температур, що відповідає пунктирною лінії на рис. 44.

Рівноважний стан твердої фази в залежності від радіуса можна визначити з умови балансу між силами, які прагнуть розширити наночастинку, і силами, які прагнуть її стиснути. Очевидно, що результуюча сила визначається сумою зовнішнього тиску p_n і тиску внутрішнього тиску $p_{вн}$. Загальний баланс сил буде визначатися рівнянням Лапласа:

$$\Delta p = p_{вн} - p_n = 2\sigma_s / r, \quad (27)$$

де r - радіус кривизни поверхні.

Рівняння Лапласа показує, що тиск усередині викривленої поверхні завжди більше зовнішнього тиску. Ця різниця падає до нуля, якщо радіус кривизни стає нескінченно великим, тобто в випадку плоскої поверхні. Наночастки мають дуже маленький радіус кривизни, тому різниця тисків для них повинна бути дуже велика.

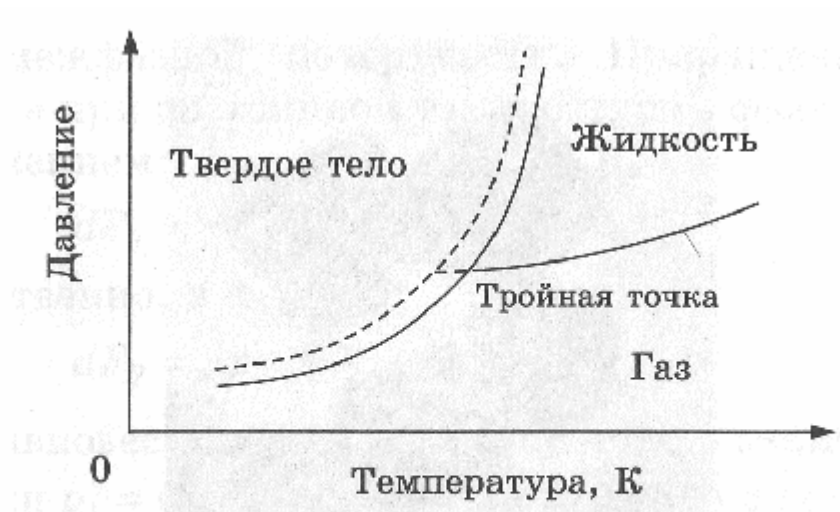


Рис. 44. Диаграмма состояния вещества: сплошная линия – границы фазового равновесия для крупнокристаллического материала; пунктир – граница фазового равновесия для наноразмерного материала

Рис. 44. Діаграма стану речовини: суцільна лінія – межа фазової рівноваги для крупнокристалічного матеріалу; пунктир – межа фазової рівноваги для нанорозмірного матеріалу

Зміна температури плавлення в наноматеріалах. Ісходя із законів термодинаміки, речовина повинна плавитися і кристалізуватися при одній і тій же температурі. Таким чином, плавитися масивний матеріал буде при «табличній» суворо певній температурі.

Для нанорозмірних кристалів, однак, виявлено, що вони можуть розплавитися при температурі нижчій, ніж «таблична» для даної речовини. Можна сформулювати навіть більш суворе твердження: температура плавлення наночастинок тим нижче, чим менше їх розмір. Іншими словами, дві наночастинки одного і того ж речовини, але різних радіусів, розплавляться при різних температурах.

Поверхнева енергія речовини зменшується при його плавленні приблизно на десять відсотків. Це означає, що вивільняється частина поверхневої енергії може бути використана для розплавлення матеріалу. Таким чином, за рахунок власної енергії нагрівається тіло може розплавитися при трохи більш низькій температурі, ніж термодинамічно рівноважна. При цьому температура плавлення понизиться на тим більшу величину, чим більша кількість виділяється при плавленні поверхневої енергії припадає на кожен атом тіла. Якщо визначити розмірну залежність зміни температури плавлення, наприклад, у сферичної частки, можна показати, що температура плавлення наночастинок тим нижче, чим менше її розмір (радіус r).

Фізичні причини специфіки наноматеріалів

Найбільш сильні зміни властивостей наноматеріалів і наночастинок настають в діапазоні розмірів кристалітів порядку 10..100нм. Основні фізичні причини цього можна проілюструвати на рис 3.1.

Для наночастинок частка атомів, що знаходяться в тонкому поверхневому шарі (його товщину приймають як правило порядку 1 нм), у порівнянні з мезо- і мікрочастинками помітно зростає. Дійсно, частка приповерхневих атомів буде пропорційна відношенню площі поверхні частинки S до її об'єму V . Якщо позначити характерний розмір частки (кристалітів) як D , то: $S / V \sim D^2 / D^3 \sim 1 / D$. У поверхневих атомів, на відміну від знаходяться в обсязі твердого тіла, задіяні не всі зв'язки з сусідніми атомами. Для атомів знаходяться на виступах і уступах поверхні ненасиченість зв'язків ще вище. У результаті в приповерхневому шарі виникають сильні спотворення кристалічної решітки і навіть може відбуватися зміна типу решітки. Іншим аспектом, є той факт, що вільна поверхня є стоком нескінченної ємності для точкових і лінійних кристалічних дефектів (в першу чергу вакансій і дислокацій). При малих розмірах часток цей ефект помітно зростає, що може призводити до виходу більшості структурних дефектів на поверхню і очищенні матеріалу наночастинки від дефектів структури і хімічних домішок. В даний час встановлено, що процеси деформації і руйнування протікають в тонкому приповерхневому шарі з випередженням у порівнянні з внутрішніми об'ємами металевих матеріалів.

Внутрішній і зовнішній розмірності ефекти

Розмірний ефект (англ. effect of particle (grain) size) - комплекс явищ, пов'язаних з істотною зміною фізико-хімічних властивостей речовини внаслідок: 1) безпосереднього зменшення розміру частинок (зерен, кристалітів); 2) вкладу меж розділу в властивості системи; 3) сумірності розміру часток з фізичними параметрами, що мають розмірність довжини і визначальними властивості системи (розмір магнітних доменів, довжина вільного пробігу електрона, дебройлевская довжина хвилі, розмір екситона в напівпровідниках і т.д.). Під розмірними ефектами в біології розуміють розмірно-залежне зміна біологічних (фізіологічних і т. П.) Властивостей речовини.

Розмірні ефекти спостерігаються при зменшенні розміру структурних елементів: частинок, кристалітів і зерен нижче деякої граничної величини. Такі ефекти з'являються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100

нм, і найбільш чітко проявляються при розмірах зерен менше 10 нм. Квантові розмірні ефекти проявляються в електронних властивостях речовини або матеріалу і пов'язані зі зменшенням розмірності електронного газу, що призводить до зміни енергетичного спектру (наприклад, див. Блакитне зрушення).

Вплив розміру часток на фізико-хімічні властивості речовини можна пояснити наявністю поверхневого тиску, що діє на речовину. Це додатковий тиск, яке обернено пропорційно розміру часток, призводить до збільшення енергії Гіббса і, як наслідок, підвищення тиску насичених парів над наночастинками, зменшенню температур кипіння рідкої фази і плавлення твердої (мал.). Змінюються і інші термодинамічні характеристики - константи рівноваги і стандартні електродні потенціали. Так, при зменшенні розміру наночастинок срібла стандартний потенціал пари $\text{Ag} + / \text{Ag}$ може стати негативним, і срібло буде розчинятися.

На початку ХХ століття Дж. Дж. Томсон в теоретичній роботі запропонував формулу для опису експериментально спостережуваної залежності електричного опору металевих тонких плівок від довжини вільного пробігу електронів:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{1}{2}k \left[\ln(k^{-1}) + \frac{3}{2} \right],$$

де ρ_0 - питомий електричний опір компактного крупнокристалічного зразка, ρ - питомий електричний опір досліджуваного зразка, $k = \delta/l$ - товщина плівки, l - довжина вільного пробігу електронів.. Той факт, що питомий електричний опір плівок значно перевищує питомий електричний опір крупнокристалічних зразків, був пов'язаний з обмеженням довжини вільного пробігу розміром зразка.

Основні особливості впливу розмірних ефектів в наноматеріалах такі:

- Зі зменшенням розміру зерна в наноматеріалах значно збільшується значення поверхонь розділу;
- Властивості поверхонь розділу в нанометровому інтервалі можуть бути відмінними від таких для звичайних крупнокристалічних матеріалів; різноманітність поверхонь розділу в нанокompозитах, об'єднуючих неорганічні і органічні компоненти або органічні і біологічні компоненти і т.д., також дуже значно;

- Розмір кристалітів по мірі їх зменшення може бути порівняємо з характерними розмірами деяких фізичних явищ (наприклад, з довжиною вільного пробігу носіїв у процесах перенесення та ін.);
- Розмірні ефекти в наноматеріалах можуть мати квантовий характер, коли розмір зерна (або розмір області локалізації вільних носіїв) стає порівняним з довжиною хвилі де Бройля.

Труднощі вивчення розмірних ефектів в наноматеріалах обумовлена різноманітним впливом різних факторів на властивості наноматеріалів. Крім розміру кристалітів, значний вплив мають склад і розподіл основних компонентів і домішок, пористість, зміст дефектів і наявність залишкових напружень, присутність нерівноважних і аморфних фаз та ін. Слід також розрізняти розмірні ефекти на поверхнях розділу і в об'ємі нанокристалітів. З'ясування природи розмірних ефектів - одна з найважливіших проблем матеріалознавства наноструктурних об'єктів.

Квантові розмірні ефекти впливають на електронні властивості наноматеріалів, коли розмір області локалізації вільних зарядів порівняємо з довжиною хвилі де Бройля $\lambda_{\text{дБ}} \sim h/\sqrt{2m^*E}$, де m^* - ефективна маса електронів, E - енергія носіїв, h - постійна Планка.

Ефективна маса електронів в металах близька до маси вільних електронів m , а їх кінетична енергія порядку декількох електрон-вольт, тому довжина хвилі де Бройля дорівнює (0,1 ÷ 1,0) нм, і вплив розміру зерен нанометалів на їх електронні властивості може проявлятися тільки для дуже малих кристалітів або в дуже тонких плівках. Значення ефективної маси електронів в напівметалах і напівпровідниках (особливо вузькозонних) і кінетичної енергії малі ($m^* \sim 0,01m$; $E \sim 0,1$ еВ). Тому довжина хвилі де Бройля для електронів порядку 100 нм і розмірні ефекти в цих наноматеріалах можуть бути експериментально виявлені.

Квантові ефекти проявляються і при досягненні розмірів, порівнянних з розмірами інших квазічастинок.

У молекулярних і ван дер Ваальсових кристалах енергія зв'язку і енергія взаємодії між найближчими частинками-сусідами невелика, і електронні властивості слабо залежать від розміру частинок.

Поведінка рухливих носіїв заряду в наноструктурах визначають три групи фундаментальних явищ: квантове обмеження, балістичний транспорт і квантова інтерференція, а також туннелірование. Всі ці ефекти за своєю природою є типово квантовими явищами.

Квантове обмеження виникає, коли вільний рух електронів в одному з напрямків виявляється обмеженим потенційними бар'єрами, властивими наноструктурі, всередині якої знаходяться електрони. Наявність обмеження обумовлює зміну спектра дозволених енергетичних станів і впливає на перенесення носіїв заряду через наноструктури. Транспорт носіїв заряду може здійснюватися як паралельно, так і перпендикулярно потенційним бар'єрам. При русі носіїв уздовж потенційних бар'єрів переважаючими ефектами виявляються балістичний транспорт і квантова інтерференція.

Вільний електрон, що рухається в тривимірному середовищі (3D), має кінетичну енергію $E = \frac{|\vec{P}|^2}{2m^*}$, де \vec{P} - імпульс, m^* - ефективна маса електрона. Використовуючи хвильовий вектор \vec{k} , кінетичну енергію електрона можна представити у вигляді $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. При цьому щільність електронних станів є безперервною функцією енергії:

$$N_{3D}(E) = \frac{m^* \sqrt{2m^* E}}{\pi^2 \hbar^3}$$

У низькорозмірних структурі вільний рух електрона обмежене принаймні в одному напрямку (наприклад, в напрямку осі X). У даному напрямку потенційна енергія електрона може бути представлена у вигляді безмежно глибокої ями, укладеної в інтервалі $0 << x << a$, всередині якої потенційна енергія дорівнює нулю, а за її межами - нескінченно велика. При цьому дозволени значення модуля хвильового вектора рівні $k = \frac{n\pi}{a}$, і спектр дозволених значень енергії електрона в області потенційної ями дискретний:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2m^* a^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (25.5)$$

Мінімальне значення енергії електрона в потенційній ямі позитивно і відмінно від нуля:

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* a^2}.$$

Обмеження руху електронів (дірок) в низькорозмірних структурі, зумовлююче (в силу їх квантово-хвильової природи) відміну від нуля мінімальної енергії і дискретність спектра дозволених значень енергії, називають квантовим обмеженням.

У твердих тілах квантове обмеження може бути реалізоване в трьох просторових напрямках. Кількість напрямів, в яких ефект квантового обмеження відсутня, використовується як критерій для класифікації елементарних низькорозмірних структур за трьома групами: квантові плівки, квантові шнури і квантові точки.

Квантово-розмірний ефект

Квантово-розмірний ефект - ефект, пов'язаний з квантуванням енергії носіїв заряду, рух яких обмежено в одному, двох або трьох напрямках. При обмеженні нескінченного кристала потенційними бар'єрами або при створенні кордонів виникають дискретні рівні квантування. В принципі, дискретний спектр виникає в будь-якому обмеженому потенційними стінками обсязі, але практично спостерігається тільки при досить малому розмірі тіла, оскільки ефекти декогеренції призводять до уширення енергетичних рівнів і тому енергетичний спектр сприймається як безперервний. Тому спостереження квантово-розмірного ефекту можливо тільки якщо хоча б один з розмірів кристала досить малий. Наприклад, типовим прикладом квантово-розмірного ефекту може служити подвійна гетероструктура AlGaAs / GaAs / AlGaAs з двовимірним електронним газом, де електрони знаходяться в шарі GaAs обмежені високими потенційними бар'єрами AlGaAs, тобто для електронів формується потенційна яма, описувана дном зон провідності двох матеріалів, малого розміру (зазвичай близько 10 нм) і виникають дискретні рівні, які відповідають руху електронів поперек шару GaAs, хоча поздовжній рух залишається вільним. Ці рівні ефективно зрушують зону провідності вгору по енергії. В результаті змінюється ширина забороненої зони GaAs і відповідно відбувається зсув у синю область краю міжзонного поглинання. Аналогічно, але з великим зміною забороненої зони квантово-розмірний ефект спостерігається у квантових точках, де електрон обмежений по всіх трьох координатах.

Принцип невизначеності

Енергія розмірного квантування є наслідком принципу невизначеності у квантовій механіці. Якщо частка обмежена в просторі в межах відстані L (припустимо обмежений вздовж напрямку z), невизначеність z -компоненти її імпульсу зростає на величину порядку \hbar/L . Відповідне збільшення кінетичної енергії частинки дається виразом $\Delta E = \hbar^2/2m^*L^2$ де m^* - ефективна маса частинки. Крім збільшення мінімальної енергії частки квантовий розмірний ефект призводить також до квантування енергії її збуджених станів. Енергії

збуджених станів для нескінченного одновимірного потенціалу прямокутної ями виражаються як $\Delta E = \Delta E_n$, де $n = 1, 2$, розбавлених кислотах з виділенням водню.

Верхня межа діапазону обумовлена тим, що помітні й цікаві з технічної точки зору зміни фізико-механічних властивостей матеріалів (міцності, твердості, коерцитивної сили та ін.) Починаються при розмірах наноструктурних елементів істотно менше 100 нм.

Другий підхід пов'язаний зі значною роллю у формуванні властивостей наноматеріалів численних поверхонь розділу. При цьому найбільша зміна властивостей відбувається у випадку, коли об'ємна частка поверхонь розділу в загальному обсязі матеріалу складає більше 50%.

Третій підхід заснований на понятті характерного розміру для певного фізичного явища:

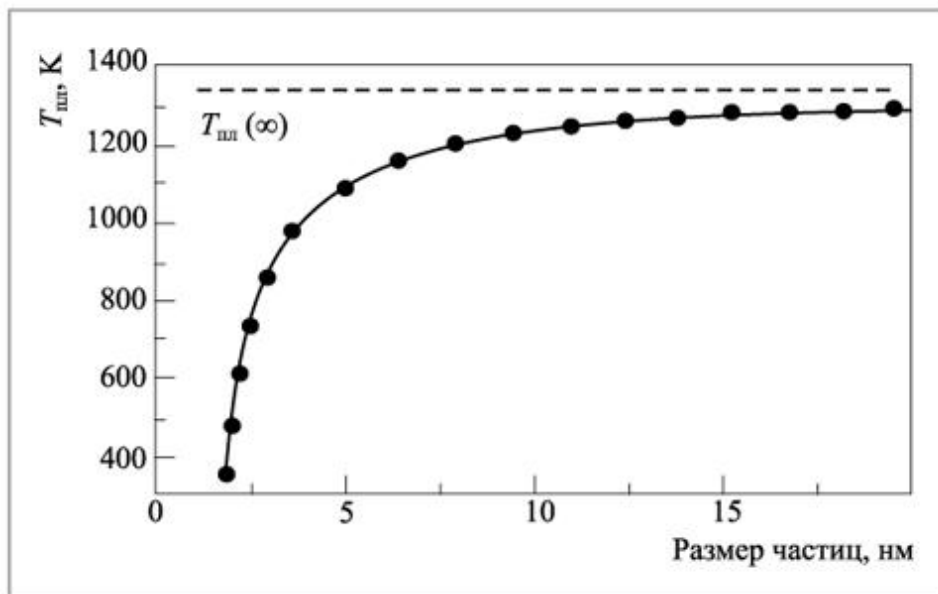
- для міцності властивостей це буде розмір бездефектного кристала,
- для магнітних властивостей - розмір однодомених кристала,
- для електропровідності - довжина вільного пробігу електронів.

Вважається, що якщо при зменшенні обсягу будь-якого речовини по одній, двох або трьох координатах до розмірів нанометрового масштабу виникає нова якість, чи це якість виникає в композиції з таких об'єктів, то ці утворення слід віднести до наноматеріалів, а технології їх отримання та подальшу роботу з ними; до нанотехнологій.

Розмірний ефект

Наночастинками прийнято називати об'єкти, що складаються з атомів, іонів або молекул і мають розмір менше 100 нм. Прикладом можуть служити частки металів. Про наночастинках золота ми вже розповідали. А в чорно-білій фотографії при потраплянні світла на фотоплівку відбувається розкладання броміду срібла. Воно призводить до виникнення частинок металевого срібла, що складаються з декількох десятків або сотень атомів. Здавна було відомо, що вода, що знаходиться в контакті з сріблом, здатна вбивати хвороботворні бактерії. Цілюща сила такої води пояснюється вмістом в ній дрібних частинок срібла, це і є наночастинки! Завдяки малому розміру ці частинки відрізняються за властивостями як від окремих атомів, так і від об'ємного матеріалу, що складається з багатьох мільярдів мільярдів атомів, наприклад злитка срібла.

Відомо, що багато фізичні властивості речовини, наприклад його забарвлення, тепло- і електропровідність, температура плавлення залежать від розміру частинок. Наприклад, температура плавлення наночастинок золота розміром 5 нм виявляється на 250° нижче, ніж у звичайного золота (рис. 4). У міру збільшення розміру наночастинок золота температура плавлення зростає і досягає значення тисячі триста тридцять сім К, характерного для звичайного матеріалу (який по-іншому називають об'ємною фазою, або макрофазою).

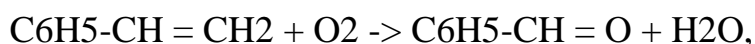


Мал. 4. Залежність температури плавлення золота від розміру часток. Точками позначені експериментальні дані, суцільна крива розрахована по рівнянню Гіббса-Томсона

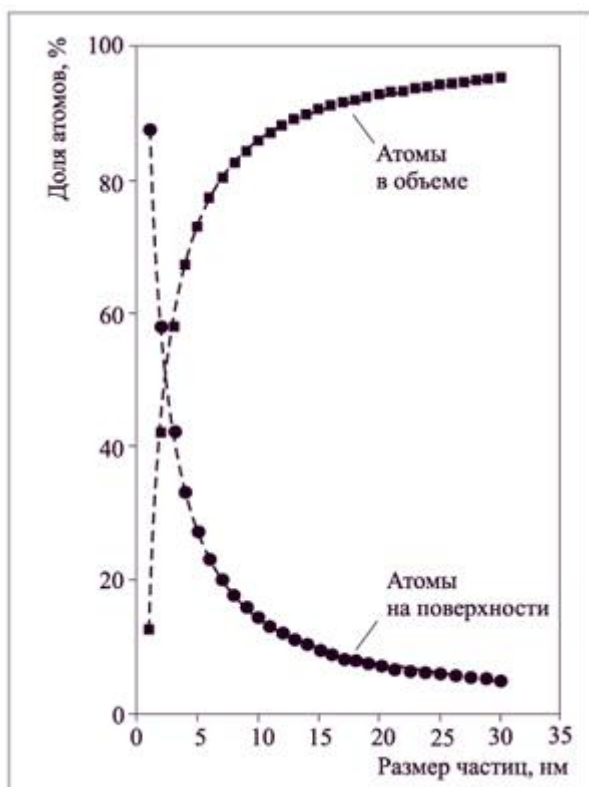
Скло набуває забарвлення, якщо містить частинки, розміри яких порівнянні з довжиною хвилі видимого світла, тобто мають нанорозмірів. Саме цим і пояснюється яскраве забарвлення середньовічних вітражів, у складі яких перебувають різної величини наночастинки металів або їх оксидів. А електропровідність матеріалу визначається довжиною вільного пробігу - відстанню, яку проходить електрон між двома зіткненнями з атомами. Воно також вимірюється в нанометрів. Якщо розмір наночастинки металу виявляється менше цієї відстані, то у матеріалу слід очікувати появи особливих електричних властивостей, не характерних для звичайного металу.

Таким чином, наноб'єктів характеризуються не тільки малим розміром, а й особливими властивостями, які вони проявляють, виступаючи як складова частина матеріалу. Наприклад, забарвлення скла «золотий рубін» або колоїдного розчину золота викликана не однією наночасткою золота, а їх ансамблем, тобто великою кількістю частинок, розташованих на певній відстані один від одного.

Окремі наночастинки, що містять не більше 1000 атомів, називають нанокластерами. Властивості таких частинок значно відрізняються від властивостей кристала, в якому міститься величезна кількість атомів. Це пояснюється особливою роллю поверхні. Дійсно, реакції за участю твердих тіл відбуваються не в обсязі, а на поверхні. Прикладом може служити взаємодія цинку з соляною кислотою. Якщо уважно придивитися, то можна побачити, що бульбашки водню утворюються на поверхні цинку, а атоми, що знаходяться в глибині, не беруть участь в реакції. Що лежать на поверхні атоми володіють більшою енергією, тому у них менше сусідів в кристалічній решітці. Поступове зменшення розміру часток призводить до збільшення загальної площі поверхні, зростанню частки атомів на поверхні (рис. 5) і зростання ролі поверхневої енергії. Особливо велика вона у нанокластерів, де на поверхні знаходиться більшість атомів. Тому не дивно, що, наприклад, нанозолото по хімічній активності у багато разів перевершує звичайне. Так, наприклад, наночастинки золота, що містять 55 атомів (діаметр 1,4 нм), нанесені на поверхню TiO₂, служать хорошими каталізаторами селективного окислення стиrolу киснем повітря до бензальдегіду (Nature, 2008):



тоді як частинки діаметром більше 2 нм, а тим більше звичайне золото зовсім не виявляють каталітичної активності.



Мал. 5. Залежність частки атомів в обсязі і на поверхні від розміру часток

Алюміній стійкий на повітрі, а наночастинки алюмінію миттєво окислюються киснем повітря, перетворюючись на оксид Al_2O_3 . Дослідження показали, що наночастинки алюмінію діаметром 80 нм на повітрі обростають шаром оксиду товщиною від 3 до 5 нм. Інший приклад: добре відомо, що звичайне срібло не розчинно у розбавлених кислотах (крім азотної). Однак зовсім маленькі наночастинки срібла (максимум 5 атомів) будуть розчинятися з виділенням водню навіть в слабких кислотах типу оцтової, для цього достатньо створити кислотність розчину $pH = 5$ (див. Лекцію № 8, завдання 4).

Залежність фізичних і хімічних властивостей наночастинок від їх розміру називають розмірним ефектом. Це - один з найважливіших ефектів в нанохімії. Він вже знайшов теоретичне пояснення з позицій класичної науки, а саме - хімічної термодинаміки. Так, залежність температури плавлення від розміру пояснюється тим, що атоми всередині наночастинок відчують додаткове поверхневе тиск, який змінює їх енергію Гіббса.

== КВАНТОВІ розмірності ЕФЕКТИ - зміна термодинамич. і кинетич. властивостей кристала, коли хоча б один з його геом. розмірів стає порівняним з довжиною хвилі де Бройля ІБ електронів. К. р. е. обумовлені квантуванням руху електрона в напрямі, в к-ром розмір кристала порівнюємо з Іб (розмірне квантування). У масивному ідеальному кристалі стан електрона визначається завданням чотирьох квантових чисел - номери енергетичних. зони (див. Зонна теорія) і трьох проєкцій його квазіімпульса p на координатні осі (p_x, p_y, p_z), к-які можуть приймати будь-які значення. У кристаліч. плівці товщиною L , нормаль до до-рій спрямована по осі z (рис. 1), рух електрона в площині плівки залишається вільним, т. е. p_x і p_y можуть брати будь-які значення. Величина ж p_z може приймати тільки дискретний ряд значень. Дискретність пов'язана з тим, що хвильова ф-ція електрона на поверхнях плівки повинна звертатися в 0. Це означає, що на товщині L має укладатися ціле число $n = 1, 2, \dots$ полуволин де Бройля $ІБ / 2 = p_h / |p_z|$. Звідси випливають закон квантування проєкції квазіімпульса p_z :

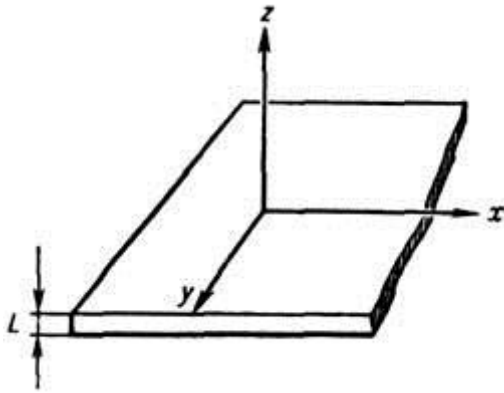
$$|p_z| = \frac{\pi \hbar n}{L}$$

і закон квантування енергії поперечного руху (у наближенні ефективної маси):

$$\varepsilon_n(0) = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2m_z^* L^2}$$

Тут m^* - ефективна маса електрона в напрямку z , ε_n наз. рівнями розмірного квантування. Графічно енергія електронів $\varepsilon_n(p_x, p_y)$ для різних значень p_z (т. п.

n) являє собою систему параболоїдів, вставлених один в одного так, що дно кожного наступного розташоване вище попереднього (рис. 2). Дно параболоїда $\varepsilon_n(0)$ відповідає енергії руху електрона поперек плівки (розмірний рівень).



Мал. 1. Геометрія плівки.



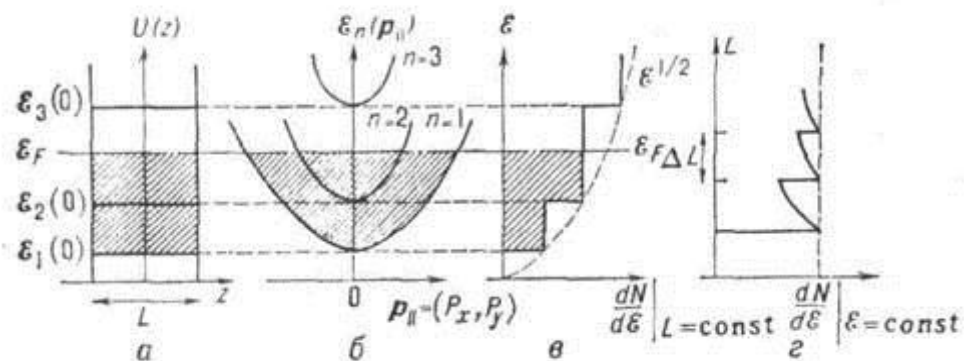
Мал. 2. Енергетичний спектр електронів в масивному кристалі (а) і в плівці (б).

Т. о., Енергетичних. спектр електронів складається з набору двовимірних розмірних підзон, кожна з яких брало містить значення енергії для всіляких p_x , p_y при заданому p_z . При зменшенні товщини L енергія розмірних рівнів $\varepsilon_n(0)$ росте, збільшується і відстань між розмірними підзонами.

Т. о., Через квантування p_z енергетичних. спектр електронів має вигляд

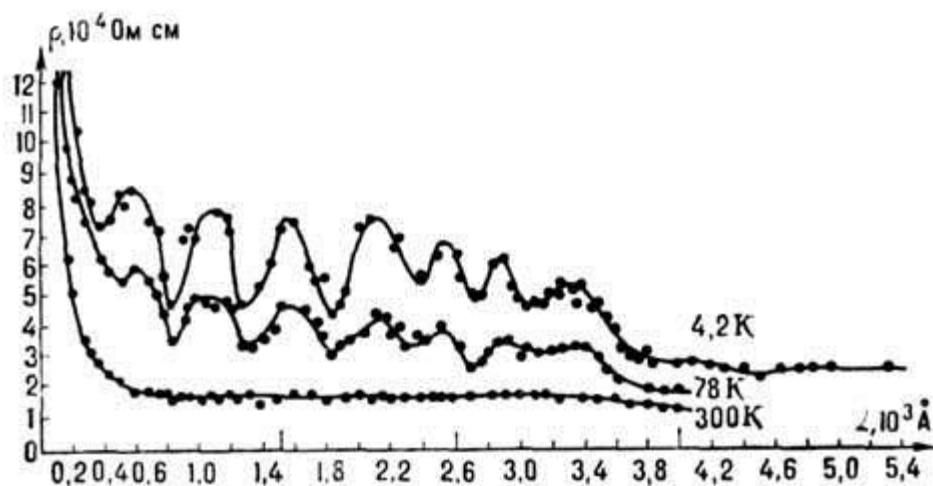
$$\varepsilon_n(p_{\parallel}) = \varepsilon_n(0) + \frac{p_{\parallel}^2}{2m^*}$$

де p_{\parallel} (p_x , p_y) - компонента квазіімпульса, паралельна поверхні плівки. Електрони в плівці утворюють двовимірний електронний газ, коли вони заповнюють одну або неск. двовимірних підзон (рис. 3, а, б; див. також Квазідвумерние сполуки, Інверсійний шар).



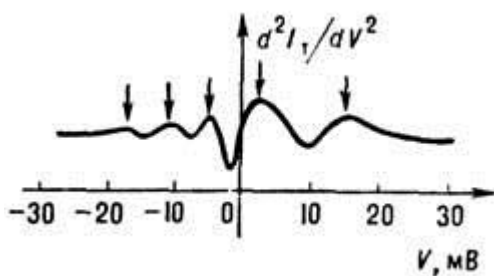
Мал. 3. Потенційна енергія (а), енергетичний спектр (б), щільність станів (в) як функції енергії E і товщини L (z) для електрона в плівці; E_F - рівень Фермі, заштриховані зайняті стану при $T = 0$ К.

Густина електронних станів. Розмірне квантування призводить до радикальної перебудови щільності електронних станів $g(E) = dN / dE$. У масивному кристалі $g(E)$ має плавний монотонний характер, у найпростішому випадку (пунктир, рис. 3, в). Відповідно до цього електронні властивості під впливом зовн. впливів змінюються переважно. плавно. У тонкій плівці розмірна підзона дає постійний, що не залежить від енергії (для квадратичного закону дисперсії) внесок у dN / dE , рівний (у розрахунку на одиницю площі плівки) $gm^* / 2\pi\hbar^2$, де g - кратність спінового і долинного виродження підзони (див. Многодолінні напівпровідники). Повна щільність станів є ступінчастою ф-цією енергії E (рис.3, в), причому n -й стрибок відбувається при $E = E_n(0)$ і відображає появу або зникнення вкладу n -й підзони. При $E = \text{const}$ щільність станів (на одиницю об'єму плівки) як ф-ція L відчуває скачки при $L = n\pi\hbar / 2$, змінюючись як L^{-1} між ними (рис. 3, г). Період осциляції по товщині $DL = \pi\hbar (2m^* E)^{-1/2}$. (4)



Мал. 4. Залежність питомого опору плівок Ві від товщини L при різних температурах T . З ростом L і T осциляції загасають.

Явища, обумовлені К. р. е. Електронні властивості металів, полуметаллов і вироджених напівпровідників визначаються електронами з енергією, близькою до E_F (див. Фермі-поверхня), тому термодинамич. і кинетич. характеристики цих речовин залежать від щільності станів на рівні Фермі $g(E_F)$. Стрибкоподібне зміна $g(E_F)$ при зміні L повинно призводити до осцилюючої залежно від L уд. електроопору (рис. 4), константи Холла і магнетосопротивлення (див. Гальваномагнітні явища), а також до особливостей тунельних характеристик плівок, виявлених у Pb, Mg, Au, Ag. Туннелірование електронів - прямий доказ існування рівнів розмірного квантування (і спосіб їх дослідження). Імовірність тунелювання електронів крізь потенц. бар'єр визначається параметрами, що характеризують бар'єр, а також щільністю поч. і кінцевих станів.



Мал. 5. Тунельна характеристика системи плівка Ві ($L = 900 \text{ \AA}$) - діелектрик - металевий електрод (Pb). Стрілками показані особливості, що відповідають рівням розмірного квантування в плівці.

=====

Розмірний ефект в плівках і дротах

Дотепер передбачалося, що електричні властивості даного зразка не залежать від його форми і розміру. Дійсно, тільки за цих умов має сенс розглядати питомий опір як властивість, внутрішньо властиве самому матеріалу. До тих пір поки середня довжина вільного пробігу електронів в обсязі металу мала в порівнянні з відстанню між кордонами зразка, присутність цих кордонів не може суттєво впливати на власні властивості переносу в матеріалі. Якщо діаметр дроту травленням або протяжкою зменшити до такої міри, що він стає порівняємо з довжиною вільного пробігу, то значна частина електронів провідності буде стикатися з поверхнею, а отже, розсіюватися на поверхні, а не в об'ємі. Поверхневе розсіювання в цьому випадку буде суттєвою добавкою до об'ємним релаксаційним механізмам і зменшить ефективний час релаксації.

Інтерес до тонким металевим плівкам викликається, насамперед, матеріалознавча завданнями, але, крім того, він проявляється у зв'язку з перспективами розвитку високочутливої апаратури і засобів мікроелектроніки для потреб техніки та розвитку фізичних досліджень. У плівках товщина може ставати сумірною не тільки з такими кінетичними параметрами, як довжина вільного пробігу носіїв заряду або радіус їх траєкторії в магнітному полі, а й може виявитися одного порядку з довжиною хвилі де-Бройля носіїв заряду. У цьому випадку в кінетичних властивостях електронів повинен проявлятися квантовий розмірний ефект.

Розмірний ефект в найбільш широкому розумінні являє собою явища, що складаються в зміні фізичних властивостей зі зміною розміру в результаті зростання вкладу поверхневих процесів або поверхневих властивостей порівняно з об'ємними.

Вважаючи, що теорія переносу в тонких плівках і дротах ґрунтується на рішенні рівняння Больцмана з підходящими граничними умовами і, вважаючи, що в разі дифузного розсіяння на поверхні рішення має бути таким, щоб функція розподілу для електронів, що знаходяться в безпосередній близькості від поверхні і рухомих від неї, була рівноважною, Фукс і Дингл вирішили кінетичне рівняння для тонких плівок і дротів. Ці вирази для діаметра дроту d і середньої довжини вільного пробігу l мають вигляд (для плівок d - товщина)

$$d \gg l$$

$$d \ll l$$

Плівка:
$$\rho = \rho_b \left(1 + \frac{3}{8} \frac{l}{d}\right)$$

$$\rho = \rho_b \left(\frac{4}{8} \frac{l}{d} (\ln \frac{l}{d})^{-1}\right)$$

Дріт:
$$\rho = \rho_b \left(1 + \frac{3}{4} \frac{l}{d}\right) \quad \rho = \rho_b \frac{l}{d}$$

де ρ_b - об'ємний опір.

Наведені вирази можна інтерпретувати в термінах зменшення середньої довжини вільного пробігу внаслідок розсіювання на поверхні.

Якщо товщина кристала, пластини або плівки порівнянна з довжиною дебройлевської хвилі елементарних збуджень, то може бути реалізований квантовий розмірний ефект. Його суть в тому, що поперечний рух квазічастинок є квантованим: проекція квазіімпульса на напрям малого розміру може приймати лише дискретний набір значень:

$$|p_z| = \frac{\pi\hbar}{L}n, \quad n = 1,2,3 \quad (10.17)$$

Зауважимо, що це часто використовується співвідношення справедливо відносно квазічастинки з квадратичним законом дисперсії в прямокутній нескінченно високою потенційною ямі і в загальному випадку не є точним. У серії теоретичних робіт розглянуті моделі електропровідності і гальваномагнітних властивостей розмірно-квантових плівок. Відзначається, зокрема, поява осциляцій провідності залежно від товщини. Вивчення квантового розмірного ефекту в численних експериментальних роботах, виконаних на тонких плівках, становить інтерес у зв'язку з тим, що він є одним з небагатьох прикладів прояву квантово-механічних закономірностей у макроскопічному об'єкті.

Основні особливості прояву розмірних ефектів в наноматеріалах можуть бути сформульовані наступним чином:

1. зі зменшенням розміру зерна значно зростає роль поверхонь розділу;
2. властивості поверхонь розділу в нанометровому інтервалі можуть бути відмінними від таких для звичайних крупнокристалічних матеріалів; різноманітність поверхонь розділу в нанокompозитах, об'єднуючих неорганічні про органічну ські компоненти також досить значно.
3. розмір кристалітів по мірі їх зменшення може бути з-виміряємо з характерними розмірами деяких фізичних явищ (наприклад, з довжиною вільного пробігу носіїв у процесах перенесення і т.д.);
4. розмірні ефекти в наноматеріалах можуть мати квантування вий характер, коли розмір зерна (або розмір області локалізації вільних носіїв) стає порівнянним з довжиною хвилі де Бройля

Розмірність ЕФЕКТИ

явища в тв. тілах, що спостерігаються в умовах, коли розміри досліджуваного зразка порівняти з однією з характерних довжин - довжиною вільного пробігу l носіїв заряду, довжиною хвилі де Бройля l , дифузійною довжиною і т. п. Розрізняють класичні. і квант. Р. е. Класич. Р. е. спостерігаються в поведінці статич. електропровідності тонких металіч. і напівпровідникових плівок і дротів, товщина d яких брало порівнянн з довжиною l вільного пробігу ел-нів. При зменшенні d уд. опір r монотонно зростає, що пов'язано з доповнить. розсіюванням ел-нів на кордонах зразка. Величина r істотно залежить від характеру розсіювання (дзеркального або дифузного). У зовн. сильному магн. поле Р. е. можуть виникати, коли d порівнянн з розмірами орбіти ел-нів провідності в магн. поле H , т. к. в залежності від величини напруженості поля H орбіта може укладатися або не укладатися в зразку. В останньому випадку Р. е. проявляються у вигляді осциляції електропровідності при зміні магн. поля. Аналогічні ефекти можливі і на високих частотах (радіочастотні Р. е.).

Квант. Р. е. виявляються у випадку, коли товщина плівки або діаметр дроту порівняти з де-бройлевской довжиною хвилі l ел-на. Р. е. пов'язані з квантуванням квазіімпульса ел-на, внаслідок чого енергетичних. зони електронного спектра розщеплюються на підзони (див. зонна теорія). Квант. Р. е. проявляються в осциляційного залежності уд. опору r та ін. характеристик (кінетич. коеф.) від товщини зразка d .

Анізотропні Р. е. спостерігаються в анізотропних провідниках (як при природ. анізотропії, так і наведеної магн. полем, тиском і т. д.) з неск. групами носіїв заряду (ел-ни і дірки, ел-ни різних «долин» енергетичних. спектру і т. п.). Пропускання струму через зразок супроводжується просторів. поділом носіїв, що відносяться до різних груп, в напрямку, перпендикулярному до току. Якщо дифузійна довжина носіїв порівнянн з поперечними розмірами зразка, такий поділ носіїв призводить до суттєвої розмірної залежності електропровідності та ін. Кінетич. коефіцієнтів.

Фізичний енциклопедичний словник. - М. : Радянська енциклопедія. Головний редактор А. М. Прохоров. 1983.

Розмірність ЕФЕКТИ

- Залежність фіз. характеристик твердого тіла від його розмірів і форми, коли один з його геом. розмірів, напр. товщина d пластини, порядку (або менше) довжини хвилі де Брой-ля (див. Квантові розмірні ефекти) або довжини вільного пробігу l квазічастинок, що реалізують енергетичних. спектр твердого тіла (електронів провідності, фононів, магнонов та ін.), або ін. макроскопич.

параметрів, що характеризують рух квазічастинок (класичний Р. е.). Нижче розглядаються класичні Р. е.

Р. е. проявляються залежно від d кинетич. коеф. (електропровідності, теплопровідності і ін.), що описують лінійний відгук тіла на зовн. впливу (елект. поле, градієнт темп-ри та ін.), прикладені в площині пластини або вздовж осі дроту або нитевидного кристала. Ця залежність обумовлена розсіюванням квазічастинок кордоном зразка. При зіткненні з поверхнею імпульси падаючої на поверхню квазічастинки (p) і відбитою від поверхні (p') можуть бути строго скорреліровані (дзеркальне відображення від ідеально гладкою бездефектною поверхні) або частково скорреліровані або кореляція повністю відсутня (дифузне відображення). Якщо на поверхні адсорбовані домішкові атоми або поверхню слабо шорстка (дефекти), то зіткнення квазічастинок з поверхнею описуються кут. розподілом імпульсів відбитих електронів p' , наз. індикатриси розсіяння $\omega(p, p')$. Вона залежить від поверхні. Як правило, залежність кинетич. коеф. від d характерна для дифузного відбиття квазічастинок. Однак і при їх дзеркальному відображенні ідеально гладкою поверхнею, т. Е. В відсутність розсіювання, проявляються Р. е. (див. Осциляції Зонд-гаймера, Статистичний скін-ефект).

Р. е. зручніше спостерігати в тонких плівках p ниткоподібних кристалах при низьких темп-рах, коли довжина вільного пробігу квазічастинок досить велика, $d \ll l$. Т. к. У вирази для кинетич. коеф. входить еф. ширина w індикатриси розсіяння, то Р. е. служать методом дослідження поверхні твердого тіла за допомогою собств. квазічастинок. З ін. Боку, існування доповнить. параметра d розширює можливості вивчення квазічастинок, зокрема електронів провідності. Так, Р. е. дозволяють визначити всі ефективні маси електронів, їх швидкість і кривизну в будь-якій точці поверхні Фермі і т. п.

Розмірні ефекти в електропровідності. Падіння уд. електропровідності провідників s зі зменшенням d вперше пояснив Дж. Дж. Томсон (JJ Thomson) в 1900. Імовірність дзеркального відображення вільних носіїв заряду (для визначеності електронів) від поверхні (параметр дзеркальності) має вигляд

$$q = 1 - \int_{p'} \omega(p, p') dp'$$

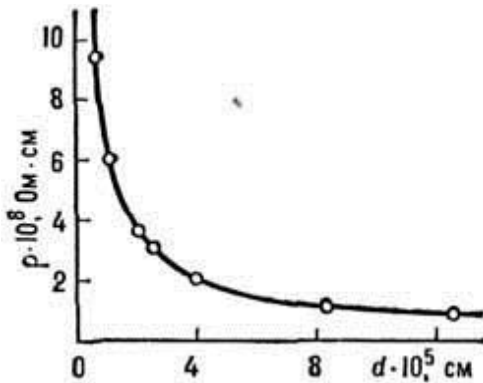
При цьому q істотно залежить від кута падіння q електрона на кордон: $q = 1 - \mu \cos \theta$ ($\theta \leq \pi/2$) З ростом q відображення електронів наближається до дзеркального, при $\theta \rightarrow \pi/2$ $q \rightarrow 1$.

Залежність s (d) в тонких пластинах і дротах різна (рис. 1,2). У дротах має місце співвідношення

$$\sigma_d/\sigma_\infty \sim (d/l)\ln(l/d)$$

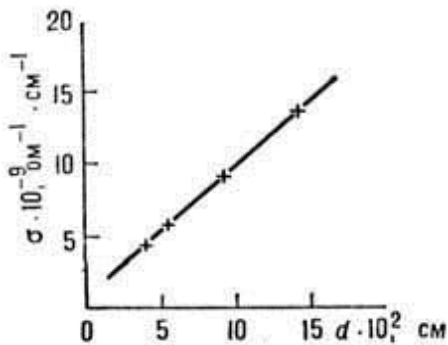
де σ_∞ - уд. електропровідність масивного провідника. У пластинах

$$\sigma_d/\sigma_\infty \sim (d/l)^{t/z}$$



Мал. 1. Залежність питомого електроопору плівок r з Ag від їх товщини d при $T = 4,3$ К.

Р. е. проявляються в температурній залежності s . У чистих провідниках (з шорсткою поверхнею), коли електрони в обсязі розсіюються на фононах (див. Розсіювання носіїв заряду), а падає з ростом T і істотно залежить від w . Чим менше w , тим менше розрізняються s_d і s . При $d/l < T/q$ (q Д - Дебая температура) в пластинах $\sigma_d \sim d^{3/4}T^{-5/4}$, в дротах $\sigma_d/\sigma_\infty \sim dT^5 \ln(T/d)$



Мал. 2. Залежність від товщини d електропровідності тонкого дроту з W (квадратного поперечного перерізу).

У напівметалах і многодолинних напівпровідниках залежність s (d) проявляється у досить товстих зразках, коли d порівнянно з довжиною деєр u - СР швидкість електронів, t рел - час їх повільної релаксації між долинами. Спостережувані для Ві дві падаючих ділянки в залежності s (d) пояснюються

виникненням електричн. поля, компенсуючого поперечні струми. Поле обумовлено викривленням енергетичних зон біля кордонів зразка.

Розмірні ефекти в теплопровідності. У металах перенесення тепла здійснюється електронами і фононами, але електронна компонента - домінуюча. При $T \gg \theta$ і при досить низьких темп-рах, коли фононна розсіювання мало в порівнянні з електрон-домішковим, вклад електронів в коеф. теплопровідності χ^3 визначається Відемана-Франца законом, т. е. повторює залежність $s(d)$. При $T \lesssim \theta$ коли істотно фононна розсіювання, електронна теплопровідність в пластинах $\chi^3 \sim (d/T)^{3/2}$ У дротах $\chi^3 \sim \sigma(d)$ але з іншим, ніж у законі Видемана - Франца, коеф. пропорційності.

У діелектриках перенесення тепла здійснюється гл. обр. фононами. При низьких темп-рах, коли всі фонони мають однакові швидкості s (швидкість звуку, див. Дебая теорія), коеф. фононної теплопровідності

$$\chi = c(T)sl(T)$$

де $c \sim T^3$ - теплоємність одиниці об'єму, k -раю є мірою щільності фононів (див. Дебая закон теплоємності), $l(T)$ - еф. довжина пробігу фононів, до-раю залежить від характеру межфононних взаємодій. Поряд з т. Зв. нормальними "зіткненнями" фононів із збереженням сумарного квазіімпульса, що не приводять до опору потоку фононів (довжина пробігу l_N), відбуваються зіткнення з втратою квазіімпульса - перекидання процесу або U -процеси (довжина пробігу $l_d \sim \exp(\theta/T)$) У масивних бездефектних зразках еф. довжина пробігу l визначається величиною l_U . З пониженням темп-ри l_U (і, отже, χ) зростає до тих пір, поки не стає рівної розміру зразка d . При подальшому охолодженні l не змінюється, а χ убуває як T^3 (максимум до відповідає $l = d$).

При $T \ll \theta$ ймовірність N -процесів значно більше ймовірності U -процесів, т. б. $l_N \ll l_U$ В обмеженому температурному діапазоні, обумовленому умовою опір потоку фононів створюють тільки їх зіткнення з кордонами, хоча N -процеси відбуваються частіше. Теплопровідність такої пластини (дроту) здійснюється т. $\ll N$. гідродинамич. потоком фононів, аналогічним пуазейлевському течією рідини, при k -ром переміщення фонона являє собою випадкове блукання (броунівський рух). Можна показати, що фонон в СР між зіткненнями зі стінками за рахунок N -про-цессов проходить шлях $l \sim d^2/l_N$.т. о., в області $l_N \ll d \ll l_U$

$\chi \sim d^2/l_N$ Зростання l з підвищенням T відбувається до тих пір, поки U -процеси не починають конкурувати з розсіюванням на кордонах. При подальшому

нагріванні χ різко падає. Перехід до гідродинаміч. режиму здійснюється проходженням через максимум $\chi(T)$ (рис. 3).

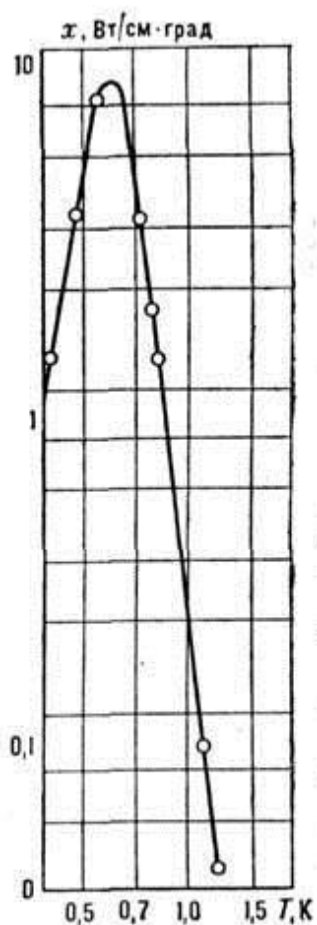


Рис. 3. Зависимість теплопроводности монокристаллов Ві от температуры.

Рис. 3. Залежність теплопровідності монокристалів Ві від температури

Теплопровідність магнетиків (феритів, антиферромагнетиків) обумовлена рухом не тільки фононів і електронів, а й магнонів. Енергія магнонів залежить від магн. поля. Внесок магнонів в теплопровідність можна оцінити по залежності до (H).

Роль поверхні

Так звані поверхневі явища відомі давно - це поверхневий натяг, капілярні явища, поверхнева активність, змочування, адсорбція, адгезія та ін.

На відміну від фізико-хімічних властивостей, що визначаються електронною будовою атомів, основні механічні властивості є структурно-чутливими, тобто залежними від конструкцій різних побудов атомів. Атоми і молекули на межах розділу проявляють інші властивості, ніж атоми і молекули в обсязі фази або матеріалу, оскільки знаходяться в іншому оточенні (див. Також поверхня). У

зв'язку з цим вивчення властивостей речовини на межах розділу і виникаючих там явищ становить особливу область фізики та хімії. Важливість поверхневі ефекти набувають в нанорозмірних матеріалах, де частка поверхні дуже велика і може почати визначати властивості матеріалу в цілому (див., Наприклад, співвідношення Холла - Петч) [1].

У найпростішому випадку наноматеріал, що складається з атомів одного сорту, містить два компоненти, що розрізняються за структурою: впорядковані зерна (кристаліти) і інтерфейси (межзеренне кордону). Структура меж розділу визначається типом міжатомних взаємодій (металеві, ковалентні, іонні) і взаємною орієнтацією сусідніх зерен (кристалітів). Межі розділу компактних наноматеріалів можуть містити три типи дефектів: окремі вакансії; вакансійні агломерати або пори, що утворюються в потрібних стиках кристалітів і на місці відсутніх кристалітів. У межах розділу компактних наноматеріалів можуть бути присутніми пружні напруги, локально спотворюють кристалічну решітку зерен поблизу їх кордонів, і зерномежевої дислокації. Відпал полікристалічних наноматеріалів призводить до релаксації меж розділу [1].

Важливим прикладом є напівпровідникові гетероструктури, в яких сама межа розділу (або в даному випадку гетероперехід) між двома різними за хімічним складом напівпровідниками виконує функцію технічного пристрою. У гетероструктурах з дуже різкими межами розділу сусідні гетерограніці розташовуються настільки близько один до одного, що в проміжку між ними визначальну роль відіграють розмірні квантові ефекти [1].

Порогові величини розмірів нанооб'єктів, що визначають характер зміни механічних властивостей залишаються не з'ясованими. Однак у формуванні цих властивостей особлива роль відводиться поверхневому шару і частці, яку він становить у загальному обсязі нанооб'єктів. Орієнтовна уявлення про об'ємних співвідношеннях поверхневого стоячи і, відповідно, внутрішній області нанооб'єктів залежно від їх розмірів може бути отримано шляхом проведення простих розрахунків. В якості вихідних даних приймемо, що нанооб'єктів мають сферичну форму, а їх поверхня являє собою моноатомний шар товщиною, що відповідає усередненим розміром діаметра металевих атомів - 0,33 нм. Розрахунки проводилися для інтервалу розмірів нанооб'єктів від 1 до 100 нм. Нижня межа відповідає найменшому, з теоретично можливих, кластеру з щільноупакованою ГЦК структурою. Він включає в себе центральний атом, оточений максимально можливою кількістю рівновеликих атомів. Число таких атомів становить 12. Максимальний діаметр нанооб'єктів відповідно із

загальноприйнятими уявленнями прийнятий рівним 100 нм. Результати розрахунків представлені на рис.4.

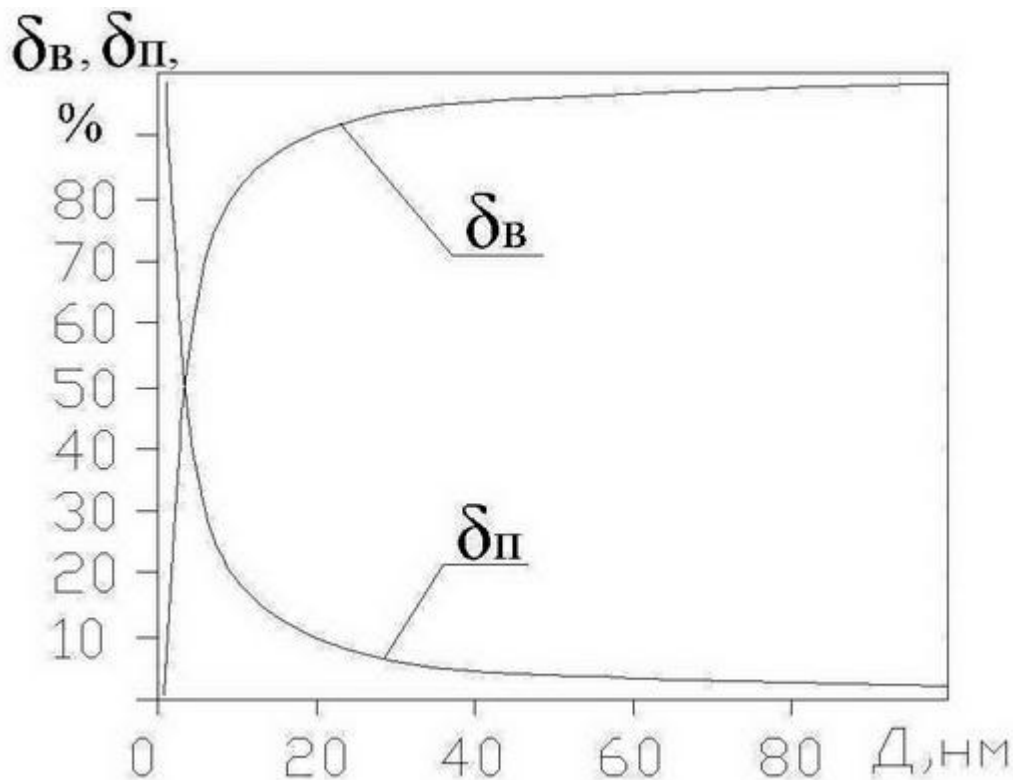


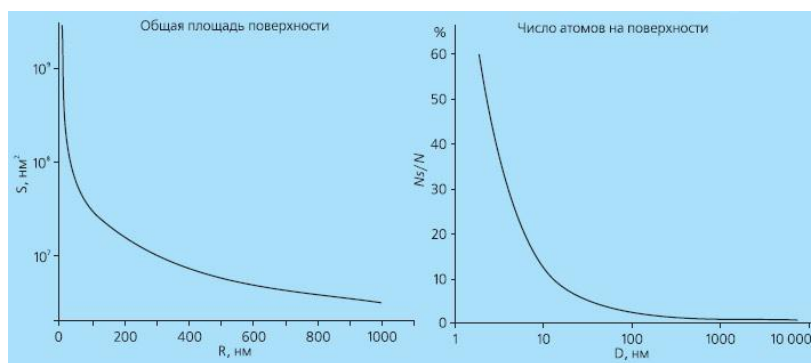
Рис.4. Зміна частки поверхневої ($\delta_{\text{п}}$) і внутрішньої ($\delta_{\text{в}}$) областей залежно від діаметра сферичного наноб'єктів.

За інтенсивністю зміни часток поверхневого шару ($\delta_{\text{п}}$) і внутрішньої області ($\delta_{\text{в}}$), залежно від діаметра наноб'єктів (D), чітко можна виділити три ділянки. Перша ділянка включає наноб'єктів з розмірами орієнтовно від 3 до 1 нм. При розмірі 3 нм обсяг або кількість атомів припадають на поверхневу або внутрішню області рівні, то-єсть складають орієнтовно по 50% кожен. При зменшенні діаметра об'єктів до 1 нм частка поверхневого шару різко зростає до 99%, а частка внутрішньої області відповідно знижується до 1%. На другій ділянці, що включає наноб'єктів з зменшуються розмірами від 50 нм до 3 нм, має місце менш інтенсивний ріст $\delta_{\text{п}}$ і, відповідно, зниження $\delta_{\text{в}}$. Частка поверхні в цьому інтервалі збільшується з 4% до 50%. У свою чергу частка внутрішньої області знижується з 96% до 50%. Нарешті, третя ділянка з розмірами наноб'єктів, мінливими від 100 нм до 50 нм, характеризується вкрай малим від 2% до 4% внеском поверхні в загальний обсяг наноб'єктів при значному від 98% до 96% вкладі внутрішньої області.

За величиною $\delta_{\text{п}}$ або за відповідним їй діаметру сферичних наноб'єктів останні можна поділити на три групи за аналогією з градацією ділянок на залежності $\delta_{\text{п}} = f(D)$. Перша група наноб'єктів має розміри від 1 нм до 3 нм і $\delta_{\text{п}}$ від 99% до

50%, друга - від 3 нм до 50 нм і $\delta_{\text{П}}$ від 50 до 4% і третя від 50 нм до 100 нм і $\delta_{\text{П}}$ від 4% до 2%. Зазначені розміри D і величини $\delta_{\text{П}}$ можна вважати пороговими для різних груп наноб'єктів. Однак градацію наноб'єктів по групах більш правильно проводити використовуючи $\delta_{\text{П}}$. Тим не менш, оскільки визначення $\delta_{\text{П}}$ експериментально практично неможливо, оцінка наноб'єктів проводиться за їх розміром. У цьому випадку потрібно брати до уваги наступне. У реальних умовах поверхню наноб'єктів не ідеальна, а їх форма відрізняється від сферичної. Це означає, що такі наноб'єкти мають більш розвинену поверхню і для одних і тих же значень D їх розмір повинен бути вище, ніж у ідеальних сферичних об'єктів.

При зменшенні розміру часток частка атомів, розташованих на їх поверхні, і їх внесок у властивості об'єкта стають істотними і ростуть з подальшим зменшенням розмірів (рис. 3).



Мал. 3. Залежність загальної площі поверхні і числа атомів на поверхні від розміру часток, складових даної кількості матеріалу. Зображення: «Екологія і життя»

Але чому збільшення частки поверхневих атомів істотно впливає на властивості частинок? Так як в наноб'єктів число поверхневих атомів різко зростає (рис. 3), то їх внесок у властивості наноб'єктів стає визначальним і зростає з подальшим зменшенням розміру об'єкта. Саме це і є однією з причин прояви нових властивостей на нанорівні.

Іншою причиною обговорюваного зміни властивостей є те, що на цьому розмірному рівні починає вже виявлятися дію законів квантової механіки, т. Е. Рівень нанорозмірів - це рівень переходу, саме переходу, від царювання класичної механіки до царювання механіки квантової. А як добре відомо, саме непередбачуване - це саме перехідні стани.

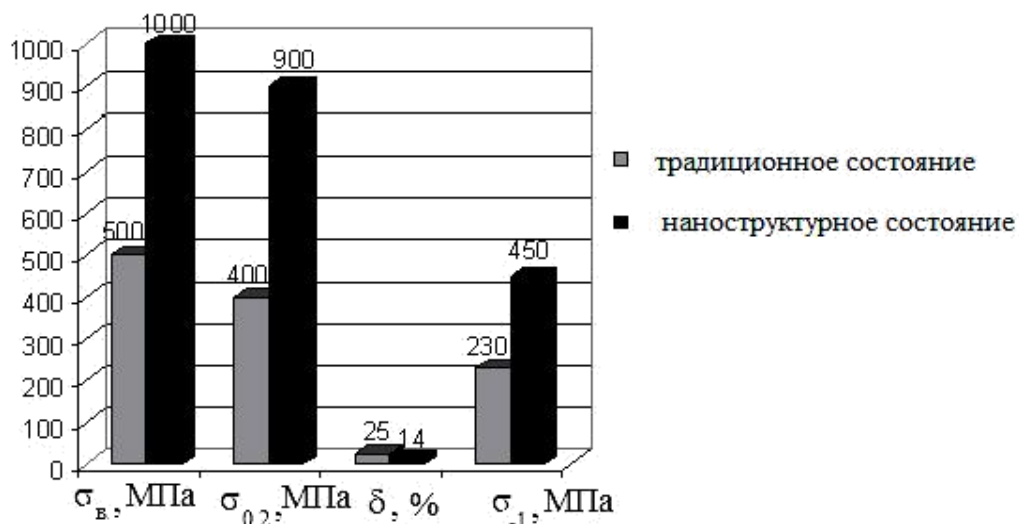
Механічні властивості

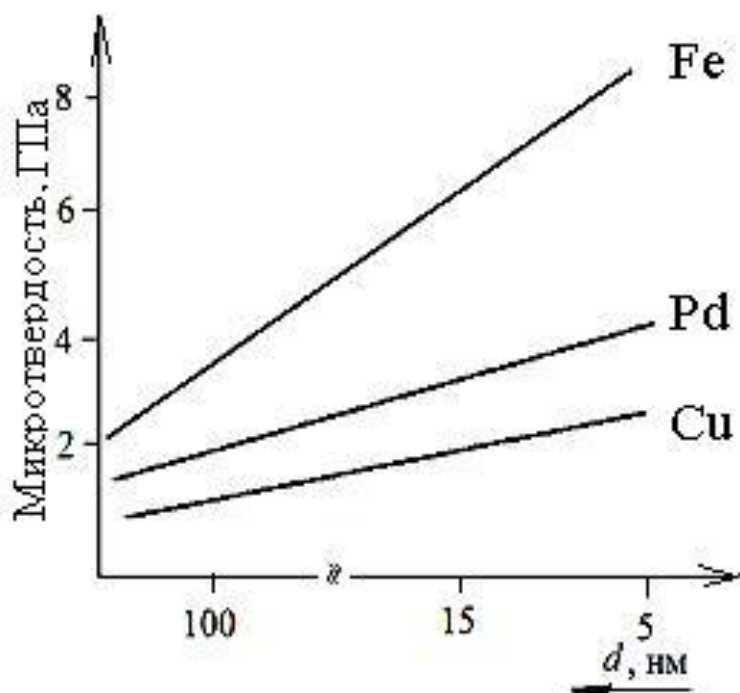
Вуглецеві нанотрубки володіють і іншими унікальними властивостями: це найміцніші і жорсткі матеріали (табл.6, [1]). Наявність замкнутої порожнини призводить до незвичайних деформацій у відповідь на прикладена механічне напруження (рис.50, [1]). Це призводить до зміни їх електронних властивостей, що дає можливість використовувати нанотрубки в якості сенсорів. Однак, дослідження багатостінних нанотрубок показали, що опір напрузі надає лише зовнішня стінка, а пучки і зв'язки (рис.51, [1]) порівняно з окремими нанотрубками мають помітно меншим модулем Юнга через слабкої взаємодії між ними. Таким чином, хоча окремі одностінні нанотрубки володіють модулем пружності аж до 1,2 ТПа, для пучків діаметром 15-

20 нм він знижується до 100 ГПа. Зараз робляться спроби

розподілити навантаження по пучку більш рівномірно, наприклад, за рахунок крос- зв'язування стінок багатостінних трубок і окремих одностінний трубок.

Таблица 6 Питома міцність на розрив різних наноматеріалів





Малюнок 4.9 - Вплив розміру зерна на мікротвердість матеріалів

Таблиця 4.2 - Усереднені механічні властивості деяких об'ємних матеріалів в крупно-і нанокристалічному стані

матеріал		Межа міцності (тимчасовий опір) σ_B , МПа	Межа в'язкості σ_T (умовна межа в'язкості $\sigma_{0.2}$), МПа	Мікротвердість, HV, МПа
Мідь технічна М1	КК	200	60	600
	НК	850	350	1250
Титан технічний ВТ1-0	КК	430	360	1700
	НК	1000	690	2500
Деформований титановий сплав ВТ6	КК	1050	980	3270
	НК	1500	1460	-
Сталь високолегована корозійностійка 12Х18Н10Т	КК	550	240	2000
	НК	-	1340	-

КК - крупно кристалічний стан,

НК – нанокристалічний стан

Таблиця 4.3 - Механічні властивості вуглецевих нанотрубок

Матеріал	Модуль Юнга E, ТПа	Межа міцності (тимчасовий опір) σ_B , ГПа
Вуглецеві одношарові нанотрубки	1,3...1,8	45
Вуглецеві багатшарові нанотрубки	0,6...1,3	7
Сталь високоміцна	0,2	2...3

Таблиця 4.4 - Міцність металевих нанослойних покриттів (тонких плівок) в порівнянні з масивними крупнокристаллическим аналогами і сталлю

Матеріал		Міцність σ_B , МПа	Марка сталі (крупно кристалічний стан)	Міцність сталі після термообробки (гартування+відпуск) σ_B , МПа
Нікель	КК	450	Сталь 45	980
	НП	2000		
Мідь	КК	200	Сталь 65Г	1670
	НП	1700		
Срібло	КК	140	Сталь ШХ15	2350
	НП	1200		

КК - масивний крупно кристалічний стан;

НП - нано шарове покриття

Таблиця 4.5 - Характеристики нанокристалічних покриттів

Склад	Товщина покриття, мкм	Розмір зерна, нм	Мікротвердість HV, ГПа
TiN	1...2	5...30	35...50 (21...26)*
TiB ₂	1...4	2...8	50...70
Ti(B,N,C) _x	2...5	1...5	60...70
TiN/Si ₃ N ₄	2	9	50
TiN/NbN	2	10	78
TiN/NbN	2	10	70 (34)*
TiC/TiB ₂	3	1...2,5	71

* У дужках вказані значення мікротвердості для покриттів з мікрокристалічною структурою

Високі характеристики механічних властивостей наноструктурних матеріалів обумовлені, насамперед, малими розмірами їх зерен і великою об'ємною часткою, займаної межами зерен.

Останнє вносить істотний (іноді визначальний) внесок у пластичну деформацію. Високі міцність і твердість нанокрістал-лических матеріалів також обумовлені особливостями впливу ансамб-лей кордонів зерен на процеси руйнування при механічному навантаженні.

Наприклад, тріщини в механічно навантажуються нанокрісталлічес-ких матеріалах зазвичай формуються на межах зерен, нанокристалічні розміри яких приводять до дуже високих значень крітічес-кого напруги для їх утворення.

Одним з найважливіших механічних властивостей матеріалів, як з-Вестн, є міцність, яка визначається хімічним складом і реальною атомарною структурою, тобто наявністю певної крісталлічес-кою решітки (або її відсутністю) і всім спектром її недосконалостей.

Високих міцних показників можна домогтися двома прямо протилежними способами: знижуючи концентрацію дефектів струк-тури (у межі наближаючись до ідеального монокристалічного перебуваючи-нію) або, навпаки, збільшуючи її аж до створення дрібнодисперсного нанокристалічного або аморфного стану, див. Рис. 4.8.

Один з основних механізмів зміцнення в цьому випадку обумовлений ефектом скупчення дислокацій поблизу перешкод, якими при зменшенні розмірів зерен є їх межі.

Обидва шляхи широко використовують в сучасному фізичному матеріаловеденні, і в обох напрямках існували до недавніх пір пре-дели подолані на основі використання наноматеріалів, див. Рис. 4.8.

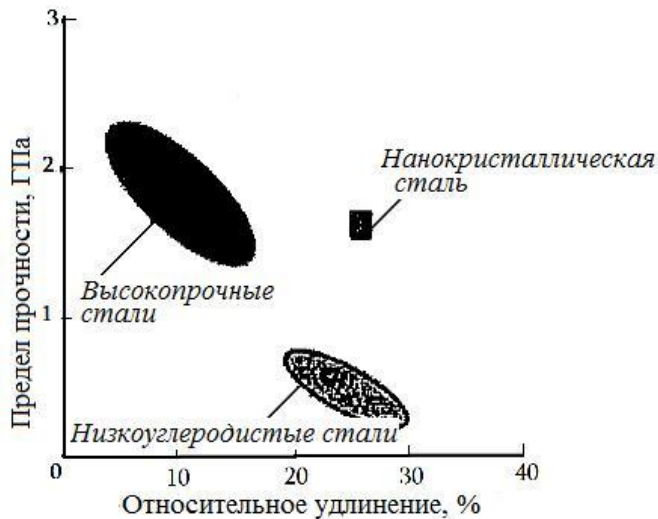
Як видно з наведених малюнків і таблиць, основні механічні-кі властивості наноматеріалів (межа плинності σ_T , тимчасове сопротив-ня σ_B , мікротвердість HV) можуть істотно перевищувати аналогічні показники крупно- і мікротвердість аналогів, що зумовлено впливом сукупності розмірних ефектів, характерних для матеріалу в наносостоянні.

Для крихких матеріалів (нітридів, карбідів, боридів) збільшення показників механічних властивостей, наприклад, твердості, див. Табл. 4.5, відбувається в 1,5 ... 2 рази, що також досить істотно.

Як видно з табл. 4.5, функціональні покриття TiN, TiB₂, Ti (B, N, C) x і т.д. при розмірі кристалітів 1..10 нм і товщині 1 ... 5 мкм мають значно вищі в порівнянні з традиційними покриття-тиями того ж складу значення твердості, співмірні з твердістю компактів алмазу після динамічного пресування (63 ... 68 ГПа).

Завдяки нанометровій товщині і низькою дефектності шарів воз-можна реалізація практично «теоретичної» міцності і створення по-покриттям, що забезпечують максимальне підвищення ефективності і на-дежності виробів.

Унікальною особливістю наноматеріалів є те, що прису-щая їм висока міцність доповнюється часто і високою пластично-стю або навіть надпластичні, рис. 4.11, тобто досягається оптимальне поєднання властивостей міцність-пластичність.



Малюнок 4.11 - Співвідношення між міцністю і пластичністю для сталей

Ця обставина дуже важливо, оскільки в традиційних матеріалах збільшення міцності веде до зниження пластичності. Найкращим співвідношенням цих властивостей володіють металеві матеріали, насамперед, сталі.

Зменшення структурних елементів (розмірів зерен) нижче критичних призводить до прояву специфічних недислокаційних механізмів пластичної деформації, тому завдяки малому розміру зерен ймовірність появи рухомих дислокацій в зерні надзвичайно мала. «Включається» особливий механізм деформації у вигляді зернограничного некрystalлографіческого ковзання, вже при низьких температурах конкуруючий з дією стандартного кристаллографіческого внутрізеренного дислокаційного ковзання і двійникування.

Про можливість реалізації недислокаційних механізмів пластичності свідчить також властивість наноматеріалів проявляти свехпластичність при досягненні ступенів деформації 1 000% і більше. Як відомо, для реалізації ефекту структурної надпластичності одним з необхідних умов є наявність дрібнозернистої структури, а основним механізмом надпластичності є зернограничне ковзання.

Багато наноструктурні матеріали проявляють високотемпературну свехпластичність в результаті зернограничного прослизання при більш високих швидкостях деформації і менших температурах, ніж звичайні полікристалічні сплави тих же складів в режимі свехпластичністю.

Поряд зі збільшенням механічних характеристик спостерігається також зростання багатьох показників експлуатаційних властивостей наноматеріалів.

Останнім часом термін "нанотехнологія" став дуже популярним і навіть майже буденним. Розвиток сучасної електроніки, медицини та інших галузей науки і техніки йде шляхом постійного зменшення розмірів використовуваних пристроїв. Однак класичні методи їх виробництва підходять до свого технологічному та економічному межі. Розміри пристрою зменшуються незначно, але економічні витрати різко зростають.

Бурхливе зростання наноіндустрії в області виробництва наноматеріалів пов'язаний з їх унікальними фізико-механічними властивостями, які були розглянуті в статті [1].

Сполучення характеристик і властивостей матеріалів часто досягаються за рахунок наявності у речовини природно або штучно впорядкованої або неупорядкованої системи базових елементів нанометрових характерних розмірів.

В даний час відомо (в першу чергу для металів), що зменшення розміру кристалічних блоків нижче деякого порогового значення приводить до значної зміни фізичних властивостей матеріалу.

Нанокристалічні матеріали мають високу міцність і твердість, мають більш високу в'язкість руйнування і підвищену зносостійкість.

Найбільше число робіт присвячено дослідженню механічних властивостей наноматеріалів. І це зрозуміло, тому що спочатку інтерес до наноструктурних матеріалів був пов'язаний саме з їх незвичайними механічними властивостями. Особливо приваблює дослідників і розробників можливість отримання в наноструктурних матеріалах поєднання високої міцності і пластичних властивостей [2].

Традиційні методи зміцнення призводять зазвичай до зниження пластичності матеріалу: чим вище міцність, тим нижче пластичність (малюнок 1).



Малюнок 1. Співвідношення між міцністю і пластичністю для сталей [3]

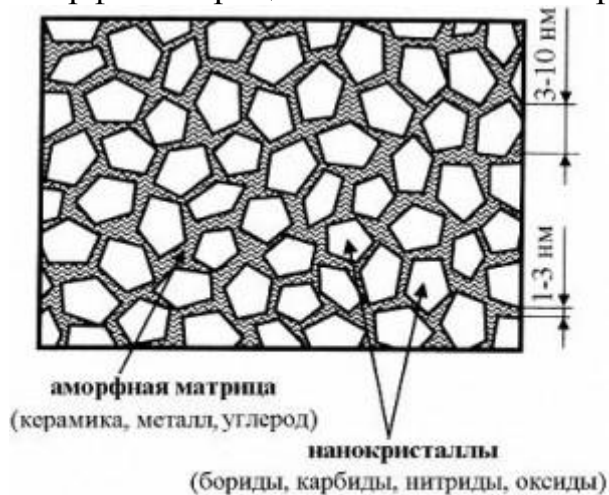
У той же час внаслідок специфічних механізмів деформації, матеріали з нанокристалічною структурою, отримані, зокрема рівноканальної кутової пресуванням і наступною термообробкою, володіють одночасно високими міцністю і пластичністю [3]. Губок деформацією при азотній температурі і подальшим короточасним відпалом отримана мідь з бімодальним розподілом розмірів зерен, що має межа плинності 350 МПа і рівномірне подовження до руйнування близько 30% [4]. Значний інтерес представляє високоміцний наноструктурний титан, зокрема для використання в якості імплантатів в медицині.

Якість багатьох звичних матеріалів може бути підвищено за рахунок використання наночастинок. Нанотехнології дозволяють створювати більш легкі, тонкі та міцні композитні матеріали.

У 1991 році Суміо Іідзіма в Японії виявили довгі вуглецеві циліндри, що отримали назву нанотрубок [5]. Це молекула з більше мільйона атомів вуглецю, що представляє собою трубку з діаметром близько нанометра і довжиною кілька десятків мікрон. Вони в 50-100 разів міцніше сталі і мають в 6 разів меншу щільність.

Розробки нових наноматеріалів за останні роки вийшли на промисловий рівень розвитку. Деякі країни вкладають сотні мільйонів доларів у розробку досліджень властивостей наноматеріалів, способів отримання і у виготовлення конструкцій із застосуванням наноструктурних матеріалів.

Нанокompозити характеризуються гетерогенною структурою, утвореної практично не взаємодіючими фазами з середніми лінійними розмірами структурних елементів менше 100 нм [6]. Такими структурними елементами є аморфна матриця і включення нанокристалічної фази показана малюнку 2.



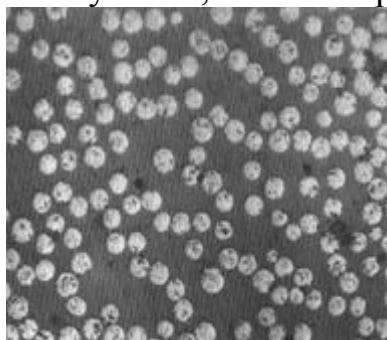
Малюнок 2. Схематичне зображення будови нанокompозитів [6]

Наприкінці 90-х років з'явилися дослідження полімерних композитів з використанням вуглецевих нанотрубок [7]. Головним у дослідженнях є, що навіть невеликі добавки вуглецевих нанотрубок (1-2%, а іноді і на рівні 0,1-0,3%) збільшують модуль пружності і розривну міцність полімеру, теплопровідність і електропровідність матеріалу [8].

Щільність нанотрубок в п'ять разів менше, ніж у сталі, а міцність в десятки разів більше. Тому, щоб зробити полімерні матеріали більш міцними, не збільшуючи їх ваги, хіміки вирішили включати до їх складу вуглецеві нанотрубки. Якщо між сусідніми волокнами полімерного матеріалу помістити нанотрубку, зв'язавши її з ними вуглеводневими ланцюжками, то міцність даної ділянки матеріалу наблизитися до міцності нанотрубки (малюнок 3). Таким чином, добавка нанотрубок в 0,6% дає 4-х кратне збільшення міцності полімеру [9].

Матеріали з вуглецевих нанотрубок володіють нестандартними електричними і властивостями міцності, а також в'язкістю, що робить їх потенційно застосовними в самих різних областях. Ці унікальні і багатообіцяючі

властивості привернули увагу дослідників усього світу, що спричинило появу як наукових, так і комерційних проектів.



Малюнок 3. Волокнистий композит

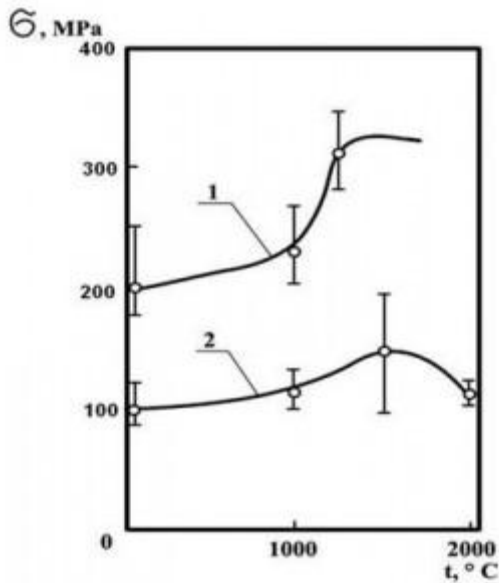
Вуглецевий нанокompозит отримують по одностадійній технології в результаті одночасного формування наночастинок вуглецю [10] і зв'язує їх вуглецевою матрицею з утворенням нанокompозиту системи вуглець-вуглець в одному і тому ж реакторі. На вході в хімічний реактор надходить вуглеводородсодержащими сировину, а на виході з реактора отримуємо готову товарну продукцію. Цим технологія вигідно відрізняється від традиційної технології нанокompозитів, де наночастинки отримують в одному місці за певною технологією, а консолідує їх в іншому місці шляхом введення нанорозмірного наповнювача в матрицю за зовсім іншою технологією.

Таблиця 1. Технічні характеристики вуглецевого нанокompозиту

Показник	Значення
Щільність	1,8 г / см ³
Межа міцності при розтягуванні і вигині стисненні	100 МПа 200 МПа 500 МПа
Мікротвердість	1000 МПа
Модуль пружності	23 ГПа
Коефіцієнт Пуассона	0,273
Ударна в'язкість	13 кДж / м ²

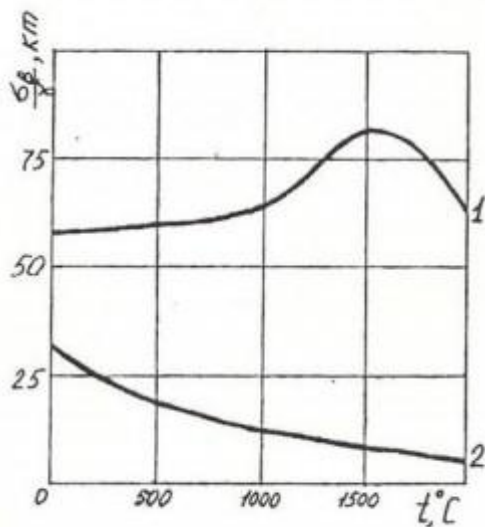
Унікальні властивості вуглецевого нанокompозиту, представлені в таблиці 1, створили можливість для розробки виробів сучасного машинобудування та медичної техніки.

За показниками міцності вуглецевий нанокompозит в 3 і більше разів перевершує кращі марки вуглецевих матеріалів традиційною технологією. Він добре обробляється механічно. Висока механічна міцність у поєднанні з нанорозмірними дискретними елементами структури дозволяє виготовляти з нього деталі складної геометричної форми з гострими краївками, полірованими до високого класу чистоти поверхні.



Малюнок 4. Залежність межі міцності від температури, 1 - вигин, 2 - розтягнення.

Вуглецевий нанокompозит до температури 2 000 0C не втрачає своїх фізико-механічних властивостей, залежність межі міцності від температури показана на малюнку 4. Вуглецевий нанокompозит перевершує вольфрам по високотемпературній питомій міцності, порівняння вольфраму і вуглецевого нанокompозиту показано на малюнку 5.



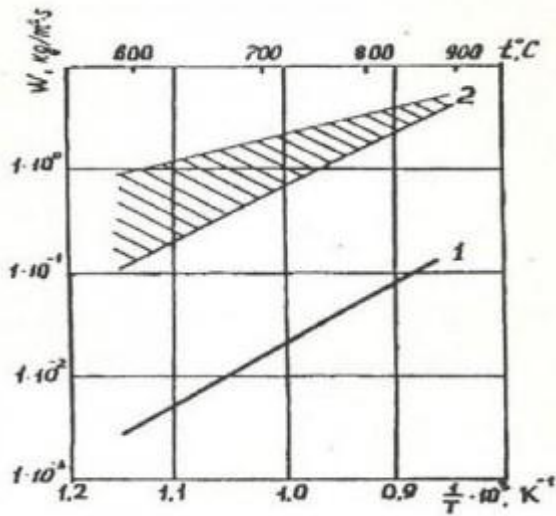
Малюнок 5. 1 - вуглецевий нанокompозит, 2 - вольфрам.

Вуглецевий нанокompозит стійок в середовищі лугів, кислот, хлорорганічних сполук, розплавів кольорових металів, фторидів лужних металів.

За високотемпературної хімічної стійкості в активних середовищах з окислювальним потенціалом вуглецевий нанокompозит до 300 разів перевершує кращі марки вуглецевих матеріалів конструкційного призначення (малюнок 6).

В даний час багато наноматеріали вже доступні на ринку і широко застосовуються в мікроелектроніці та атомній енергетиці, в якості надміцних конструкційних матеріалів і зносостійких покриттів. З нанотрубок можна робити конструкції гранично високої міцності: елементи турбін, несучі

конструкції мостів, літальних апаратів. Застосування і різноманітність наноматеріалів було представлено у моїй статті [1].



Малюнок 6. Залежність швидкості окислення на повітрі від температури, 1 - вуглецевий нанокомпозит, 2 - вуглецеві матеріали традиційною технологією. Нанотехнології відіграють головну роль для розвитку науки і суспільства. Тому необхідно визначити стратегію економічного розвитку нанотехнологій на різних рівнях і забезпечити організацію виробництва наноматеріалів, створити бізнес-плани з хорошим виробничим планом і фінансовим аналізом. Розробки повинні володіти оптимальним рішенням по їх комерціалізації.

Механічні властивості нанокристалічних матеріалів суттєво залежать від розміру зерен. При великих розмірах зерен зростання міцності і твердості зі зменшенням розміру зерен обумовлений введенням додаткових кордонів зерен, які є перешодою для руху дислокацій, а при нанорозмірних зернах зростання міцності обумовлений низькою щільністю існуючих дислокацій і трудностю утворення нових дислокацій. Мікротвердість нанокристалічних матеріалів у 2-7 разів вище, ніж твердість крупнозернистих аналогів, причому це не залежить від методу отримання матеріалу. У ряді робіт спостерігали падіння твердості зі зменшенням розміру зерна нижче деякого критичного розміру (рис. 10), що пов'язують зі збільшенням частки потрійних стиків меж зерен.



Рис.10

Міцність нанокристалічних металевих матеріалів при розтягненні істотно перевищує міцність крупнозернистих аналогів, як для чистих металів, так і для сплавів, при цьому значення пластичності досить високі, що, мабуть, є наслідком значної зерномежевої деформації (рис .11).



Рис.11

Механічні властивості СМК і НК матеріалів значно перевищують механічні властивості крупнозернистих аналогів. Наприклад, межа плинності і мікротвердість НК міді в 4 рази вище, ніж для крупнозернистої (КЗ) міді.

У табл. 2 наведені механічні властивості КЗ, СМК і НК матеріалів. З представлених даних видно, що при кімнатній температурі прочностні властивості СМК і НК матеріалів вище, ніж для КЗ матеріалів, а при підвищених температурах КЗ матеріали мають більш високу міцність. Важливо, що пластичність СМК і НК матеріалів остається на досить високому рівні. Основним механізмом деформації СМК і НК сплавів при низьких температурах є дислокаційне ковзання, супроводжується дією аккомодаторного механізму - зернограничного прослизання.

Таблиця 2.

Механічні властивості матеріалів з різними розмірами зерен [32]				
Матеріал	Розмір зерна , мкм	T^0 , С	Межа міцності, МПа	Відносне видовження до руйнування
Титановий сплав ВТ1-00	50	20	380	29
	0,1		730	18
Титановий сплав ВТ6	10	20	1050	9
	0,4		1300	7
	10	600	585	46
	0,4		200	200
Титановий сплав ВТ8	5	20	1050	45
	0,06		1400	53
Нікелевий сплав RsR Rebe 80	100	20	375	30
	0,2		850	33

Сплав Al-MG-LiSc-Zc	10	20	450	5
	0,2		600	6
Сталь Fe-25%Cr-0,2%Ti0,12C	50	20	485	26
	0/2		730	17

Матеріали з СМК і НК структурой проявляють високошвидкісну і низькотемпературну сверхпластичність. Наприклад, відносно видовження до руйнування нікелю з розміром зерна 35 нм при швидкості деформації 10^{-2} с⁻¹ і температурі 420 ° С складала близько 1000%. Зменшення температури і підвищення швидкості надпластичної деформації обумовлено прискоренням динамічної активності таких процесів у нерівноважних межах зерен, як зерномежевої прослизання і аккомодатійна дифузія.

Електричні властивості

У разі квантових розмірних ефектів, коли розміри елементів стають менше довжини хвилі де Бройля $\lambda_{дБ}$, носії електричного заряду вже в принципі не можна розглядати як класичні частинки, а обов'язково треба враховувати їх хвильову природу, тобто описувати їх методами квантової механіки.

Головними квантово-розмірними ефектами є:

- зміна енергетичного спектра носіїв електричного заряду;
- можливість їх тунельного проникнення крізь потенційний бар'єр і
- явища квантової інтерференції.

Теоретично показано, що основне обмеження на рухливість електронів і дірок у графені (на Si підкладці) виникає через заряджених домішок у діелектрику (SiO₂), тому зараз ведуться роботи по отриманню свobodновісящая плівок графена, що повинно збільшити рухливість до $2 \cdot 10^6$ см² · В⁻¹ · с⁻¹ [62]. В даний час максимальна досягнута рухливість становить $2 \cdot 10^5$ см² · В⁻¹ · с⁻¹; вона була отримана в зразку, підвішеному над шаром діелектрика на висоті 150 нм (частина діелектрика була вилучена за допомогою рідинного травителя) [63]. Зразок з товщиною в один атом підтримувався за допомогою широких контактів. Для поліпшення рухливості зразок піддавався очищенню від домішок на поверхні за допомогою пропускання струму [64], який нагрівав весь зразок до 900 К в високому вакуумі.

Провід для макроприборів на основі нанотрубок можуть пропускати струм практично без виділення тепла і струм може досягати величезного значення - 10^7 А / см². Класичний провідник при таких значеннях миттєво б випарувався. Розроблено також кілька застосувань нанотрубок в комп'ютерній індустрії. Вже в 2006 році з'являться емісійні монітори з плоским екраном, що працюють на матриці з нанотрубок. Під дією напруги, що прикладається до одного з кінців

нанотрубки, інший кінець починає испускаться електрони, які потрапляють на фосфоресцируючий екран і викликають світіння пікселя. Получаюцееся при цьому зерно зображення буде фантастично малим: порядку мікрона! (Дані монітори вивчаються в курсі периферійні пристрої).

Інший приклад - використання нанотрубки в якості голки скануючого мікроскопа. Зазвичай таке вістря є гостро заточену вольфрамову голку, але по атомних мірками така заточка все одно достатньо груба. Нанотрубка ж являє собою ідеальну голку діаметром порядку декількох атомів. Прикладаючи певне напруження, можна підхоплювати атоми і цілі молекули, що знаходяться на підкладці безпосередньо під голкою, і переносити їх з місця на місце.

Незвичайні електричні властивості нанотрубок зроблять їх одним з основних матеріалів наноелектроніки. На їх основі виготовлені прототипи нових елементів для комп'ютерів. Ці елементи забезпечують зменшення пристроїв у порівнянні з кремнієвими на кілька порядків. Зараз активно обговорюється питання про те, в яку сторону піде розвиток електроніки після того, як можливості подальшої мініатюризації електронних схем на основі традиційних напівпровідників будуть повністю вичерпані (це може відбутися в найближчі 5-6 років). І нанотрубкам відводиться безперечно лідируюче положення серед перспективних претендентів на місце кремнію.

Ще одне застосування нанотрубок в наноелектроніці - створення напівпровідникових гетероструктур, тобто структур типу "метал / напівпровідник" або стик двох різних напівпровідників (нанотранзистори).

Перколяційного провідність нанокомпозитів на основі полімерів

Як відомо, допування полімерів вуглецевими наноматеріалами (нанотрубки, нановолокна) надає отриманим нанокомпозитах нові властивості. Зокрема, вже невелика кількість присадки (на рівні 0.1%) викликає збільшення провідності на багато порядків величини і переводить полімер з класу діелектриків в клас провідників. При цьому здійснюється перколяційного механізм провідності, згідно з яким при малому вмісті провідної присадки перенесення заряду відбувається по перколяційного каналах, що утворюється відповідно до статистичних закономірностями. Оскільки композити з присадкою вуглецевих наноматеріалів поєднують гнучкість і прозорість полімерів з хорошою електропровідністю, властивою нанотрубкам і нановолокна, подібні матеріали можуть бути з успіхом використані в гнучких дисплеях, мобільних телефонах та інших сучасних електронних приладах. Це пояснює інтерес дослідників до вивчення властивостей композитів з присадкою вуглецевих наноматеріалів. При цьому основний напрямок таких досліджень пов'язано з матеріалами, що містять вуглецеві нанотрубки (УНТ), у той час як значно менш дорогі у виробництві вуглецеві нановолокна (УНВ) використовуються в якості присадки набагато рідше. Нещодавно вчені з Texas A & M Univ. (США) провели дослідження електричних і механічних характеристик композиту на основі епоксидної смоли з присадкою УНВ [1].

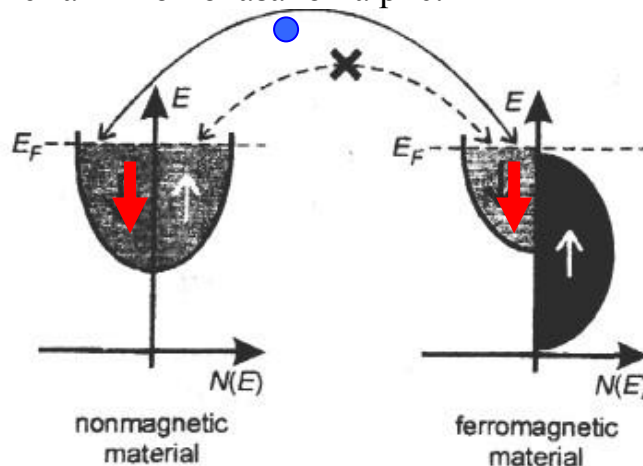
Випускаються промисловістю нановолокна діаметром від 100 до 200 нм і довжиною від 30 до 100 мкм піддавали термообробці при 3000оС. Для

очищення від домішок зразки промивали у дихлорметані протягом 5 діб при 35оС, потім протягом 24 год обробляли деіонізованою водою. Після вакуумної фільтрації протягом 24 год зразки сушили при 110оС і поміщали в замкнене контейнер для запобігання попадання вологи. Зразки нанокompозиту на основі епоксидної смоли з вмістом УНВ від 0 до 2% (по масі) отримували, використовуючи як розчинник діметілацетат (DMA). Суміш протягом 3 ч перемішували і обробляли ультразвуком, після чого DMA видалили з розчину за допомогою вакуумного прогріву при 80оС.

Спінові ефекти

Спін, будучи однією з фундаментальних характеристик електрона, вносить свої особливості в перенесення носіїв заряду через наноструктури. **Особливими проявами транспорту носіїв заряду в наноструктурах, контрольованими спіном електронів, є гігантський магнітоопір і тунельний магнітоопір.** Вони утворюють основу нового напрямку в науці і техніці - спінтроніки.

Спінові ефекти в матеріалі обумовлені спіновим дисбалансом в заселеності рівня Фермі, який зазвичай присутній в ферромагнітних матеріалах, у яких щільності вакантних станів для електронів з різними спінами практично ідентичні, в той час як стани з різними спінами розрізняються по енергії, як це схематично показано на рис.



Мал. . Густини станів електронів з різними спінами в ферромагнітному і немагнітному матеріалі і обмін електронами між ними

Таке енергетичне зрушення призводить до заповнення енергетичних зон електронами з одним певним спіном і відповідними появи власного магнітного моменту (намагніченості) матеріалу. Заселеність енергетичних зон електронами з одним спіном визначає як спінову поляризацію інжекттованих з такого матеріалу електронів, так і особливості транспорту носіїв заряду через нього.

Власну спінову поляризацію електронів в матеріалі (**P**) визначають як відношення різниці в концентраціях електронів з різними спінами (**n_↑** і **n_↓**) до їх загальної концентрації:

$$P = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n_{\uparrow} + n_{\downarrow}}$$

Найбільш яскравий прояв спінових ефектів резонно очікувати в матеріалі з найбільшою спіноюю поляризацією електронів. Це стимулює пошук матеріалів з 100% -ю спіноюю поляризацією. Це повинні бути матеріали, у яких тільки один спіною рівень зайнятий поблизу рівня Фермі. На практиці ж поки використовуються матеріали з частковою спіноюю поляризації. Це метали та їх сплави, оксиди, магнітні напівпровідники.

Електронний струм в твердотільних структурах, складених з матеріалів з різною спіноюю поляризацією, залежить від спіноюю поляризації носіїв заряду і спіноюю поляризації областей, через які ці носії рухаються. Електрони, інжектвані з певним спіном, можуть зайняти в колекторі тільки вакантні місця з такою ж спіноюю орієнтацією.

Для практичних застосувань важливо знати, як довго електрон «пам'ятає» свою спінову орієнтацію. В якості характеристики "спіноюю пам'яті" використовують середню відстань, пройдену електроном до зміни свого спіна, яку називають довжиною спіноюю релаксації (**ls**). В твердих тілах її величина перевищує 100 нм і визначаютьсяється спін-незалежним середнім вільним пробігом електронів, у якості якого розглядається середня довжина вільного пробігу при непружному розсіянні (**lin**).

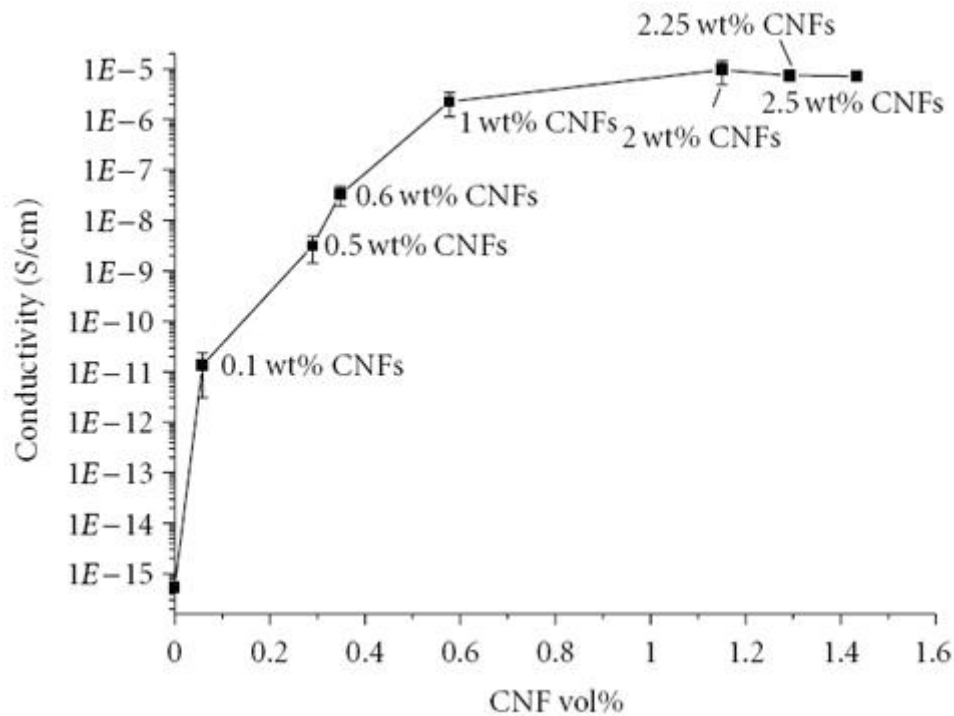
Тоді

$$ls = (linvF\tau\uparrow\downarrow) 1/2,$$

де **vF** - швидкість Фермі, **$\tau\uparrow\downarrow$** - час релаксації спіна. Довжина спіноюю релаксації визначається головним чином процесами спін-орбітального та обмінного розсіювання. При ідентичному складі матеріалу в кристалах вона більша, ніж в аморфній фазі.

У спін-поляризованих матеріалах стану з переважаючим спіном вона контролюються їх намагніченістю. Якщо намагніченість змінюється на протилежну, переважаюча орієнтація спінів також змінюється на протилежну. При інжекції спін-поляризованих електронів в матеріал з намагніченістю, а отже, і спіноюю поляризацією, контрольованої зовнішнім магнітним полем, цей матеріал може вести себе як провідник або як ізолятор в залежності від напрямку намагніченості і орієнтації спінів інжектваних електронів. При однаковій спрямованості спінів інжектваних електронів і електронних станів в матеріалі забезпечується найвища провідність матеріалу. Протилежна спрямованість спінів перешкоджає проходженню електронів через матеріал.

Особливості транспорту носіїв заряду, контрольованого спіном електронів в наноструктурах, проявляються в двох основних ефектах: гігантський магнітоопір і тунельне магнітоопір.

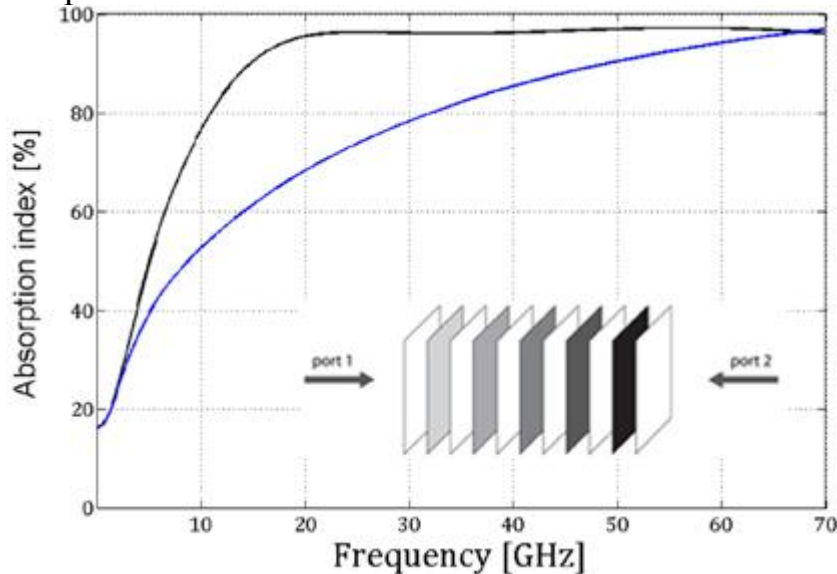


Мал. 1. Залежність провідності зразка від об'ємної концентрації УНВ

Для проведення електричних вимірювань зразки розміром $0.05 \times 1.5 \times 1.5 \text{ см}^3$ покривали з двох сторін тонким шаром (100 нм) срібної фарби, що забезпечувало хороший контакт з срібними електродами. Вимірювання в частотному діапазоні від 10^{-2} до 10^7 Гц дозволили визначити не тільки провідність, але і комплексну діелектричну проникність матеріалу. Результати вимірювань показані на рис. 1, де наведена залежність статичної провідності зразка від об'ємної частки УНВ. Як видно, введення в полімер УНТ вмістом 1% (по масі) викликає збільшення провідності матеріалу на 4 порядки величини, в той час як збільшення вмісту УНВ до 1% супроводжується збільшенням провідності на 10 порядків величини. Подібна поведінка композиту характерно для перколяційного механізму провідності поблизу порогу протікання, причому залежність провідності σ від масового вмісту присадки описується відомим виразом $\sigma \sim (p - p_c)^t$. Тут $p_c \sim 0.1\%$ - критична величина концентрації присадки, відповідна перколяційного порогу, а показник ступеня $t = 1.83$ є емпіричним параметром. Настільки низьке значення порогу протікання дозволяє розглядати УНВ нарівні з УНТ в якості ефективної присадки, що сприяє створенню проводять композитів на основі полімерів.

Повсюдне поширення телекомунікаційних систем бездротового зв'язку породжує проблему захисту електронного обладнання від електромагнітного випромінювання в мікрохвильовому діапазоні. Матеріал, що використовується для цієї мети, повинен поєднувати високий коефіцієнт поглинання НВЧ-випромінювання з низьким коефіцієнтом відбиття. Зазначеним вимогам не відповідають металеві плівки, які характеризуються високою провідністю і, як наслідок, високим коефіцієнтом відбиття НВЧ-випромінювання. Гідності альтернативного підходу до вирішення проблеми екранування СВЧ-випромінювання були продемонстровані групою дослідників з Univ. Catholique de Louvain (Бельгія). У відповідності з даним підходом, автори [1] використовували штучний метаматеріал, що представляє собою багатошарову

плівку з композитного матеріалу на основі полікарбонату з невеликою добавкою вуглецевих нанотрубок (УНТ). При цьому з метою зниження коефіцієнта відбиття плівки зміст УНТ в композиті зростала в міру руху вглиб плівки. Це призводило до виникнення градієнта коефіцієнта випромінювання, що супроводжувалося зниженням коефіцієнта відбиття. Зазначений ефект ілюструється результатами розрахунків, представленими на рис. 1, де показані частотні залежності коефіцієнта поглинання плівки, складеної з 9 провідних шарів, які розділені шарами діелектрика. Як видно, наявність градієнта провідності в плівці забезпечує більш ефективне поглинання НВЧ-випромінювання.



Мал. 1. Частотні залежності коефіцієнта поглинання багатошарової плівки з градієнтом провідності (чорна лінія) і з постійною провідністю (синя лінія).

Товщина провідних шарів становить 150 мкм,

товщина діелектричних шарів - 500 мкм,

провідність однорідної плівки - 40 См / м.

Провідність діелектричного шару становить 10^{-13} См / м,

провідність неоднорідною плівки зростає від 1 до 90 См / м.

Теплові властивості наноматеріалів

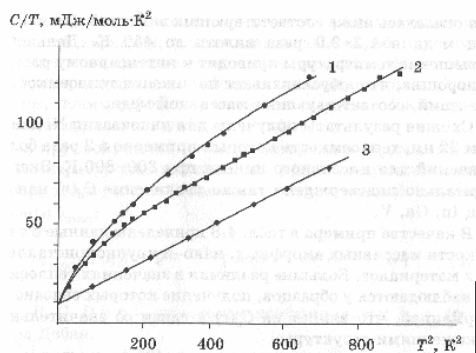


Рис. 46. Температурна залежність теплоємності наночастиць Pd діаметром 3,0 нм (1); 6,6 нм (2) і масивного палладія (3)

Для теплових властивостей характерні розмірні залежності, що виявляються з зменшенням величини лінійної протяжності матеріалу. Такі характеристики речовини, як значення теплоємності і теплопровідності залежать від динаміки решітки, яка зазнає істотні зміни через низку особливостей наносостаянія. Це відбувається, в першу чергу, через існування значного числа атомів поблизу поверхні наноматеріалу.

Основний внесок в енергію теплового руху вносить решітка кристалічної речовини, роль ж електронів дуже мала. Тепловий рух атомів решітки полягає в їх коливаннях біля положення рівноваги. В обмежених за розміром кристалах можуть виникати хвилі, довжина яких не перевищує подвоєний діаметр частинки. Внаслідок цього коливальний спектр наноматеріалів, на відміну від крупнокристалічних, з боку низьких частот обмежений деяким мінімальним значенням частоти коливань кристалічної решітки. Ця величина залежить в загальному випадку від природи речовини, форми і розмірів частинки.

Якщо зробити припущення про те, що максимальна частота коливань кристалічної решітки в наноматеріалах збігається з максимальною частотою коливань решітки масивного кристала, то теплоємність наночастинки в загальному випадку можна записати як:

$$C(r) = b_1VT^3 + b_2ST^2 + b_3LT, \quad (29)$$

де V - обсяг наночастинки;

S - площа поверхні наночастинки;

L - загальна довжина ребер наночастинки;

b_1, b_2, b_3 - деякі коефіцієнти;

T - абсолютна температура.

Перший доданок в рівнянні (29) являє собою внесок у теплоємність крупнокристалічного твердого тіла, а в разі наноречовини присутні також вклади другого і третього доданків, обумовлені великою поверхнею. Отже, теплоємність наноматеріалу в загальному випадку завжди більше теплоємності крупнокристалічного речовини.

Ці теоретичні дослідження підтверджені експериментальними даними. Наприклад, отримані температурні залежності теплоємності наночастинок паладію діаметром 3,0 і 6,6 нм (рис. 46). Як видно з малюнка теплоємність наноматеріалу у всьому температурному інтервалі більше, ніж у масивного металу.

Теплоємність тіла - фізична величина, що визначає кількість теплоти, яку необхідно підвести до одиниці маси тіла, щоб нагріти його на 1 Кельвін.

Теплопровідність кристалічної решітки в наноматеріалах. Решеточная теплопровідність обумовлена перенесенням тепла шляхом поширення коливань кристалічної решітки - фононів - під впливом прикладеного градієнта температури. У даній моделі коливання атомів у решітці носять колективний характер. Ці колективні коливання можна уподібнити «газу фононів», при цьому кожен з фононів вільно поширюється в обсязі, займаному тілом. Таким чином, поняття фононів виникає як спосіб квантового опису процесу коливання решітки.

У матеріалі тепло розсіюється декількома способами:

- 1) розсіювання фононів на фононах;
- 2) розсіювання фононів на межах зерен;
- 3) розсіювання фононів на дислокаціях та точкових дефектах.

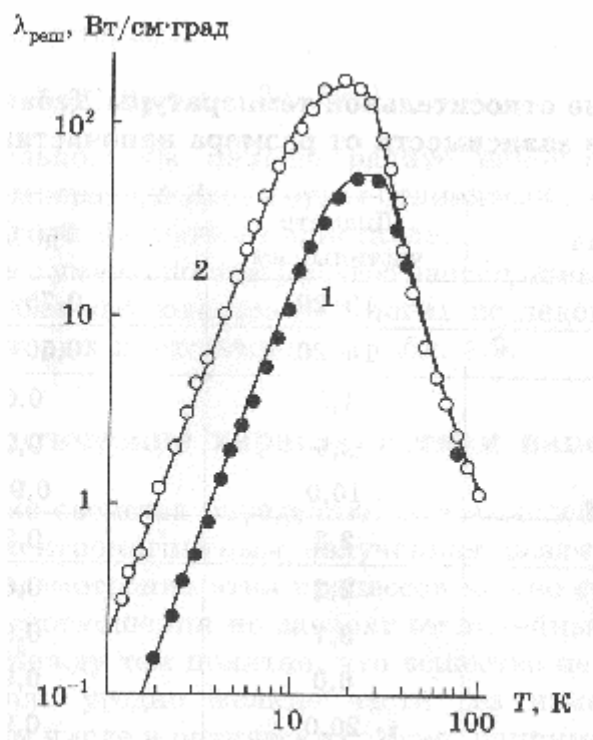


Рис. 47. Экспериментальные температурные зависимости решеточной теплопроводности монокристаллов LiF, имеющих поперечное сечение: кривая 1 – $0,123 \times 0,091 \text{ см}^2$; кривая 2 – $0,755 \times 0,697 \text{ см}^2$

Внесок різних факторів в теплопровідність наноматеріалів відмінний від крупнокристалічних аналогів. Це обумовлено, зокрема, особливостями наноструктури. Наприклад, в рівноважному стані в наноматеріалах практично

відсутні дислокації. Нанокристали вільні також від вакансій. Отже, на цих дефектах не відбуватиметься розсіювання фононів. Що стосується домішкових атомів, то вони не розподілені рівномірно в обсязі наночастинки, а знаходяться в основному на її поверхні, і розсіювання на них фононів не може бути визначальним. Таким чином, можна зробити висновок, що в наноматеріалах повинно переважати розсіювання фононів на фононах і на кордонах структурних елементів.

Розглянемо деякі результати досліджень. Експериментальні залежності решеточної теплопровідності фториду літію від температури наведено на рис. 47. Даний графік є наочною ілюстрацією сумарного дії різних механізмів розсіювання фононів на теплопровідність. У обох зразків до деякої температури теплопровідність зростає, що обумовлено збільшенням середньої довжини вільного пробігу фононів. Як тільки довжина вільного пробігу фононів стає сумірною з розміром матеріалу, теплопровідність починає падати, оскільки при цьому переважаючим механізмом виявиться розсіювання фононів на межах зерен. На температурній залежності теплопровідності з'являється максимум, обумовлений зміною механізму розсіювання фононів.

Магнітні властивості.

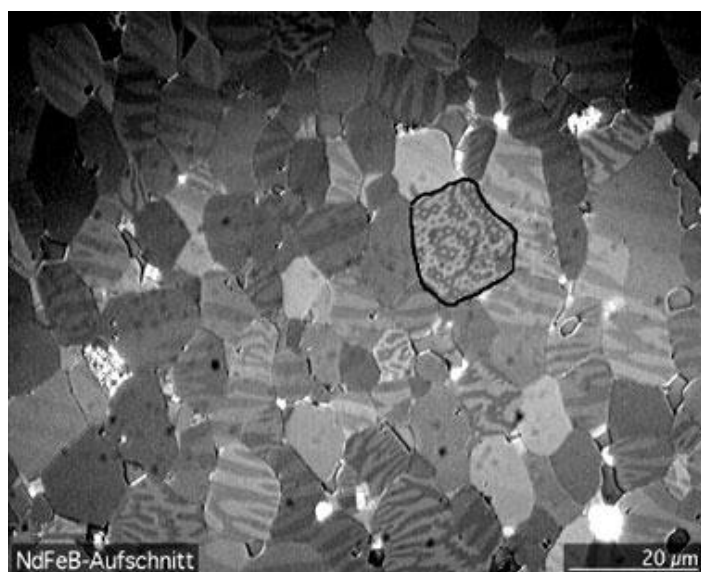
Запам'ятовуючі пристрої. Магніторезистивні ефекти. Запис інформації. Зчитувальні пристрої

Відомо, що ферромагнетики - це речовини, що мають дуже велику відносну магнітну проникність ($\mu_r \approx 10^2 - 10^5$) через те, що магнітні моменти атомів і електронів, з яких вони складаються, завдяки обмінній взаємодії спонтанно прагнуть зорієнтуватися в однаковому напрямку (оскільки це для них енергетично вигідно). І хоча цьому протидіє хаотичний тепловий рух частинок, при температурах нижче так званої "точки Кюрі" така спонтанна намагніченість все-таки "заморожується". Утворюються "домени" - мікроскопічні компактні області однорідної намагніченості, які під впливом зовнішнього магнітного поля поведуться (перемагнічуются) як єдине ціле. Розміри доменів залежать від багатьох факторів і лежать в діапазоні від 10 нм до 100 мкм. Магнітні домени розміром понад 1 мкм можна спостерігати за допомогою оптичного мікроскопа. На рис. 10.1, наприклад, показана мікрофотографія магнітних доменів, отримана в оптичному мікроскопі методом Керра. На ній чітко видно мікrokристали (кристалічні "зерна") та їх розбиття на домени (світліші і темніші ділянки всередині зерен).

Для спостереження та вивчення поведінки доменів нанометрового діапазону розмірів застосовують електронну мікроскопію, атомно-силові та тунельні

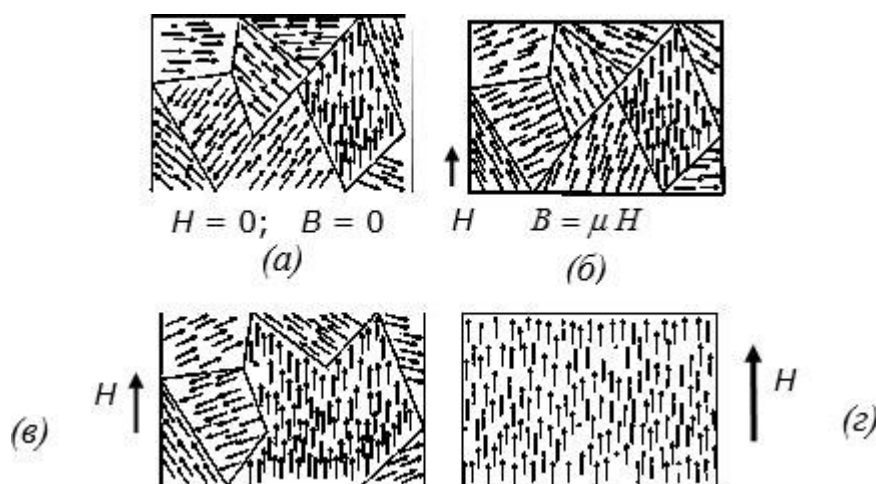
растрові мікроскопи, про які ми розповіли в "Що таке" наноелектронних елементна база інформатики "? Як" побачити "нанорозмірні елементи?" .

Сусідні магнітні домени відокремлені один від одного доменними стінками - надтонкими проміжними шарами, в яких вектор намагніченості змінює свій напрямок від орієнтації в одному сусідньому домені до орієнтації в іншому. На формування цих стінок потрібна додаткова енергія. Однак вона значно менше, ніж виграш енергії завдяки спонтанному намагнічванню доменів.



Мал. 10.1. Магнітні домени, сфотографовані методом контрасту в оптичному мікроскопі Керра

При відсутності зовнішнього магнітного поля ($H=0$) напрямку намагніченості доменів настільки хаотичні, що сумарний магнітний момент феромагнетика, що складається з великої кількості зерен і доменів в них, дорівнює нулю (рис. 10.2.a).



Мал. 10.2. Схема поведінки магнітних доменів за відсутності (а) і при наявності зростаючого (б, в, г) зовнішнього магнітного поля H

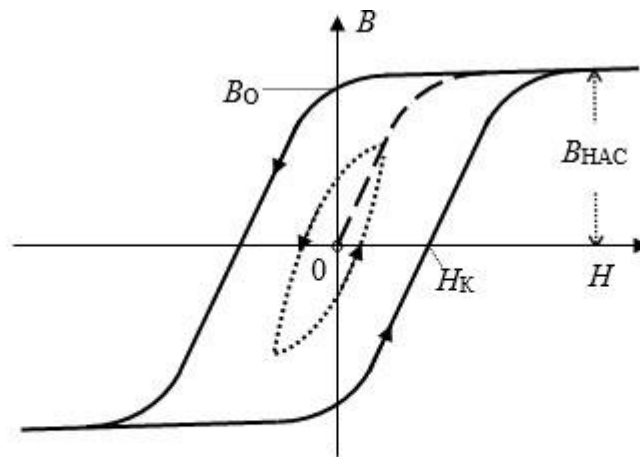
При накладенні зовнішнього магнітного поля H (його напрямок показано жирними стрілками) на магнітні моменти доменів діють сили, які прагнуть повернути їх у напрямку поля. Така переорієнтація призводить до значного посилення сумарного магнітного поля.

У слабкому магнітному полі відбувається лише частковий поворот магнітних моментів доменів у бік зовнішнього магнітного поля (рис. 10.2.б). Частковий поворот доменів є оборотним процесом: якщо зовнішнє поле знімається, то магнітні моменти доменів повертаються в початковий стан. У цьому діапазоні значень напруженості зовнішнього магнітного поля H (в А / м) має місце пропорційність

$$B = \mu H \quad (10.1)$$

де B - величина магнітної індукції всередині феромагнетика (в теслах, Тл), $\mu = \mu_0 \mu_r = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ (Н / А}^2\text{)}$ - його магнітна проникність. У більш сильних магнітних полях починається зрушення доменних стінок, за рахунок чого домени, магнітні моменти яких зорієнтовані у напрямку зовнішнього поля, збільшуються в обсязі, деякі домени об'єднуються, а обсяг інших доменів зменшується (рис. 10.2.в). Процес стає незворотнім: якщо вимкнути зовнішнє магнітне поле, то у феромагнетик спостерігається залишкова намагніченість. Зростання магнітної індукції B зі збільшенням H сповільнюється, лінійність (10.1) вже не дотримується. У досить сильному зовнішньому магнітному полі магнітні моменти всіх доменів зорієнтовані в одному напрямку (рис. 10.2.г), і подальше зростання магнітної індукції B зі збільшенням H майже припиняється. Такий стан називають "технічним насиченням".

Типова "крива перенамагнічування" феромагнітних матеріалів типу заліза показана на рис. 10.3.



Типичная (предельная) кривая перемагничивания ферромагнитных материалов: B_0 – остаточная магнитная индукция; $B_{НАС}$ – магнитная индукция насыщения; H_K – коэрцитивная сила

Типова (гранична) крива перенамагнічення ферромагнітних матеріалів: B_0 – залишкова магнітна індукція; $B_{НАС}$ – магнітна індукція насичення; H_K – коерцитивна сила.

Мал. 10.3.

Відповідне значення $B_{НАС}$ називають магнітною індукцією насичення. Коли напруженість зовнішнього магнітного поля H зменшується і спадає до нуля, ферромагнітний матеріал залишається ще намагніченим в колишньому напрямі. Величину B_0 називають залишковою магнітною індукцією. Під дією наростаючого в протилежному напрямку зовнішнього магнітного поля H величина колишньої намагніченості зменшується до нуля, а далі ферромагнетик перемагнічується вже в новому напрямку. Напруженість зовнішнього магнітного поля H_K , необхідну для того, щоб розмагнітити ферромагнетик, називають коерцитивною силою. При циклічній зміні зовнішнього магнітного поля H крива перемагнічування ферромагнетика має вигляд симетричною відносно початку координат замкнутої лінії, яку називають петлею гістерезиса. Пунктирною лінією на рис. 10.3 показана крива гістерезису у випадку, коли амплітуда змінного зовнішнього магнітного поля H не достатня для досягнення технічного насичення ферромагнетика.

Чим менше коерцитивної сила, тим менше і площа петлі гістерезису. А остання пропорційна роботі, яку треба виконати для магнітної переорієнтації доменів. Матеріали з малою коерцитивною силою і відповідно з малою площею петлі гістерезиса називають магнитомягкими або просто "м'якими". Ферромагнітні матеріали з великою коерцитивною силою називають магнитожорсткі, Магнітотверді або просто "твердими" (коли з контексту ясно, про яку "м'якості" або "твердості" йде мова).

Магнитомягкие матеріали застосовують в трансформаторах, обмотках двигунів і т.д. - Там, де переорієнтація доменів відбувається весь час і де треба мінімізувати втрати енергії на перемагнічування. Магнітотверді матеріали застосовують для виготовлення постійних магнітів, коли треба якомога довше зберігати встановлену орієнтацію доменів.

Магнітна проникність ферромагнітних матеріалів та інші їх властивості залежать не тільки від їх складу, але і від їх мікро- і наноструктури, від технології обробки, від температури. Крива гістерезису залежить ще й від частоти перемагнічування і від характеру зміни зовнішнього магнітного поля.

Магнітні властивості кластерів

Малі розміри кластера можуть не дозволити реалізуватися специфічному обмін-ному взаємодії, і вибудовувати магнітні моменти в певному порядку, і тоді магнітні властивості цих наноб'єктів будуть якісно відрізнятися від властивостей такого ж але складом макроскопічного тіла. Дійсно, кластери класичного ферромагнетика - заліза при кімнатній температурі виявилися парамагнетиками.

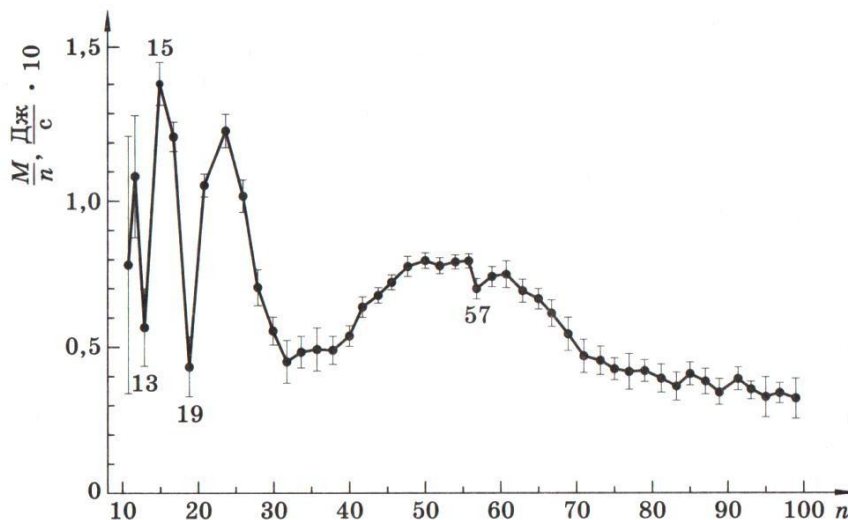


Рис. 3.3. Магнитный момент марганцевых кластеров в расчете на один атом $\frac{M}{n}$ как функция числа атомов n в кластере [4]

Рис 3.3 Магнітний момент марганцевих кластерів в розрахунку на один атом $\frac{M}{n}$ як функція числа атомів n в кластері [4]

Навпаки, кластери неферромагнітних матеріалів (родію, марганцю) несподівано проявили значні магнітні моменти.

Теоретики пророкували, що кластери марганцю повинні демонструвати ферромагнетизм, і експеримент це підтвердив. Молекулярний пучок, що містить різні

за величиною кластери марганцю, отримали, впливаючи лазерним променем на мішень з марганцю. Щоб розділити кластери з різним магнітним моментом, пучок пропускали через неоднорідне магнітне поле - кластери з різними магнітними моментами образують різні пучки. Подальше пропускання пучків через мас-спектрометр дозволить визначити магнітний момент, відповідний кластерам, що складається з визначеного числа атомів N (рис. 3.3). При N , рівному 13 і 19 (магічні числа) об'явлені явні мінімуми магнітних моментів.

Накопичувачі інформації на ферромагнітних дисках

В інформатиці ферромагнетика вже давно застосовують у складі різноманітних сенсорів і пристроїв пам'яті. Пристрої пам'яті на мініатюрних феритових кільцях свого часу були основним видом оперативної пам'яті обчислювальних машин. Особливо успішними виявилися накопичувачі інформації на жорстких магнітних дисках. На довгому шляху мікромініатюризації електронних пристроїв вони майже завжди були лідерами. На графіку зростання щільності запису інформації на магнітні диски протягом десятиліть (рис. 10.4), починаючи від першого такого накопичувача (1956 г.), можна бачити, що зазначена щільність за останні більш ніж 50 років у середньому зростала приблизно вдвічі за кожні 2 роки. Однак відбувалося це не зовсім рівномірно.



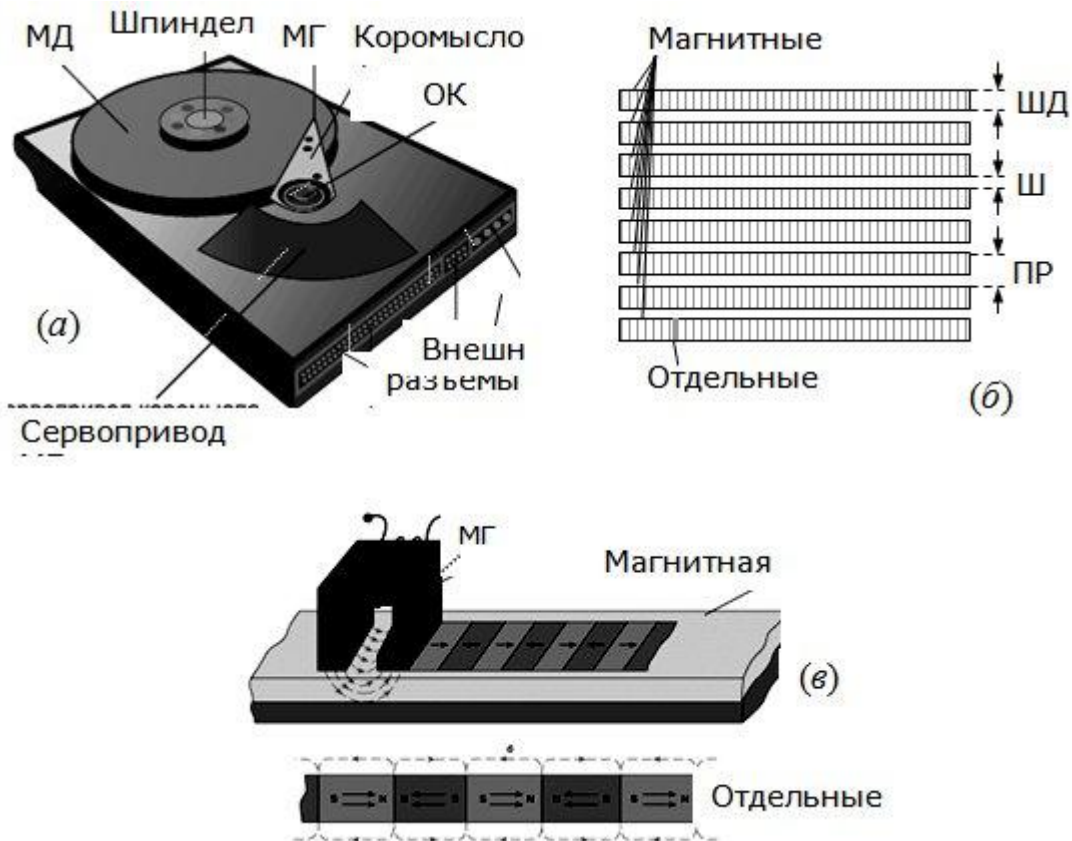
Мал. 10.4. Зростання щільності запису інформації на магнітні диски більш ніж за 50 років. Стрілкою відзначено час появи магніторезистивних зчитувальних головок

У 1960 р щільність запису становила кілька десятків кілобіт / см^2 , а в 1980 р - вже близько декількох мегабіт / см^2 . При переході до "наноелектронних" етапу

розвитку елементної бази інформатики спостерігалось деяке уповільнення зростання, що пов'язано з викладеними нижче істотними проблемами. Щоб пояснити їх, розглянемо детальніше всю організацію запису і зчитування інформації з магнітних дисків.

Інформація на магнітних дисках зберігається у формі двох альтернативних напрямків намагніченості ("0" і "1") відповідних областей магнітожорсткої феромагнітної плівки. Схема організації запису і зчитування інформації наведена на рис. 10.5. Диск (МД) з феромагнітним покриттям закріплюється на шпинделі і починає обертатися із швидкістю (рис. 10.5, а). Над ним "плаває" коромисло з встановленою на ньому крихітній магнітною голівкою МР. Коромисло легко обертається навколо осі (ОК) за допомогою сервоприводу. Поверхня феромагнітної плівки умовно розбита на магнітні доріжки, концентрично розташовані відносно осі обертання диска. А кожна доріжка умовно розділена на окремі ділянки ("біти"). Їхнє взаємне геометричне розташування показано на рис. 10.5, б. Кожна доріжка має стандартну ширину (ШД - ширина доріжок) і відділена від сусідніх доріжок стандартними проміжками (ШП - ширина проміжків). Період розташування доріжок (ПРД) є однією з величин, що визначають щільність запису інформації. Іншої такої величиною є довжина ділянок на доріжці, відповідних окремим бітам.

Запис інформації виконується за допомогою магнітної голівки МГ (рис. 10.5, в), полюси якої розташовані безпосередньо над поверхнею швидко рухається (завдяки обертанню диска) магнітної плівки. Магнітне поле МГ умовно зображено силовими лініями. Залежно від напрямку струму в обмотці голівки магнітне поле намагнічує область феромагнетика, що проходить під нею, в тому чи іншому напрямку. Це й зумовлює запис довічних "0" або "1".



Мал. 10.5. Організація запису і зчитування інформації на магнітних дисках: (а) загальна компоновка; (б) розташування магнітних доріжок і окремих ділянок "бітів" на них; (в) запис і зчитування

При зчитуванні рухливий феромагнетик під головкою створює між її полюсами імпульсне магнітне поле, в результаті чого в обмотці МГ наводиться ЕРС того чи іншого напрямку - залежно від напрямку намагніченості ділянки біта, що проходить в даний момент часу під полюсами головки.

Як видно з рис. 10.5, б, щільність запису інформації на магнітному диску

$$\rho_{\text{и}} = \frac{1}{ab}$$

(10.2)

де a - період розташування магнітних доріжок, b - довжина ділянки на доріжці, яка виділена на кожен біт. Щільність запису інформації прийнято виражати в одиницях "біт / см²", хоча в англійській літературі за звичкою частіше застосовують "біт / дюйм²". Наприклад, якщо період розташування магнітних доріжок = 0,1 см, а довжина ділянки біта на доріжці = 0,05 см, то щільність запису інформації складає

$$\rho_{\text{и}} = \frac{1}{0,1 \cdot 0,05} = 200 \text{ бит/см}^2$$

Зрозуміло, що ширина магнітної доріжки і ділянка кожного біта, не можуть бути меншими розміру "зерен" феромагнетика. Тому з самого початку йшов пошук таких технологій формування і нанесення феромагнітних шарів, які б забезпечували їх дуже дрібнозернисту структуру і оптимальну коерцитивної силу. Остання повинна бути досить великою, щоб забезпечити надійне зберігання інформації навіть в умовах впливу на диск випадкових зовнішніх магнітних полів. А з іншого боку, від коерцитивної сили залежить робота перемагнічування кожного біта і, отже, витрати енергії на запис інформації і швидкодія запису. При щільності запису порядку 1 Мбіт / см² оптимальна коерцитивної сила виявилася рівною 25-50 кА / м.

Проблеми, що виникли при переході в нанометровий діапазон

Першим розміром, який перейшов в нанометровий діапазон в процесі удосконалення магнітних носіїв інформації, стала товщина феромагнітних плівок. Незабаром в нанометровий діапазон вдалося перевести і розміри зерен феромагнетика в площині плівки.

Зменшення розмірів a і b залежало тепер від удосконалення магнітних головок. Вимагалось одночасно досягати:

- а) зменшення розмірів магнітних полюсів головки; їх ширина не повинна перевищувати ширину магнітної доріжки, а відстань між полюсами - довжину ділянки окремого біта;
- б) зменшення відстані між полюсами і поверхнею феромагнітної плівки; ця відстань повинна бути менше довжини ділянки окремого біта;
- в) підвищення точності позиціонування головок щодо магнітних доріжок; допустиме відхилення має бути значно менше періоду розташування доріжок;
- г) підвищення чутливості зчитування; адже зі зменшенням ширини і довжини ділянки кожного біта зменшується змінний магнітний потік при переміщенні біта під головкою, а разом з ним зменшується і потужність магнітних сигналів;
- д) підвищення швидкодії електроніки, яка обслуговує запис і зчитування; адже при зменшенні розмірів і збереженні швидкості обертання магнітного диска кількість актів запису і зчитування в одиницю часу зростає.

Одночасне виконання всіх цих умов представляло на кожному кроці зменшення розмірів зовсім не просту технічну проблему.

Гігантський, тунельний і колосальний магніторезистивний ефект

Багато десятиліть у головках як для запису, так і для зчитування інформації з феромагнітних носіїв застосовували принцип магнітної індукції. Значний прорив стався в 90-х роках ХХ ст., Коли для зчитування стали застосовувати магніторезистивні головки (МР-голівки).

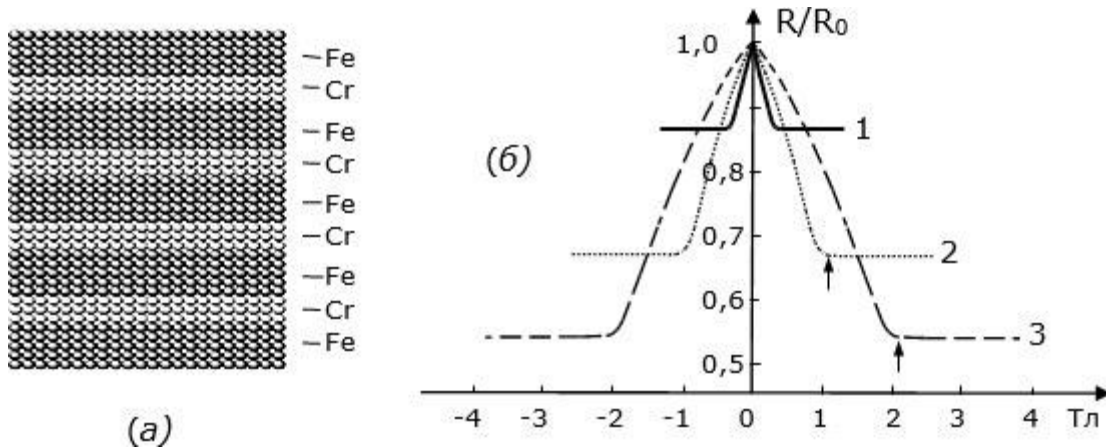
Магніторезистивний ефект, який називають також магнетоопором, полягає в тому, що електричний опір провідника виявляється залежним від напруженості магнітного поля, в якому знаходиться провідник. Цей ефект ще в 1856 р спостерігав У. Томсон. Можна сказати, що цей ефект властивий всім речовинам. Однак у звичайних металах і напівпровідниках магніторезистивний ефект є досить слабким і не перевищує десятих часток відсотка. У феромагнітних металах цей ефект дещо більше (близько 1%).

Гігантський магніторезистивний ефект

Наприкінці 80-х і на початку 90-х років ХХ ст. в надрешітках з періодичним чергуванням надтонких шарів феромагнетика і не феромагнітного матеріалу вдалося реалізувати "гігантський" магніторезистивний ефект, коли електричний опір структури змінюється в магнітному полі вже на десятки відсотків. Першими виявили це в 1988 році дві групи науковців незалежно одна від одної, за що науковим керівникам цих груп А. Ферту і П. Грюнбергу в 2007 р була присуджена Нобелівська премія з фізики. [Оригінальні статті про відкриття ефекту гігантського магнітоопору: A. Fert et al. Giant Magnetoresistance of (001) Fe / (001) Cr Magnetic Superlattices // Phys. Rev. Lett. (1988). V. 61. P. 2472-2475 і G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange // Phys. Rev. B (1989). V. 39. P. 4828-4830.]

Типові результати зазначених досліджень показані на рис. 10.6. Зліва показана багатошарова структура надрешітки, отриманої почерговим напиленням в глибокому вакуумі плівок заліза і хрому, в якій шари цих матеріалів періодично повторюються. (Прим .: приставка "понад" в терміні "сверхрешетке" вказує на наявність періоду, набагато перевищує власну період кристалічної решітки заліза і хрому).

Плівки заліза наносилися у присутності горизонтально направленою магнітного поля, завдяки чому вони намагнічувалися у відповідному напрямку. Напрямок намагнічування почергово мінялося на протилежне. Воно показано на рис. 10.6, а білими стрілками.



Мал. 10.6. (а) Умовне зображення надрешітки з періодично розташованих наночарів- заліза і хрому; (б) залежність відносного електричного опору надрешітки від індукції магнітного поля

Праворуч наведено залежності відносного електричного опору надрешітки від величини прикладеного магнітного поля. Тут R_0 - електричний опір при відсутності зовнішнього магнітного поля, R - за наявності такого поля. Графіки залежності наведені для різних значень товщини шарів хрому і кількості повторень пар шарів: 1 - для $d_{\text{ХР}} = 1,8$ нм і 30 повторень; 2 - для $d_{\text{ХР}} = 1,2$ нм і 35 повторень; 3 - для $d_{\text{ХР}} = 0,9$ нм і 60 повторень. Товщина шарів заліза була постійною - 3 нм. Сумарна товщина всіх шарів в останньому випадку не перевищує $60 * 4 = 240$ нм.

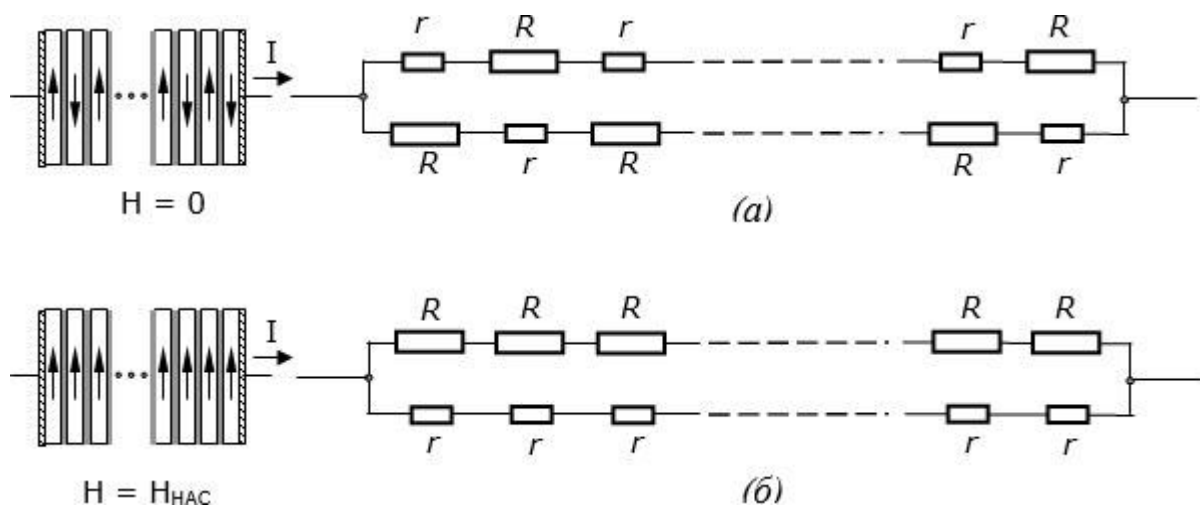
Видно, що в третьому випадку електричний опір в магнітному полі змінюється більш ніж на 40%. Згодом були знайдені комбінації матеріалів, що показують ще більш виразний магніторезистивний ефект при меншій індукції магнітного поля. Стрілками показані значення магнітного поля, вище яких електричний опір вже практично не змінюється (досягається насичення).

Щоб пояснити фізичну природу гігантського магніторезистивного ефекту, згадаємо фізичну природу опору електричному струму взагалі. Носії електричного заряду (у металах це електрони провідності), перебуваючи в стані хаотичного теплового руху, розсіюються на неоднорідностях кристалічної решітки. Найчастіше це - відхилення атомів від їх рівноважних положень в результаті теплових коливань. У цьому випадку говорять про розсіяння електронів на "фононах". Неоднорідностями є також дефекти кристалічної решітки, сторонні атоми, поверхні розділу між кристалічними зернами, і т.д. Коли до металу докладено зовнішнє електричне поле, то в русі носіїв заряду з'являється додаткова ("дрейфова") складова, спрямована уздовж електричного поля. Вона і створює електричний струм. Розсіювання на неоднорідностях

кристалічної решітки протидіє дрейфу носіїв заряду уздовж електричного поля, - це і є причиною опору протіканню струму. Електричний опір залежить також і від концентрації носіїв заряду: коли вона вище, опір менше, і навпаки.

В "звичайних", що не феромагнітних металах (хром якраз і є таким) електричний опір не залежить від напрямку спина електронів провідності. Інша справа - в феромагнетиках. В областях спонтанної намагніченості електрони провідності зі спіном, орієнтованим уздовж напрямку намагніченості, розсіюються слабкіше, ніж електрони зі спіном, орієнтованим проти напрямку намагніченості. Ще важливіше те, що концентрація перших ($n \uparrow$) набагато вище, ніж концентрація других ($n \downarrow$). У результаті співвідношення $\alpha = p \downarrow : p \uparrow$ питомих опорів феромагнетика для електронів провідності зі спіном, орієнтованим проти і вздовж напрямку намагніченості, може досягати значень порядку 10 і вище.

Проходження електричного струму крізь надгратку, показано на рис. 10.6 ліворуч, при відсутності зовнішнього магнітного поля можна тепер уявити у вигляді еквівалентної електричної схеми на рис. 10.7, а.



Мал. 10.7. Еквівалентна схема проходження електричного струму крізь надгратку з наноша- феромагнетика і звичайного металу: (а) при відсутності зовнішнього магнітного поля; (б) при наявності зовнішнього насичує магнітного поля

Тут через r позначено відносно мала електричний опір одного феромагнітного наношарами (наприклад, заліза) для електронів провідності, спін яких орієнтований в напрямку намагніченості цього шару, а через R - відносно велике електричний опір такого наношарами для електронів провідності, спін яких орієнтований проти напрямку намагніченості. Електричним опором

тонкого шару звичайного металу (в даному випадку - хрому) ми нехтуємо, оскільки воно набагато менше опору феромагнітного шару (для обох орієнтацій спина електронів провідності). Немагнітна прошарок потрібна для того, щоб "розв'язати" один від одного феромагнітні шари. Цей прошарок повинна бути настільки тонкою, щоб при проходженні крізь неї електрони не втрачали орієнтацію своїх спинів.

Електричний струм, що протікає крізь надгратку, складається з двох "потоків": один переноситься електронами провідності, спін яких орієнтований "вгору", а другий - електронами провідності, спін яких орієнтований "вниз". Розрахунок схеми на рис. 10.7.а показує, що при відсутності зовнішнього магнітного поля загальний опір

$R_{\text{ОБЩ}} = n(R + r)/4$ (10.3) де n - кількість феромагнітних шарів в надрешітки.

При наявності зовнішнього магнітного поля намагніченість всіх наноша-феромагнетика переорієнтується в напрямку цього поля. Еквівалентна електрична схема набуває вигляд, зображений на рис. 10.7, б. Розрахунок її показує, що при наявності зовнішнього насичує магнітного поля загальний опір

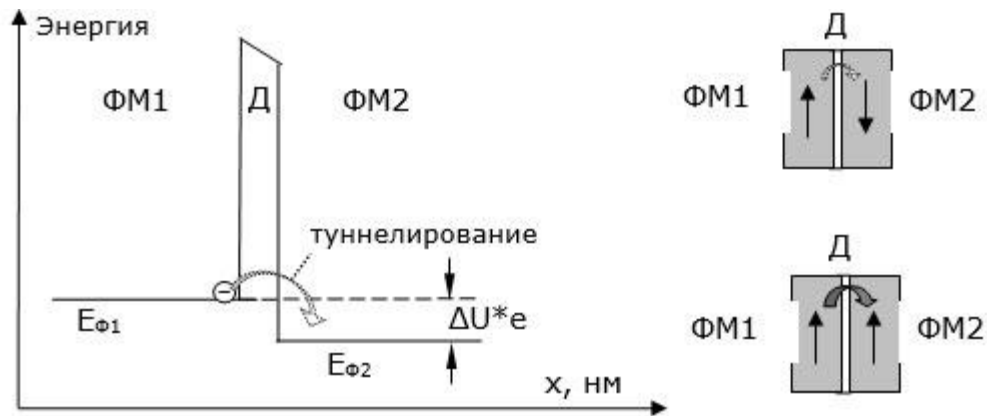
$$R_{\text{ОБЩ}} = \frac{nRr}{(R+r)} \quad (10.4)$$

Якщо, $R = \alpha r$ то за відсутності зовнішнього магнітного поля загальний опір $R_{\text{ОБЩ}} = nr(\alpha + 1)/4$, а при наявності насичує зовнішнього магнітного поля $R_{\text{ОБЩ}} = nr\alpha(\alpha + 1)$, тобто електричний опір зменшується в $\frac{(\alpha+1)^2}{4\alpha} \approx \frac{\alpha+2}{4}$ раз.

Тунельний магніторезистивний ефект

Пізніше був виявлений і "тунельний" магніторезистивний ефект (англ. Tunnel magnetoresistance - TMR). Якщо в надрешітки, показаної на рис. 10.6, а, замість наноша- звичайного (Не феромагнітного) металу наносити плівки діелектрика, то електричний струм крізь таку надгратку може текти лише за наявності електричної напруги між сусідніми шарами феромагнетика. Фізичною причиною протікання струму є квантово-механічне тунелювання вільних носіїв заряду крізь тонкий потенційний бар'єр, створений для них плівкою діелектрика. Профіль потенційної енергії в такій структурі показаний на рис. 10.8. Уздовж горизонталі тут відкладено відстань y напрямку, перпендикулярному феромагнітним верствам, уздовж вертикалі - значення потенційної енергії електронів провідності.

У лівому ферромагнітному шарі (ФМ1) показаний рівень енергії Фермі для цього шару ($E_{\Phi 1}$). У правому ферромагнітному шарі (ФМ2) показаний рівень енергії Фермі для цього другого шару ($E_{\Phi 2}$). Він зрушає щодо першого вниз на величину, пропорційну прикладеній електричній напрузі ΔU (e- електричний заряд електрона). В області діелектрика (Д) рівень потенційної енергії проходить значно вище.



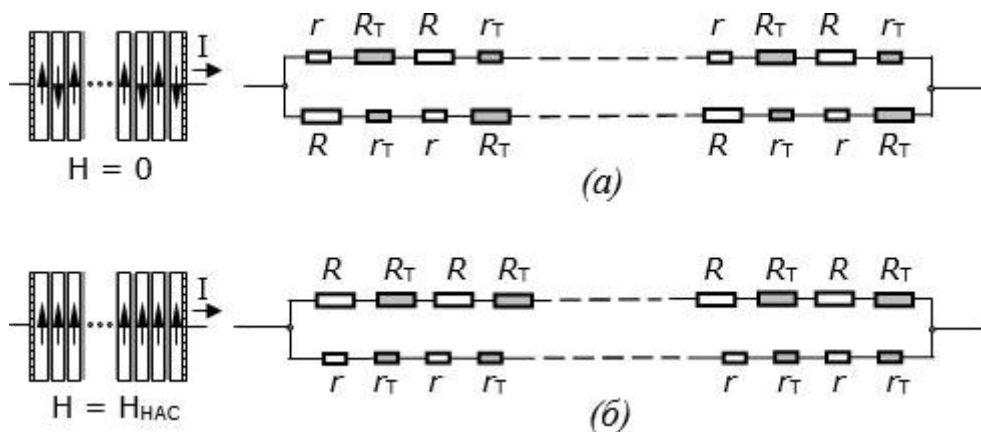
Профиль потенциальной энергии для электронов проводимости в структуре из нанослоев ферромагнетика (ФМ1 и ФМ2), разделенных нанослоем диэлектрика (Д); $E_{\Phi 1}$ и $E_{\Phi 2}$ – уровни Ферми; ΔU – приложенное извне электрическое напряжение; e – заряд электрона. Справа показаны 2 случая туннелирования (при отсутствии и при наличии внешнего магнитного поля)

Профіль потенціальної енергії для електронів провідності в структурі із наночарів ферромагнетика (ФМ1 та ФМ2), розділених наночаром діелектрика (Д); $E_{\Phi 1}$ та $E_{\Phi 2}$ – рівні Фермі; ΔU – прикладена ззовні електрична напруженість; e – заряд електрона. З права показані 2 випадки тунелювання (при відсутності та при наявності внутрішнього магнітного поля)

Мал. 10.8.

Інтенсивність тунелювання електрона провідності в такій структурі виявилася "спін-залежною", тобто залежною від напрямку орієнтації спина. Імовірність тунельного переходу в область, намагнічену протилежно орієнтації спина електрона, виявилася набагато менше, ніж в область, намагнічену паралельно орієнтації спина електрона. Тому за відсутності зовнішнього магнітного поля, коли сусідні ферромагнітні шари намагнічені в протилежних напрямках, опір структури протіканню електричного струму досить велике. При наявності зовнішнього магнітного поля усі ферромагнітні шари намагнічуються в напрямку цього поля. Інтенсивність тунелювання електронів провідності значно зростає, і електричний опір структури зменшується.

Прожодження електричного струму крізь надгратку при відсутності зовнішнього магнітного поля можна тепер уявити у вигляді еквівалентної електричної схеми на рис. 10.9, а. Тут, як і вище, через r позначено відносно мала електричний опір одного феромагнітного наношарами для електронів провідності, спін яких орієнтований в напрямку намагніченості цього шару, а через R - відносно велике електричний опір такого наношарами для електронів провідності, спін яких орієнтований проти напрямку намагніченості. Аналогічно через r_T позначено відносно мала електричний опір тунельного шару для електронів провідності, спін яких орієнтований в напрямку намагніченості наступного феромагнітного шару, а через R_T - відносно велике електричний опір тунельного шару для електронів провідності, спін яких орієнтований проти напрямку намагніченості наступного феромагнітного шару.



Мал. 10.9. Еквівалентна схема проходження електричного струму крізь надгратку з наноша- феромагнетика і діелектрика: (а) при відсутності зовнішнього магнітного поля; (б) при наявності зовнішнього насичує магнітного поля

Користуючись цими еквівалентними схемами, неважко розрахувати, у скільки разів змінюється електричний опір надрешітки з наноша- феромагнетика і діелектрика.

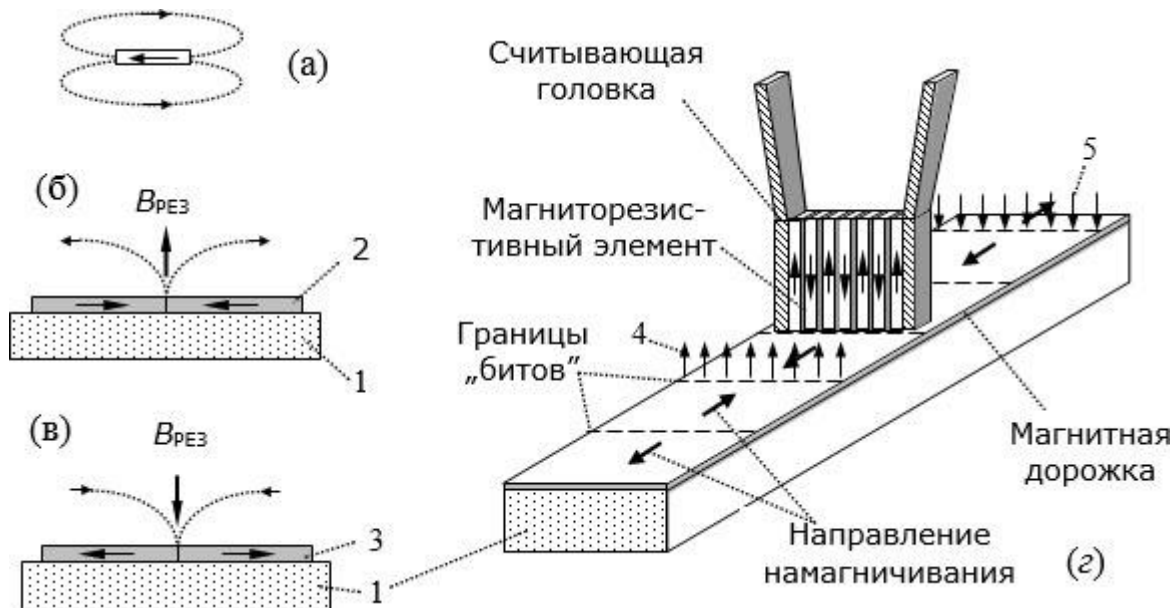
Магніторезистивні зчитувальні головки

Відкриття та дослідження гігантського, тунельного і колосального магніторезистивного ефекту дозволило створити значно більш чутливі головки для зчитування інформації з магнітних дисків.

Принцип їх дії показаний на рис. 10.12. На рис. 10.12.а пунктиром показані лінії магнітної індукції, що виникають навколо намагніченого ділянки кожного біта, на рис. 10.12.б - хід ліній магнітної індукції на стику "бітів", намагнічених назустріч північними полюсами один до одного, а на рис. 10.12.в - хід ліній

магнітної індукції на стику "бітів", намагнічених назустріч південними полюсами.

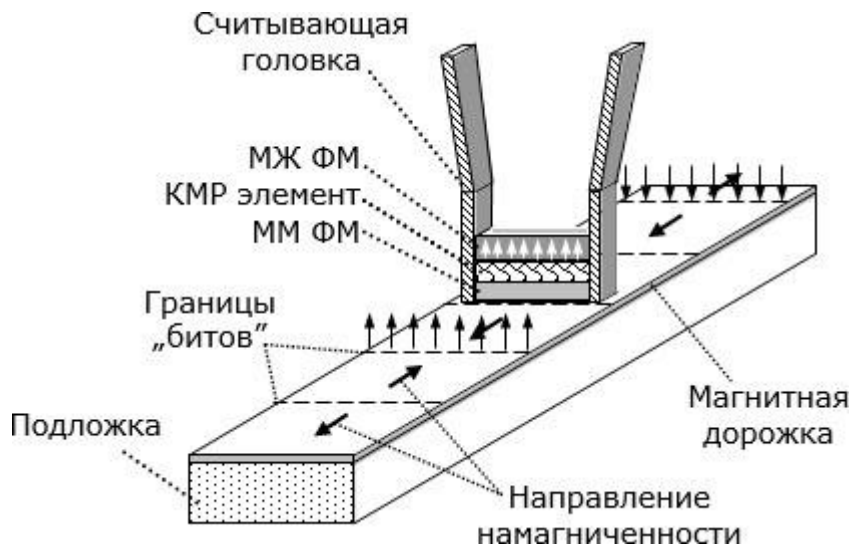
Над місцем стику північних полюсів вектор сумарної магнітної індукції B_{PE3} спрямований вгору, а над місцем стику південних полюсів - вниз. Тому, коли магнітна доріжка (див. Рис. 10.12.г) пробігає під зчитує головкою, то при зміні напрямку намагніченості бітів електричний струм, поточний крізь прочитує головку, зростає. Це служить сигналом зміни запису на магнітній доріжці з "0" на "1" або навпаки.



Мал. 10.12. Принцип роботи магніторезистивної головки: 1 - підкладка; 2 - ділянки "бітів", намагнічених назустріч північними полюсами; 3 - ділянки "бітів", намагнічених назустріч південними полюсами; 4 - напрям вектора магнітної індукції на стику ділянок 2; 5 - напрям вектора магнітної індукції на стику ділянок 3

Так виконують зчитувальні головки і з гігантським, і з тунельним магнетоопором. Їх відповідно називають ГМР- і ТМР-головками (або з англійськими скороченнями GMR- і TMR-).

Структура голівки, що зчитує з використанням колосального магніторезистивного ефекту (КМР-головки) дещо інша (рис. 10.13).

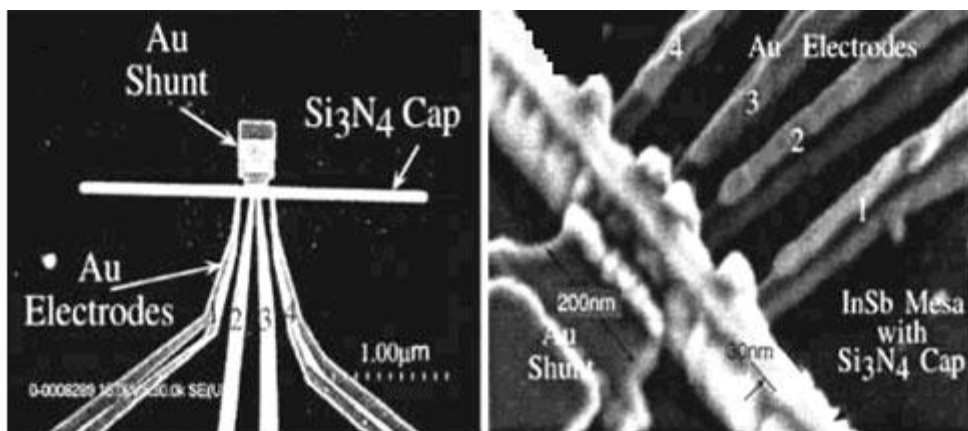


Мал. 10.13. Структура КМР-головки

Крім тонкого шару манганіту (КМР-елемент), тут присутні ще 2 шари: верхній - з магнітожорсткі феромагнетика (МЖ ФМ), наприклад, з кобальту і нижній - з магнітомяккого (ММ ФМ), наприклад, з NiFe.

Намагніченість шару МЖ ФМ стабільно спрямована вгору (на малюнку вона показана білими стрілками), а намагніченість шару ММ ФМ відстежує напрям поля над магнітною доріжкою. На КМР-елемент діє усереднене магнітне поле. І залежно від того, якого типу стик між бітами проходить під головкою, ток крізь неї зростає або зменшується.

На рис. 10.14 показані зображення сучасної мініатюрної голівки, що зчитує, створеної японською фірмою NEC на основі так званого "екстраординарного магниторезистивного ефекту" (англ. EMR) в напівпровідниковому матеріалі InSb.



Считывающая EMR-головка фирмы NEC, снимок в растровом электронном микроскопе; слева – вид в плане, справа – вид под углом 30° при значительно большем увеличении

Читаюча EMR- головка фірми Нес, знімок в растровому електронному мікроскопі; зліва – вигляд в плані, справа – вигляд під углом 30° при значно великому збільшенні

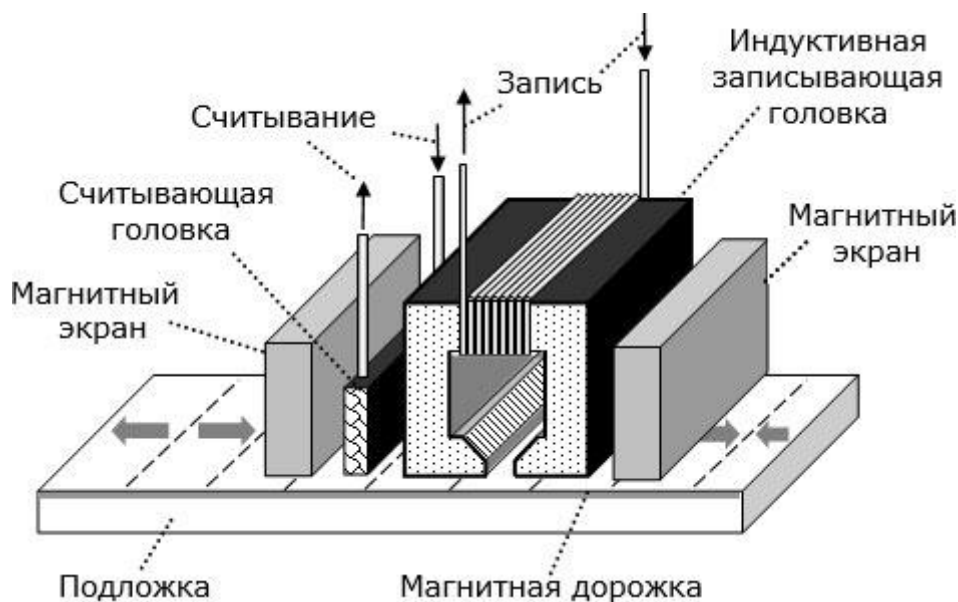
Мал. 10.14.

Зображення ці отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа: зліва - вид головки зверху, праворуч - вид під кутом 30° і в 5 разів збільшеному масштабі. Розмір чутливого елемента головки, виготовленої за допомогою нанолітографії, становить близько 200 нм.

Питомий електричний опір плівки InSb в магнітному полі вимірюється в цій голівці 4-зондовим методом. На 2 зонда, що контактують з плівкою, подається напруга, а з двох інших знімається електричний струм. На знімках добре видно золоті електроди 1, 2, 3, 4, що ведуть до зондам. Чутливість головки складає близько 150 Ом / Тл. Вона забезпечує можливість зчитування інформації, записаної з густиною понад 30 Гб / см².

Застосування магніторезистивних головок, що мають нанометрові розміри, значно прискорило процес підвищення щільності запису інформації на магнітні диски. Це можна побачити на рис. 10.4, де час появи магніторезистивних головок відзначено стрілкою.

Недоліком магніторезистивних головок є те, що вони не можуть записувати інформацію. Для запису продовжують застосовувати індукційні головки. Схема одночасного застосування магніторезистивних головок для зчитування і індукційних головок для запису інформації на магнітні диски показана на рис. 10.15. Магнітні екрани, індуктивна записуюча голівка та магніторезистивні головки розміщуються в одному корпусі, який "плаває" над диском.



Мал. 10.15. Схема запису і зчитування інформації з магнітних дисків

У цьому ж корпусі розміщують датчик відстані від головок до поверхні диска і вузол точного регулювання цієї відстані. Адже чим вже магнітні доріжки, чим менше розмір ділянки кожного "бита", тим меншим має бути і вказану відстань. Вже на початку застосування магніторезистивних головок воно перейшло в нанометровий діапазон. А в сучасних накопичувачах відстань це складає близько 10 нм.

У таблиці 10.1 показані зміни лінійних розмірів протягом періоду з 1994 р по 2002 р

Таблиця 10.1. Зміна визначальних лінійних розмірів в накопичувачах інформації на магнітних дисках в період переходу до наноелектронних елементній базі

Розмір \ рік	1994	1996	1998	2000	2002
Ширина магнітних доріжок, нм	4800	2900	1300	620	250
Довжина ділянки кожного біта, нм	350	170	94	52	30
Відстань від головки до поверхні диска, нм	200	150	75	40	20

Уважно вдумайтеся в наведені тут дані. Вони багато про що говорять. Наприклад, розміри для 2002 означають, що торець магніторезистивної головки, прилеглий до магнітної доріжки диска, як і проміжок між магнітними полюсами індуктивної записуючої головки, мають розміри, не більше 250 x 30 нм. Значить, вже на той час зчитувально-записуючі головки накопичувачів на магнітних дисках були вершинним продуктом нанотехнології. Адже навіть більший з цих розмірів - 250 нм - приблизно в 300 разів менше товщини людської волосини!

В інформатиці ферромагнетики давно застосовуються у складі різноманітних сенсорів і пристроїв пам'яті. Особливо успішними виявилися накопичувачі інформації на жорстких магнітних дисках. На шляху мікромініатюризації вони

майже завжди були лідерами. Протягом 50 років, починаючи від першого такого накопичувача (1956 г.), щільність запису інформації в них зростала в середньому приблизно вдвічі за кожні 2 роки.

Перехід ширини магнітних доріжок і розміру окремих "бітів" в нанорозмірних області і подальше їх зменшення потребували значного вдосконалення магнітних зчитують головок, у підвищенні точності їх позиціонування, швидкодії і чутливості електронних схем зчитування / запису.

Значний прорив стався в 90-х роках ХХ ст., Коли для зчитування почали застосовувати магніторезистивні головки. Цьому сприяло відкриття і вивчення "гігантського", "тунельного" і "колосального" магніторезистивних ефектів.

"Гігантський" магніторезистивний ефект спостерігається в надрешітках, отриманих почерговим напиленням в глибокому вакуумі плівок ферромагнітного і звичайного металу з протилежним напрямком намагнічування сусідніх ферромагнітних шарів. Він пов'язаний з тим, що електричний опір ферромагнетика для електронів провідності зі спіном, орієнтованим проти і вздовж напрямку намагніченості, може розрізнятися в 10 і більше разів.

"Тунельний" магніторезистивний ефект спостерігається в надрешітках, в яких шари ферромагнетика чергуються з надтонкими шарами діелектрика, і сусідні ферромагнітні шари протилежно намагнічені. Він пов'язаний з тим, що ймовірність тунельного проникнення електронів крізь шар діелектрика істотно зростає, якщо в сусідні ферромагнетика однаково намагнічені.

"Колосальний" магніторезистивний ефект спостерігається в частково заміщених манганітах лантану і інших рідкоземельних елементів зі структурою типу перовскіту і хімічною формулою $R_{1-x}A_xMnO_3$, де А - рідкоземельні елемент, - атом металу з валентністю, менше ніж у R. Ефект пов'язаний зі спонтанним намагнічуванням окремих областей кристала, освітою хаотично орієнтованих доменів і з тим, що перехід електронів провідності з одного домену на другий значно полегшується при однаковій або близькою орієнтації напрямів їх намагніченості.

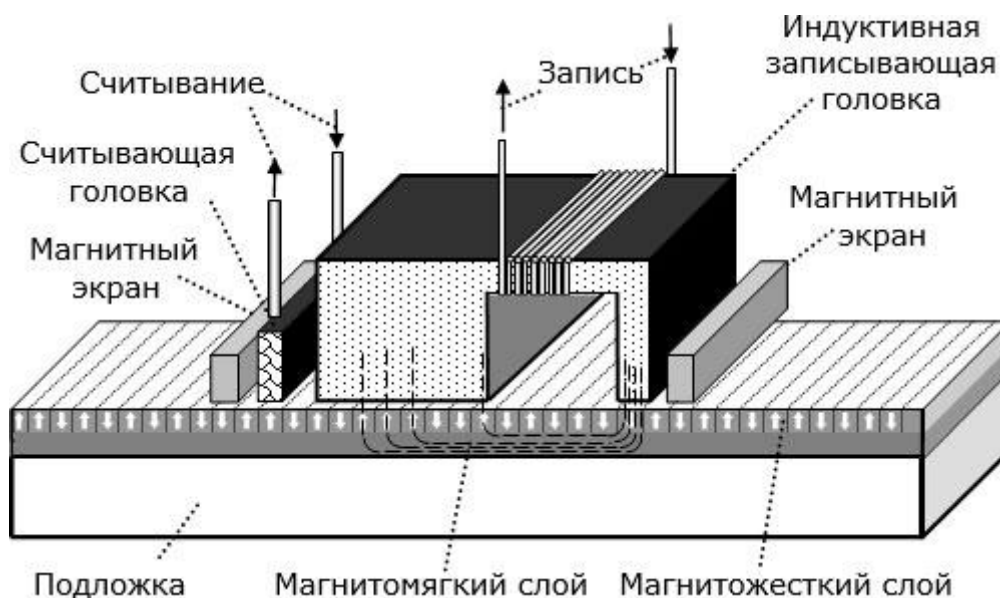
Відкриття та дослідження гігантського, тунельного і колосального магніторезистивних ефектів дозволило створити значно більш чутливі і компактні головки для зчитування інформації з магнітних дисків, що забезпечили можливість зчитування інформації, записаної з густиною понад 30 Гб / см².

вдосконалення технології запису / зчитування інформації на магнітних дисках

Технологія "перпендикулярного запису" інформації

Коли довжина ділянок "бітів" стала менше 30 нм, з'ясувалося, що записана інформація вже не є достатньо стабільною. Для забезпечення стабільності довелося переходити на магнітні матеріали з більшою коерцитивною силою і зі значно більшою залишковою магнітною індукцією і відповідно застосовувати для запису більш сильні магнітні поля. Найбільш відповідними матеріалами виявилися сплави типу CoPt і FePt. Вони до того ж мають і значно вищу анізотропію, що дозволило перейти до технології "перпендикулярного запису" інформації. Суть її пояснює рис. 11.1. Магнітні доріжки складаються тут з двох основних шарів: верхнього магнітожорсткі, в який записуються і де зберігаються біти інформації у вигляді вертикальної (перпендикулярної до поверхні диска) намагніченості, і з магнітомягкого шару, через який можуть замикатися магнітні потоки.

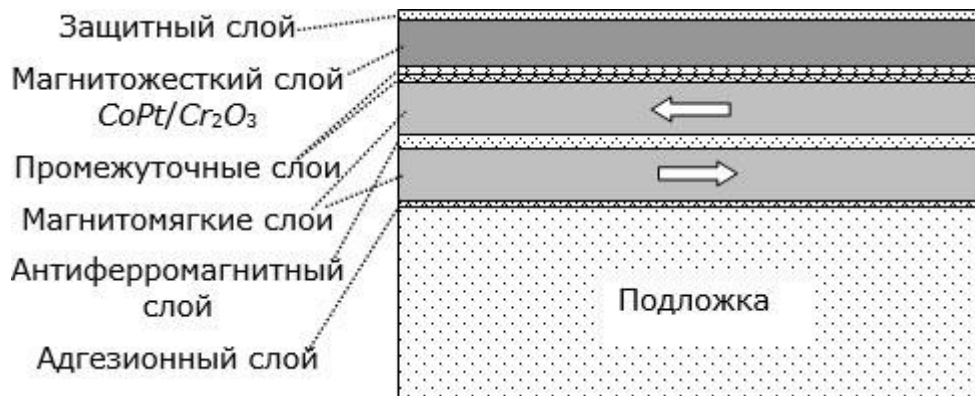
Індуктивна записуюча голівка асиметрична. У неї є дуже тонке "плече", під яким власне і відбувається запис біта інформації, і відносно широке "плече". У тонкому плечі поперечний переріз магнітного потоку (воно показано на рис. 11.1 штриховими лініями) мало, не перевищує довжини ділянки кожного "біта", і тому магнітна індукція тут велика. У широкому плечі поперечний переріз того ж самого потоку у багато десятків разів більше, магнітний потік пронизує десятки ділянок "бітів", тому магнітна індукція мала і недостатня для зміни стану намагніченості цих ділянок.



Мал. 11.1. Схема "перпендикулярної" запису інформації на магнітні диски

Наноархітектура магнітного покриття дисків детальніше зображена на рис. 11.2. На основу диска (Підкладка) наносять адгезійний шар, поверх нього - два шари магнітомягкого матеріалу з протилежними напрямками горизонтальної

намагніченості. Між ними для магнітної розв'язки формують тонкий антиферомагнітний шар.



Мал. 11.2. Наноархітектура магнітного покриття дисків в технології "перпендикулярної" запису інформації

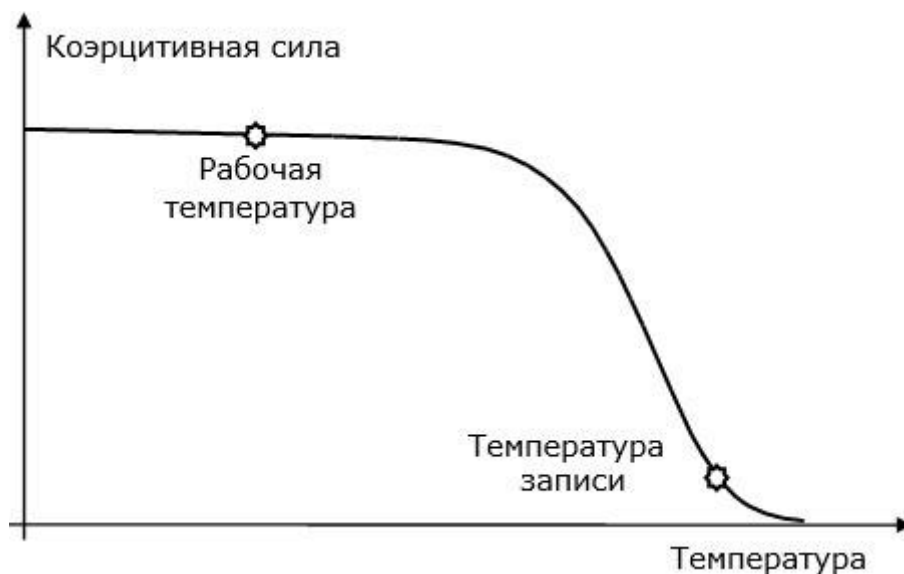
Між магнітомягкими і магнітожорсткі шарами наносять тонкі проміжні шари з ретельно підібраним хімічним складом, які допомагають позбутися від внутрішніх магнітострикційних напруг в системі. Магнітожорсткі шар формують таким чином, щоб вісь його легкого намагнічування була зорієнтована вертикально. Тому магнітні домени в ньому витягнуті по вертикалі і в проекції на поверхню диска займають найменшу площу. І саме цей напрямок, перпендикулярний до поверхні диска, стає робочим. Над магнітожорсткі запам'ятовуючим шаром наносять тонкий захисний шар, який оберігає внутрішні шари від механічних пошкоджень і атмосферних хімічних впливів.

Перехід на технологію перпендикулярного запису дозволив значно зменшити ширину магнітних доріжок і довжину ділянок "бітів" і досягти більш високої щільності запису інформації - теоретично до 50-100 Гбіт / см². І хоча формування магнітного покриття дисків стало в кілька разів більш складним і більш дорогим, технологія виготовлення зчитувально-записуючих головок стала також ще більш прецизійної і дорожчий, все ж вираш від збільшення щільності запису перекидає додаткові витрати, так що питома вартість одного мегабіта інформації помітно зменшується.

Технологія з локальним нагріванням ділянки запису

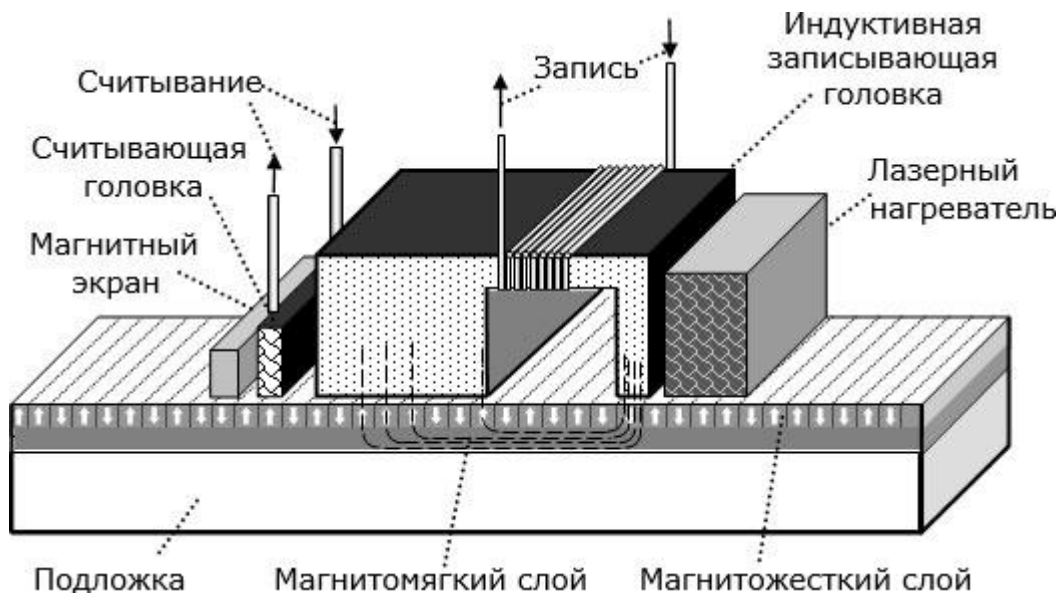
При переході на магнітні матеріали з високою коерцитивної силою для запису виявилися потрібні настільки сильні магнітні поля, що їх важко було отримати за допомогою мініатюрної індуктивної записуючої головки. Вихід був знайдений завдяки тому, що поблизу температури Кюрі коерцитивної сила

ферромагнетиків починає швидко зменшуватися з підвищенням температури (рис. 11.3.).



Мал. 11.3. Типова залежність коерцитивної сили ферромагнетиків від температури

Тому для запису інформації при підвищеній температурі достатніми виявилися вже наявні магнітні поля. Щоб у момент запису інформації локально нагріти відповідну ділянку магнітного покриття, до складу записуючої головки ввели мініатюрний лазерний діод (рис. 11.4). Він створює досить потужний локальний потік енергії, проходячи крізь який, магнітожорсткі шар протягом уже декількох наносекунд прогрівається до температури в сотні градусів Цельсія. При попаданні під тонке "плече" записуючої головки магнітні моменти доменів, рухливість яких завдяки підвищенню температури різко виросла, швидко орієнтуються в заданому напрямку. А далі відповідну ділянку, вийшовши з-під лазерного нагрівача і записуючої головки, досить швидко (теж за наносекунди) остигає до робочої температури, завдяки чому задана під час запису орієнтація намагніченості надійно "заморожується".



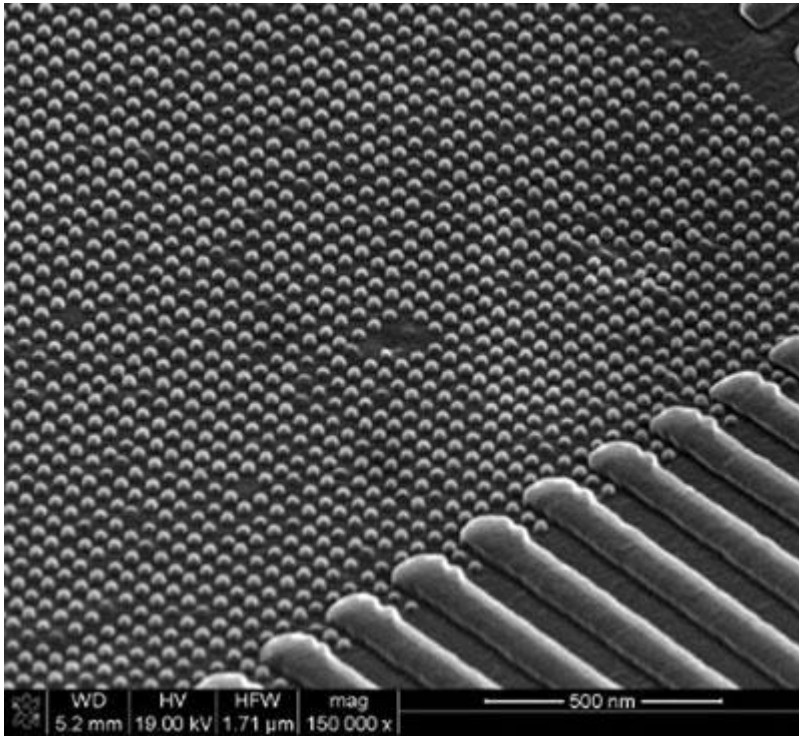
Мал. 11.4. Схема "перпендикулярної" запису інформації на магнітний диск з локальним нагріванням ділянки запису (технологія TAR) В англійській літературі таку технологію запису називають *thermally-assisted magnetic recording (TAR)* або *heat assisted magnetic recording (HAMR)*. Вона дозволила підвищити щільність запису інформації ще на порядок.

Новітні нанорозмірні технології запису на магнітні диски. Магніторезистивному пам'ять

Перехід до окремих доменах

До освоєння технології "перпендикулярної" записи кожен "біт" на магнітній доріжці складався з багатьох десятків магнітних доменів. Технологія магнітного запису з локальним нагріванням завдяки застосуванню дуже магнітожорсткі матеріалу дозволила записувати інформацію в принципі на кожний окремий магнітний домен. Тому наступне вдосконалення пов'язано з тим, що магнітожорсткі шар на поверхні диска формують не суцільним, а у вигляді регулярного масиву з окремих феромагнітних наностолбиків, кожен з яких представляє собою один самостійний магнітний домен (англ. *Bit Patterned Media*).

Виготовлення таких масивів за допомогою технологій нанолітографії наштовхнулося на обмежені можливості останніх. Максимум, на що вони були здатні за станом на 2010 р, показує зображення виготовленого за такою технологією масиву наностолбиків, отримане за допомогою електронно-растрової мікроскопії (рис. 11.5). Діаметр наностолбиків становить тут 25-30 нм.



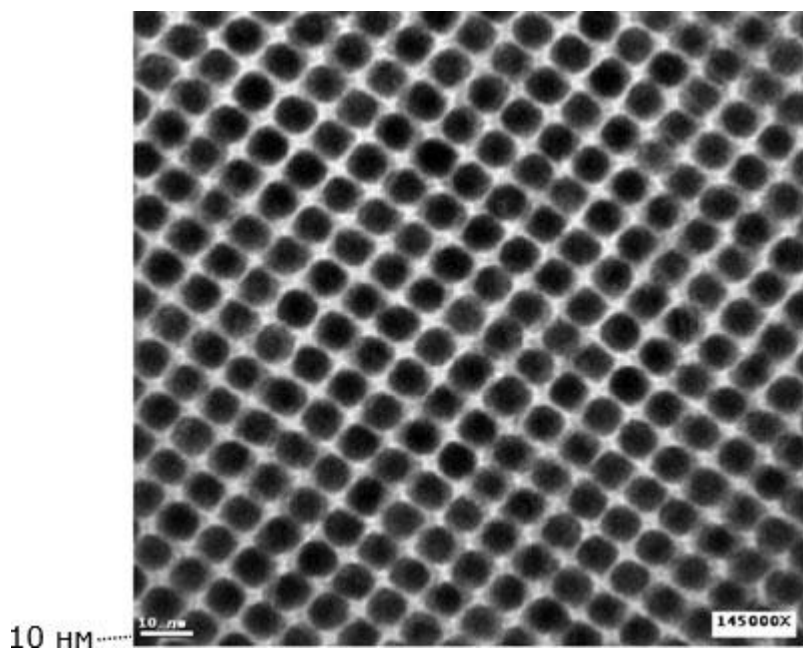
Мал. 11.5. Масив циліндричних стовпчиків з феромагнітного матеріалу, виготовлений за допомогою нанолітографії (зображення в растровому електронному мікроскопі)

Альтернативою був пошук таких технологій формування феромагнітних наностолбиків, в ході яких формувалися б самоорганізовані масиви стовпчиків (англ. Self-ordered magnetic array - SOMA). Зокрема виявилось, що при повільному випаровуванні розчину сплаву FePt в гексані острівці цього сплаву осідають на спеціально підготовлену підкладку у вигляді приблизно однакових монокристалічних зерен розміром в декілька нанометрів, самоорганізованих в геометрично правильний масив.

На рис. 11.6 показана мікрофотографія одного з таких масивів у трансмісійній електронний мікроскоп, зроблена при збільшенні в 145 000 разів. Діаметр магнітних зерен (витягнутих по вертикалі, тобто перпендикулярно до площини зображення) становить тут дещо менше 7 нм. Є повідомлення про формування подібних масивів з діаметром магнітних зерен до 2,4 нм. Такий самоорганізований масив теоретично забезпечує щільність запису інформації понад 10 Тбіт / см².

Однак забезпечити таку щільність запису на практиці не просто. Повертаючись до схеми на рис. 11.4, ми бачимо, що, по-перше, вістря (тонке "плече") записуючої головки теж повинно мати в поперечнику розмір порядку діаметра одного магнітного зерна. По-друге, енергію нагріву треба зосередити вже не на ділянці розміром порядку 100 нм, як це було раніше, а на ділянці розміром

менше 20-50 нм. Оптичними методами така концентрація енергії випромінювання лазера вже недосяжна (через дифракційного обмеження). Вирішення першого завдання вимагає подальшого розвитку нанотехнологій виготовлення ще більш мініатюрних записуючих головок. Шлях вирішення другого завдання вже намітився. Це - застосування оптики поверхневих плазмонів.



Мал. 11.6. Самоорганізований масив "зерен" ферромагнітного матеріалу, сформований при випаровуванні гексаново розчину (зображення на просвіт в електронному мікроскопі при збільшенні 145000X)

Використання поверхневих плазмонів

Поверхневий плазмон - це хвиля змінної щільності електричного заряду, яка може виникати і поширюватися в електронній плазмі металу уздовж його поверхні або уздовж тонкої металевої плівки в супроводі нерозривно пов'язаної з нею електромагнітної хвилі. Найчастіше поверхневі плаزمони збуджують оптично з використанням т.зв. "геометрії Кречман", зображеної на рис. 11.7.

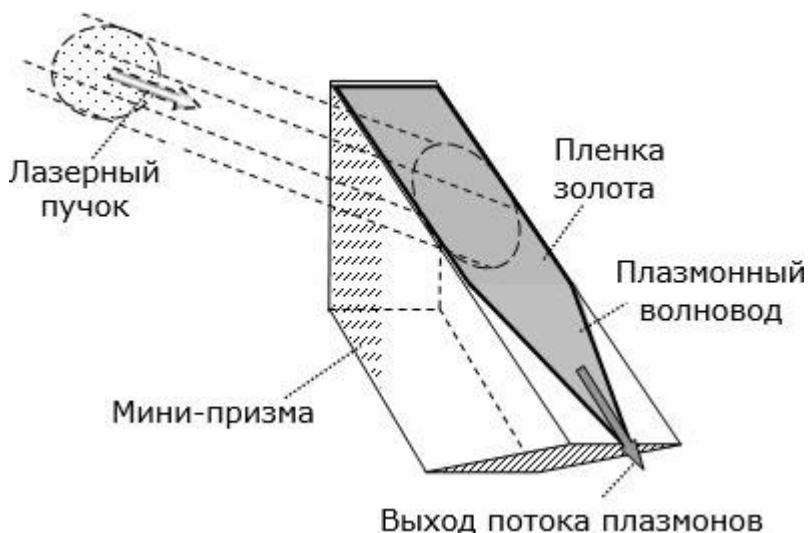


Мал. 11.7. Схема оптичного збудження поверхневих плазмонів. 1 - прозора середу з високим показником заломлення; 2 - тонка металева плівка

Падаючий світло проходить тут крізь прозору середу 1 з відносно великим показником заломлення, наприклад, крізь призму з оптичного скла під кутом, що перевищує кут повного внутрішнього відбиття, на тонку металеву плівку 2, нанесену на поверхню призми. Частина світла проникає в метал і збуджує коливання вільних електронів металу (електронної плазми, - звідси і назва "плазмони"). І в цій плазмі виникають поверхневі плазмонів хвилі. За умов, якщо (1) світло поляризований так, що його електричний вектор лежить у площині падіння, і (2) проекція k_x хвильового вектора фотонів світла на площину плівки дорівнює хвильовому вектору k_s поверхневого плазмона, - за цих умов практично вся енергія світла перетворюється на енергію плазмонних хвиль, а інтенсивність відбитого від металевої плівки світла різко падає.

Це явище називають "поверхневого плазмонного резонансом". Енергія коливань плазмонів хвилі зосереджена в дуже тонкому (100-200 нм) шарі біля поверхні металевої плівки. Швидкість поширення плазмонів хвилі в кілька разів менше швидкості світла у вакуумі. Тому при тій же частоті коливань довжина плазмонів хвилі в стільки ж разів менше, ніж довжина хвилі світла у вакуумі. Завдяки цьому плазмонів хвилі вдається сконцентрувати на ділянці набагато менших розмірів, ніж світловий пучок.

Схема такого плазмонного "концентратора" показана на рис. 11.8.



Мал. 11.8. Схема перетворення лазерного пучка в потік поверхневих плазмонів і концентрації його на краю робочої грані міні-призми

Він складається з оптичної міні-призми, на верхню робочу грань якої нанесена плівка золота. На одному з кінців плівка золота виконана у вигляді хвилеводу для плазмонів, сужаючогося до ребра робочої грані. Коли сфокусований лазерний пучок падає крізь бічну грань міні-призми і далі крізь неї на плівку золота під резонансним кутом, то майже вся його енергія перетворюється на енергію плазмонів, що рухаються уздовж поверхні золотий плівки. Довжина вільного пробігу поверхневих плазмонів, понад 10-20 мкм, достатня для того, щоб дійти до краю робочої грані міні-призми. Золота плівка утворює для плазмонів своєрідний хвилевід-концентратор і, звужуючись до 10-40 нм на краю робочої грані, ущільнює плазмони в потік з великою щільністю енергії. На краю грані, розташованому на відстані порядку 10 нм від поверхні магнітного диска, в умовах "ближнього поля", про який ми розповідали в лекції 1, плазмони взаємодіють із зернами феромагнетика, віддаючи їм свою енергію. Це і призводить до локального розігріву окремих зерен феромагнетика в межах області розміром менше 50 нм.

Вже намітився і цікавий "обхідний шлях" до подальшої мінімізації записуючої головки. Фахівці Технологічного інституту в м Карлсруе та Інституту фізики мікроструктур при університеті Галле на Заале (Німеччина) показали, що магнітні домени нанометрових розмірів можна переорієнтувати не тільки за допомогою магнітного, але також і за допомогою електричного поля. Це дає надію на те, що вже незабаром записуючі індуктивні головки, можливо, можна буде замінити на більш компактні записуючі електричні головки.

Тунелювання.

Термін тунелювання означає перенесення частинки через область, обмежену потенційним бар'єром, висота якого більше енергії даної частинки (або проникнення в дану область).

Такий ефект, неможливий у класичній механіці, має місце для квантових частинок, яким властивий корпускулярно-хвильовий дуалізм. Хвильові властивості частинок обумовлюють і інший ефект, неможливий у класичній механіці, - надбар'єрного відображення.

Максимум коефіцієнта проходження частинкою ступеневої бар'єру ($D = 1$) досягається, якщо енергія частинки

$$E = U_0 + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}$$

, $n = 1, 2, 3, \dots$

При інших енергіях відбувається часткове відображення частинок, що падають на бар'єр. При цьому відображення можливо і для частинок, енергія яких більше висоти потенційного бар'єру. Цим квантова частинка відрізняється від класичної.

Туннелірование електронів - загальна властивість для всіх твердотільних структур. У низькорозмірних структурах це явище має особливості, що відрізняють його від ефектів, що проявляються в об'ємних структурах. Одна з таких особливостей пов'язана з дискретністю степеня заряду електронами і виявляється в явищі, названому одноелектронне туннелірование. Інша особливість, яка обумовлена квантовим обмеженням, визначається дискретністю енергетичних станів носіїв заряду в напівпровідникових наноструктурах з «квантовими колодязями». Тунельний перенос носіїв заряду через потенційний бар'єр з певного рівня в еміттуючій області на енергетично еквівалентний йому рівень у квантовому колодязі відбувається зі збереженням імпульсу і енергії електрона. Такий збіг рівнів обумовлює збільшення тунельного струму, відоме як резонансне тунелювання. Більш того, в наноструктурах, що містять магнітні й немагнітні матеріали, визначена спінова поляризація обумовлює додаткові ефекти. Всі ці явища широко застосовуються в приладах квантової електроніки.

Для макроскопічних кристалів характерна квадратична залежність щільності електронних станів $N(E)$ від енергії. Як показано при аналізі рішень рівняння Шредингера, отриманих з урахуванням відповідних граничних умов, зменшення областей локалізації електронів аж до λ_B в одному, двох або трьох напрямках супроводжується зміною залежностей $N(E)$.

Дво-, одно- і нульмерні структури називають відповідно квантовими ямами, квантовими дротами і квантовими точками. У межах двох-і одмерних структур вільний рух носіїв заряду є двовимірним і одновимірним відповідно. У квантових точках спектр енергій «Квант» в трьох вимірах і являє собою, як і для одиночних атомів, набір дискретних рівнів, розділених зонами заборонених станів. Розміри квантових точок зазвичай складають від 4 до 20 нм в залежності від інтервалу між електронними рівнями і ефективною маси електрона. Напівпровідникові структури з квантовими точками (типу наноостровків на основі InAs в шаруватій матриці GaAs) завдяки їх унікальним фізичним властивостям мають велике значення в розвитку сучасної електроніки і знаходять численні практичні додатки.

Перехід від крупнокристалічних напівпровідників до наноструктур супроводжується збільшенням ширини забороненої зони: нижній дозволений рівень в зоні провідності підвищується, а верхній енергетичний рівень у валентній зоні знижується. Наприклад, для крупнозернистого кадмію ширина забороненої зони дорівнює 1,8 eV, а для наночастинок розміром 3,0 - 3,5 і 1,0 -

1,2 нм вона збільшується відповідно до 2,3 і 3,0 еВ. З цієї причини змінюються оптичні та інші властивості. Так, смуга поглинання CdSe зі зменшенням розміру кристала зміщується в область більших енергій відповідно до залежності $E \sim 1 / R$, отриманої при теоретичних оцінках. Зі зменшенням розміру кристалітів спектр люмінесценції зміщується в короткохвильову область (блакитне зрушення) - як для ізольованих наночастинок, так і для консолідованих наноматеріалів.

Таким чином, використовуючи відмічені розмірні ефекти, можна модифікувати властивості наноматеріалів по відношенню до властивостей крупнокристалічних напівпровідників.

Електронна будова речовини при зменшенні розміру зерен може змінюватися також внаслідок збільшення частки атомів, розташованих на поверхнях розділу. Так, в спектрах комбінаційного розсіяння і в спектрах катодного люмінесценції наноалмази крім смуг, характерних для алмазного монокристалу, зафіксовані також смуги, відповідні гібридному станом, характерні для графіту. Зауважимо, що наявність графітової складової у нанокристалах алмазу може бути результатом часткової графітизації його в процесі синтезу і зберігання.

Для вуглецевих та інших трубчастих структур виявлені різноманітні зв'язки між особливостями їх структури та електронною будовою. Зигзагоподібні одношарові вуглецеві трубки володіють металевою провідністю; спіралеподібні (Кіральноне) трубки - напівпровідники, при цьому ширина забороненої зони залежить від радіуса трубок - для вузькощелевих напівпровідників $\Delta E_g \sim R^{-2}$, для широкощелевих $\Delta E_g \sim R^{-1}$.

Впливаючи зовнішнім електричним полем на наноматеріали, що складаються з кристалітів з різним типом провідності (напівпровідникові електронні, напівпровідникові діркові, металеві), можна змінювати величину їх заряду (з'являється надлишковий заряд), взаємну розчинність, фізико-хімічні властивості систем.

Для наноматеріалів характерні:

- Велика кількість поверхонь розділу і, отже, надлишкової поверхневої енергії;
- Наявність у структурі нерівноважних фаз, пересичених твердих розчинів, прикордонних сегрегацій, пор і межзеренное несплошностей;
- Надмірна концентрація дефектів кристалічної решітки;
- Наявність залишкових напружень, пов'язаних з умовами формування наноматеріалу.

Ці фактори відносять до основних причин, в силу яких переважна кількість наноматеріалів нерівноважні.

При дослідженні консолідованих нанокристалічних зразків платини експериментально встановлено, що виділення енергії (зміна ентальпії) Наноматеріали при його нагріванні відбувається в два етапи: спочатку (до температури 200 ° С) воно пов'язане з релаксаційним процесами на кордонах кристалітів і відбувається без їхнього зростання; а потім (при $T > 200$ ° С) супроводжується збільшенням розмірів кристалітів. Зміни енергії, зумовлені зміною ентропії при звичайних температурах невеликі, і основний внесок у надлишкову поверхневу енергію кристалічної платини вносить ентальпія поверхонь розділу.

ОСНОВНІ ОБЛАСТІ ЗАСТОСУВАННЯ

Використання можливостей нанотехнологій може вже в недалекій перспективі принести різке збільшення вартості валового внутрішнього продукту і значний економічний ефект в наступних базових галузях економіки.

Таблиця. Найперспективніші галузі застосування фулеренів

Основні напрямки та області застосування	Матеріали та пристрої на основі фулеренів
Створення нових конструкційних матеріалів з унікальними властивостями	Конструкційні сплави високої міцності на основі модифікації фулеренами Тканинні матеріали спеціального призначення (стрічки, полотна, паруса, надміцні нитки) на основі полімерних молекул, модифікованих фулеренами Радіозахисні матеріали на основі графіту, модифікованого фулеренами Бетонополімери підвищеної міцності Ущільнюючі матеріали на основі графіту, модифікованого фулеренами
Функціональні покриття і захисні технології	Надтверді покриття для інструменту Антифрикційні покриття Зміцнення і стабілізація лакофарбових матеріалів Підвищення адгезії і вологозахистних властивостей лаків
Мастильно-охолоджуючої матеріали	Підвищення ефективності мастильно-охолоджуючих технологічних складів в металообробці

	Ефективні добавки в масла
Полімери й гуми	Виробництво поліетилену з підвищеним терміном експлуатації та зберігання Виробництво поліетилену трубних марок з підвищеною міцністю і еластичністю Захисні стекла Виробництво шин підвищеної прохідності
Мікроелектроніка	Алмазоподібні плівки Матеріали мікросенсорів Субмікронні резистори Запам'ятовуючі середовища з надвисокою щільністю

Продовження табл. 6.2

Транспорт	Присадки до олів і змазкам, що підвищують зносостійкість пар тертя в машинах і механізмах Антизадирні склади для вузлів, що працюють в умовах підвищених навантажень Композити для гальмівних колодок швидкісних транспортних засобів наземного та повітряного транспорту з підвищеною тепловіддачею і зносостійкістю
Електротехніка	Композиційні матеріали для ковзних потужнострумівих електричних контактів з підвищеним ресурсом роботи Матеріали електродів хімічних джерел струму Елементи надпровідних конструкцій
Оптика і радіоелектроніка	Матеріали захисних екранів Матеріали разветвителей в волоконно-оптичних мережах Матеріали для нелінійної оптики, модулятори світла
Енергетика	Ємнісні літєві акумулятори Сонячні батареї
Медицина	Матеріали ефективного діалізу Матеріали для захисту від радіації (у

	тому числі сонячної) Високоєфективні сорбенти медичного призначення
--	---

- У машинобудуванні збільшення ресурсу ріжучих і обробних інструментів за допомогою спеціальних покриттів і емульсій, широке впровадження нанотехнологічних розробок у модернізацію парку високоточних і прецизійних верстатів. Створені з використанням нанотехнологій методи вимірювань і позиціонування забезпечать адаптивне управління ріжучим інструментом на основі оптичних вимірювань оброблюваної поверхні деталі та обробної поверхні інструменту безпосередньо в ході технологічного процесу. Наприклад, ці рішення дозволять знизити похибка обробки з 40 мкм до сотень нанометрів при вартості та когo вітчизняного верстата близько 12 тис. Дол. І витратах на модернізацію не більше 3 тис. Дол. Рівні за точності серійні зарубіжні верстати коштують не менше 300-500 тис. дол. При цьому в модернізації потребують не менше 1 млн. активно використовуваних металорізальних верстатів з приблизно 2,5 млн. верстатів, що знаходяться на балансі російських підприємств.
- У двигателестроєнні та автомобільної промисловості за рахунок застосування наноматеріалів, більш точної обробки та відновлення поверхонь можна домогтися значного (до 1,5-4 разів) збільшення ресурсу роботи автотранспорту, а також зниження втрічі експлуатаційних витрат (у тому числі витрати палива), поліпшення сукупності технічних показників (зниження шуму, шкідливих викидів), що дозволяє успішніше конкурувати як на внутрішньому, так і на зовнішньому ринках.
- В електроніці і оптоелектроніці розширення можливостей радіолокаційних систем за рахунок застосування фазованих антенних решіток смалозумящімі СВЧ-транзисторами на основі наноструктур і волоконно-оптичних ліній зв'язку з підвищеною пропускнуою здатністю з використанням фотоприймачів і інжекційних лазерів на структурах з квантовими точками; вдосконалення тепловізійних оглядово-прицільних систем на основі використання матричних фотоприймальних пристроїв, виготовлених на базі нанотехнологій і відрізняються високим температурним дозволом; створення потужних економічних інжекційних лазерів на основі наноструктур для накачування твердотільних лазерів, що використовуються в фемтосекундних системах.
- В інформатиці багаторазове підвищення продуктивності систем передачі, обробки та зберігання інформації, а також створення нових архітектур високопродуктивних пристроїв з наближенням можливостей обчислювальних

систем до властивостей об'єктів живої природи з елементами інтелекту; адаптивне розподіл управління функціональними системами, спеціалізовані компоненти яких здатні до самонавчання і координованих дій для досягнення мети.

- В енергетиці (у тому числі атомної) наноматеріали використовуються для вдосконалення технології створення паливних і конструкційних елементів, підвищення ефективності існуючого обладнання та розвитку альтернативної енергетики (адсорбція і зберігання водню на основі вуглецевих наноструктур, збільшення в кілька разів ефективності сонячних батарей на основі процесів накопичення і енергопереноса в неорганічних і органічних матеріалах з нанослоєвою і кластерно-фрактальною структурою, розробка електродів з розвиненою поверхнею для водневої енергетики на основі трієвих мембран). Крім того, наноматеріали застосовуються в тепловиділяючих і нейтронопоглинаючих елементах ядерних реакторів; за допомогою нанодатчиків забезпечується охорона навколишнього середовища при зберіганні та переробці відпрацьованого ядерного палива та моніторингу всіх технологічних процедур для управління якістю збірки і експлуатації ядерних систем; нанофільтри використовуються для розділення середовищ у виробництві та переробці ядерного палива.
- У сільському господарстві застосування нанопрепаратів стероїдного ряду, суміщених з бактеріородопсин, показало істотне (у середньому 1,5-2 рази) збільшення врожайності практично всіх продовольчих (картопля, зернові, овочеві, плодово-ягідні) і технічних (бавовна, льон) культур, підвищення їх стійкості до несприятливих погодних умов. Наприклад, в дослідках на різних видах тварин показано різке підвищення їх опірності стресам і інфекціям (падідж знижується в 2 рази відносно контрольних груп тварин) і підвищення продуктивності за всіма показниками в 1,5-3 рази.
- В охороні здоров'я нанотехнологій забезпечують прискорення розробки нових ліків, створення високоефективних нанопрепаратівних форм і способів доставки лікарських засобів до вогнища захворювання. Широка перспектива відкривається і в галузі медичної техніки (розробка засобів діагностики, проведення нетравматичних операцій, створення штучних органів). Загально визнано, що ринок охорони здоров'я є одним з найзначніших в світі, в той же час він слабо структурований і в принципі «не насичуємо», а вирішуються завдання мають гуманітарний характер.
- В екології перспективними напрямками є використання фільтрів і мембран на основі наноматеріалів для очищення води і повітря, опріснення морської води, а

також використання різних сенсорів для швидкого біохімічного визначення хімічного і біологічного впливів, синтез нових екологічно чистих матеріалів, біосумісних і біодеградіруємих полімерів, створення нових методів утилізації та переробки відходів. Крім того, істотне значення має перспектива застосування нанопрепаратівних форм на основі бактеріородопсина. Дослідження, проведені з натуральними зразками ґрунтів, уражених радіаційно і хімічно (в тому числі і чорнобильськими), показали можливість відновлення їх за допомогою розроблених препаратів до природного стану мікрофлори і плононосності за 2,5- 3 місяці при радіаційних ураженнях і за 5-6 місяців при хімічних.

Застосування в машинобудуванні

Основними напрямками, в яких може бути досягнутий значний ефект у машинобудуванні завдяки застосуванню нано-технологій, є наступні.

1. Збільшення ресурсу ріжучих і обробних інструментів на основі застосування наноструктурних інструментальних матеріалів, інструментів з покриттями.
2. Широке впровадження нанотехнологічних розробок у модернізацію парку високоточних і прецизійних верстатів.
3. Створення з використанням нанотехнологій методів вимірювань і позиціонування, які забезпечать адаптивне управління ріжучим інструментом на основі оптичних вимірювань оброблюваної поверх-ності деталі та обробної поверхні інструменту непосредст-венно в ході технологічного процесу.
4. Значне збільшення ресурсу роботи і поліпшення сукупність-ності технічних показників (витрати палива, зниження шуму і шкода-них викидів) автотранспорту за рахунок застосування наноматеріалів, більш точної обробки та відновлення поверхонь.
5. В електронному та електротехнічному машинобудуванні - розширення можливостей радіолокаційних систем на основі наноструктур

і волоконно-оптичних ліній зв'язку з підвищеною пропускнуою спосіб-ністю з використанням фотоприймачів і інжекційних лазерів на структурах з квантовими точками; вдосконалення тепловізійних оглядово-прицільних систем на основі використання матричних фото-приймальних пристроїв,

виготовлених на базі нанотехнологій і відрізняю-трудящих високим температурним дозволом; створення потужних еконо-мічних інжекційних лазерів на основі наноструктур для накачування твер-дотельних лазерів, що використовуються в фемтосекундних системах.

6. У енергетичному машинобудуванні - вдосконалення технології створення паливних і конструкційних елементів, вище-ня ефективності існуючого обладнання та розвитку альтерна-тивної енергетики.

Наприклад, впровадження нанотехнологій в автомобільну промисло-ність дозволить зробити автомобілі:

- 1) доступними (в автомобілях майбутнього основною складовою ціни буде «бренд»);
- 2) комфортними (за рахунок більш досконалої роботи механічних частин, поліпшеної шумо- і віброізоляції на основі наноструктуріро-ваних матеріалів, ергономічного салону);
- 3) ефективними (при підвищенні середньої швидкості руху автомобілів, підвищенні ККД використання енергії, необхідної для перевезення людей і вантажів);
- 4) інтелектуальними (за рахунок широкого впровадження інформацион-них систем в усі вузли та компоненти автомобілів, прийняття автомобілем все більших функцій водія на себе, застосування різноманітних МЕМС- і НЕМС-систем, використання водооталкивающая, самоочищатися-трудящих, протизносних і антифрикційних покриттів);
- 5) безпечними для людини та навколишнього середовища (на основі нових, екологічно чистих силових установок, у тому числі на паливних еле-ментах; якісно нового рівня пасивної і активної безпеки для пасажирів салону і пішоходів; широкого використання в конструкції біодеградауючих матеріалів; можливості 100% утилізації застарілих автомобілів).

Застосування нанотехнологій у військовій справі за кордоном (2 015)

Ці технології, за даними зарубіжних джерел, дозволять розробити матеріали для підвищення працездатності датчиків в тому числі біо / хімічних сенсорів, біометрія, мульти-аналіту сенсорних систем та аналітичних мікросистем.

Нижче наводиться кілька додатків:

- (Мікро) μ радар для використання персоналом і для мініатюрних безпілотних транспортних засобів
- ІЧ датчики з підвищеною чутливістю
- Портативний і / або носяться інерційних і позиції, руху і датчиків прискорення
- мініатюризації і високочутливі бачення камери системи
- Біохімічні датчики (дистанційна робота або ручний)
- Моніторинг справності датчиків (вбудованого, безперервного або інтелектуальні)
- Моніторинг технічного стану обладнання та боєприпасів
- Наркотиків і нутрицевтиків (харчування) поставки датчиків і систем
- Бездротове безпечне ВЧ-зв'язку між датчиком і обладнання

У довгостроковій перспективі технологія обіцяє розробок з можливостями в наступних напрямках:

додатки:

- Покращене поверхонь оброблені за Анти-корозія, знос, і антифрикційних покриттів
- Солдату носити захисний одяг
- Стелс-покриттів
- антиобмерзання композитів і матеріалів
- самозцілення (самовідновлення) матеріал
- Підтягнута шкіра матеріали
- Адаптивний камуфляж
- Адаптивні структури

=====

У багатьох сферах діяльності для захисту від несанкціонованого-ного доступу інформації, людей, приміщень, обладнання застосовують різноманітні системи безпеки. Сучасні досягнення в про-

ласті наноматеріалів і нанотехнологій відкривають нові можли-ності для підвищення тактико-технічних характеристик подібних систем, антитерористичних засобів і є по своїй суті інноваційними, оскільки спрямовані на створення нової продукції, затребуваної ринком. Найбільш перспективними є наступні напрямки:

- нові засоби і методи захисту документів від підробки,

наприклад, на основі паперу з додаванням наночастинок, мікродруку, тон-ких електронних схем, компактних пристроїв зчитування даних;

- системи контролю доступу в приміщення на основі наносенсорів -

зчитувачів відбитків пальців, теплового малюнка або геометричної форми частин тіла в динаміці (наприклад, руки);

- багатофункціональні сенсори (наприклад, «електронний ніс») для виявлення та ідентифікації надмалих кількостей вибухових, отруйних, наркотичних речовин;

- масиви сенсорів (типу «розумний пил») для охорони кордонів і периметра об'єктів;

- портативні високочутливі металошукачі, Детек-тори руху на основі наносенсорів;

- замкові пристрої для режимних приміщень з електронними ключами - нанометками і т.д.

При аналізі матеріалу необхідно в першу чергу звертати увагу на його структуру! Розчинивши шматочок дамаської сталі в соляній кислоті, німецькі вчені виявили, що міститься в ній вуглець утворює не звичайні плоскі лусочки графіту, а вуглецеві нанотрубки. Так називають частинки, що виходять при закручуванні одного або декількох шарів графіту в циліндр. Усередині нанотрубок є порожнини, які в дамаської сталі були заповнені цементитом. Найтонші нитки з цієї речовини пов'язують окремі нанотрубки один з одним, додаючи матеріалу надзвичайну міцність, в'язкість і пружність. Зараз вуглецеві нанотрубки навчилися виробляти у великих кількостях, але як вдавалося отримувати їх середньовічним «технологам», досі залишається загадкою. Вчені припускають, що освіті нанотрубок з вугілля, який потрапляв в сталь з палаючого дерева, сприяли якісь домішки і особливий температурний режим з багаторазовим нагріванням і охолодженням виробу. У цьому-то якраз і полягав той втрачений з роками секрет, яким володіли ремісники.

Досить велика частина інвестицій в області нанотехнологій здійснюється в інтересах створення нових військових технологій.

До речі, на одній з перших нанотехнологічних конференцій, що проводяться з 1989 року, з ініціативи Е. Дрекслера, одного з перших популяризаторів ідей нанотехнологій, було прийнято звернення до ученим і урядам усього світу не виробляти нанорозробки у воєнних цілях. Однак необхідність отримання коштів на наукові дослідження призвела до розвитку «нанопрограмм» для засобів озброєння, а також виробів подвійного призначення. Деякі такі розробки вже знаходяться на озброєнні армії США та інших країн НАТО, Ізраїлю та сил самооборони Японії.

Якщо говорити про сучасний застосуванні нанотехнологій у воєнних цілях, то воно фактично було запущено при початку роботи по створенню атомної зброї. Коли вчені змогли переступити поріг наноізмєреній і кинулися вглиб атомів, їм відкрилися великі непізнані властивості матерії, що призвели зрештою до створення не тільки ядерного зброї, а й атомної енергетики.

В даний час військові дослідження в галузі нанотехнології ведуться за такими основними напрямками: нові види матеріалів для військової техніки, зброї та обмундирування; забезпечення і протидію невидимості об'єктів; системи зв'язку, а також пристрої виявлення хімічних і біологічних забруднень.

Розглянемо деякі з найбільш значущих і перспективних для практичного застосування проектів.

- Мабуть, самим першим фактом застосування нанотехнології у військових цілях слід вважати факт, відкритий вченими Дрезденського технічного університету (Німеччина) при дослідженні зразка Дамас-ської стали, здавна відомої своєю високою міцністю, див. П. 1.2.

При детальному вивченні поверхні з використанням скануючого тунельного мікроскопа виявилось, що високі міцність і твердость даної стали пов'язані з наявністю в її структурі багат шарових углеродних нанотрубок, заповнених усередині цементитом - карбідом заліза (Fe_3C), що володіє високою твердістю. Відстань між шарами в якій належать їм нанотрубках виявилось близьким до типового для таких систем $\sim 0,34$ нм.

Гідна захоплення винахідливість древніх ковалів, котоякі, не маючи уявлення ні про структуру, ні про способи отримання нанотрубок, зуміли емпіричним шляхом створити конструкційний матеріал, що відрізняється винятковими механічними характеристиками, а з нього викувати неперевершене по міцності холодно зброю.

Сучасні аналоги даної сталі, створені на основі нанотехнологій, застосовуються сьогодні для виготовлення різних видів зброї.

- Одним з найважливіших напрямків є створення різного роду захисних засобів на основі розробки нових матеріалів з наноструктурою.

Наприклад, ізраїльська компанія ArNano Materials запропонувала новий конструкційний матеріал з надзвичайно високою ударною міцно-стю на основі дисульфиду вольфраму. Подібний матеріал, що має

фуллеренопо добну структуру, витримує удар з впливом до $250 \text{ т} / \text{см}^2$, а також статичне навантаження $350 \text{ т} / \text{см}^2$, що відповідає навантаженню, розвиваємою чотирма дизельними локомотивами на область розміром з людський ніготь.

Компанія готова перейти до виробництва даного матеріалу (він на-кликаний ArNano) в кількості, достатній для потреб усієї ізраїльської армії. Такий матеріал може знадобитися для виготовлення шоломів і бро-нежілетов, а також обшивки військового транспорту. В даний час ис-сліди аналогічні зразки на основі дисульфиду титану, які, як очікується, можуть бути ще більш міцними, ніж на основі вольфраму, при масі, меншою в чотири рази.

- У армійської науково-дослідної лабораторії США (US Army Research Laboratory) на основі самосгущаючоїся рідини (shear thickening fluid, STF) створили нову натільну броню для солдатів. STF має досить складний склад, проте сам принцип роботи досить простий. У рідині, яку розробники називають «поліетіленглі-коли», розташована суспензія нанорозмірних частинок, наприклад, кремнію, ко-торие утворюють з поліетіленгліколем суспензію, що володіє рядом унікальних фізичних властивостей, зокрема, здатністю згущуватися при механічному впливі. Коли матеріал занурюють у STF, кремнієві наночастинки поглинаються волокнами тканини. У звичайному режимі тканина зберігає гнучкість, але коли матеріал піддається ударної навантаженні (попадання кулі), частки нанокремнія автоматично створюють додатковий опір.

- Високоміцний матеріал, що отримав назву «рідка броня», для захисних цілей розроблено російськими вченими.

Створення «рідкої» броні полягає в обробці звичайної балістичної тканини гелієвої композицією на основі фтору з наночастіцями корунду. Оброблена тканину зовні не відрізняється від аналога, але при ударному впливі на неї кулі чи осколка знаходиться всередині гель миттєво твердне, перешкоджаючи руйнуванню тканини і знижуючи по-ража вплив.

В даний час в Росії і за кордоном ведуться дослідження з метою забезпечення ефективності «рідкої» броні для захисту військово-службовців від сучасного стрілецької зброї і осколків вибухових пристроїв.

- Досить інтенсивно розвивається різними військовими відомствами напрямок забезпечення невидимості (оптичної маски-

ровки) різних військових об'єктів, у тому числі від радарних і пошуку-вих пристроїв.

Наприклад, вже зараз у ряді армій, насамперед США, застосовуються спеціальні покриття типу «Антилуч» для військових літаків, ко-кораблів і бронетехніки, здатні повністю нейтралізувати імпульси бойових лазерів.

- Перші розробки в області наноскопічних датчиків вже успішно застосовуються у військових цілях. Нові покоління сенсорних мас-вов і аналітичного програмного забезпечення створять нові можливості для впровадження в чужі бази даних і перехоплення потрібної інформації. Наприклад, розроблені в США мікроскопічні датчики Smart Dust («розумна пил»), схожі на пушинки міліметрових розмірів, показали високу ефективність. Їх новизна полягає в тому, що сигнали великої кількості різнорідних елементарних датчиків приймаються і аналізуються централізовано, надаючи необхідну інформацію.

Сенсори типу «розумний пил» отримують в результаті інтегрованої технології, що включає електрохімічні процеси, механічну обробку, хімічну модифікацію кремнієвої пластинки, на якій

формується масив самоорганізованих наносенсорів, програмуємих на виявлення присутності тисяч хімічних речовин одночасно.

Довжини хвиль світла, відбитого від поверхонь пилинок після реакції на хімічний або біологічний агент, або їх колір служать свого роду штрих-кодом.

Особливо актуально створення різного роду подібних детекторів, спрямованих на боротьбу з міжнародним тероризмом; їх можна використовувати для охорони аеропортів, багатоповерхових будівель, правительст-ських установ.

- Перспективним також є напрямок, пов'язаний з розробкою електронних систем навігації та дистанційного керування військовою технікою, в тому числі безпілотними літаками; практика при-трансформаційних змін подібних систем вже існує

Провідні зарубіжні країни, і насамперед США, проводять активну військово-технічну політику, спрямовану на підтримку військово-технічної переваги над усіма потенційними противниками. На сучасному етапі особливу небезпеку становить військово-прикладне використання фундаментальних науково-технічних відкриттів і поява створених на основі інноваційних технологій якісно нових систем озброєння, які можуть вирішальним чином вплинути на результат збройної боротьби без збільшення кількісної складової НД

В даний час в промислово розвинених країнах нанотехнології перебувають у стані швидкого розвитку і переходу від етапу прикладних НДДКР до етапу широкомасштабного практичного впровадження, який розпочнеться, як заявляють зарубіжні експерти, після 2020 року. За оцінками аналітичної компанії "Люкс рісёрч", зростання обсягу світового ринку нанотехнологічної продукції в період з 2010 по 2013 рік становив 18% щорічно і до 2016-го сягне майже 1600000000000 доларів. При цьому велика частина інвестицій в нанотехнології здійснюється в інтересах військових відомств.

Так, на сучасному етапі провідні країни НАТО широко використовують досягнення і розробки в цій галузі для вирішення завдань, пов'язаних із забезпеченням безпеки і підвищення обороноздатності держави, а також зі збереженням боєздатності частин і підрозділів національних збройних сил і здоров'я військовослужбовців.



У зв'язку з цим нанотехнології як актуальний розвиток інноваційних технологій займають одне з провідних місць в тематиці оборонних досліджень. На основі

отриманих знань і з застосуванням новітніх технологій створюються якісно нові системи озброєння, які можуть вирішальним чином вплинути на результат збройної боротьби без збільшення кількісної складової НД

На сучасному етапі зарубіжні військові експерти, насамперед американські, вважають, що одними з найбільш перспективних напрямків розвитку нанотехнології у військовій області є розробка і створення:

- Методів і апаратури нанесення антирадарна, надміцних і антиударний покриттів, а також матеріалів для маскування озброєння і військової техніки (ОВТ) в оптичному, інфрачервоному і міліметровому діапазонах;
- Наноплівок (фотоприймальні матеріали) та нанокompозитів з подальшим їх застосуванням в прототипах систем ОВТ (енергетичні системи, надлегкі елементи екіпірування військовослужбовців, БЛА, мікросупутники);
- Автономних бойових робототехнічно-ських систем;
- Наноімплантів та інших нано-пристроїв для оновлення організму людини;
- Нанолітографії, наноелектроніки;
- Нанодетекторів для визначення рівня забруднень, викликаних застосуванням хімічної, бактеріологічної і ядерної зброї.

Розвиток та впровадження нанотехнологій торкнеться практично всі види ОВТ - від стрілецької зброї до космічних апаратів. Нанотехнології знайдуть своє застосування в першу чергу у вже наявних зразках зброї, що істотно збільшить їх функціональні характеристики. Крім того, такі технології дозволять створювати нові напівпровідники і оптику, унікальні конструкційні матеріали, а також обчислювальну техніку.

Зокрема, досягнення в галузі молекулярної нанотехнології, квантових мережевих автоматів, хімічно синтезованих мікросхем і їх промислове впровадження дозволять збільшити продуктивність комп'ютерів до теоретично можливої межі в 10^{20} флопс (в мільярд разів більше сучасних) завдяки створенню мікропроцесорів з активними елементами, розміром значно меншим $0,1$ мкм, розробці компактних запам'ятовуючих пристроїв ємністю 1 Тбіт і більше, а також збільшити пропускну здатність систем зв'язку в сотні разів.

Впровадження надмініатюрних нано-електронних пристроїв у вже наявні системи зброї дозволить реалізувати повністю або частково автономні види ОВТ.

На сучасному етапі досить високих практичних результатів вдалося досягти в області технологій мікро-електромашинних систем (МЕМС). Дані технології дозволяють поєднувати в одному мініатюрному пристрої засоби збору, обробки і передачі даних, а також виконавчі механізми і електронну систему управління.

Нанотехнологические дослідження з розвитку МЕМС ведуться з метою створення таких засобів: мікросенсорів і датчиків, мікрофонів, мікроакселерометрів, кутомірів, мікрогіроскопічних вимірювальних пристроїв і т. П .; оптичних, електричних і радіочастотних сигналів в мікромашину структурах, не мають будь-яких рухомих частин; нано-розмірних виконавчих пристроїв і приводів, пристроїв перетворення електричних, електромагнітних та інших сигналів в фізичні, хімічні або біологічні ефекти; мікромашину вузлів і систем, які суміщають в єдиній конструкції пристрою всіх перерахованих типів.

Так, в рамках програми створення інтегрованих, мініатюрних, високопродуктивних і автономних інерційних навігаційних систем працівниками Мічиганського університету (м Анн-Арбор) на базі МЕМС був розроблений однокристальний інерційних вимірювальний блок. До його складу входять три гіроскопа, три акселерометра і атомний годинник, які розташовані на одному мікрочіпі розміром 10 мм³ і товщиною 5 * 10⁻⁵ м кожен.

У мікроелектроніці перехід до нанотехнологій передбачає подальшу мініатюризацію окремих компонентів електронних схем, особливо після вже розпочатого впровадження пристроїв з використанням нанотрубок та окремих біомолекул. Загальноприйнята раніше припущення, що практичне застосування наноелементів в таких схемах буде стримуватися і обмежуватися наявністю квантових ефектів, в даний час докорінно переглянута.

Зокрема, вважається можливим створення швидкодіючих обчислювальних та інших пристроїв, принцип дії яких заснований на використанні спінових станів електронів і атомів. У таких розробках впровадження нанотехнологій означатиме не просто подальше зменшення розмірів транзисторів, але і розробку принципово нових електронних елементів типу механічних резонаторів фільтрів в гігагерцевому діапазоні частот.

Разом з тим в області створення нових матеріалів і аерозолеутворюючого складів для маскуванню на місцевості озброєння і військової техніки ведуться НДР, пов'язані зі зміною оптичних властивостей матеріалів, в першу чергу кольору. Дослідним шляхом встановлено, що колірна забарвлення виконаного на основі нанотрубок матеріалу змінюється залежно від їх діаметру.

За твердженнями американських розробників, метою досліджень є створення нанотехнологічних тканин для обмундирування, здатних змінювати камуфляжну сітку залежно від рівня освітленості, фонові поверхні місцевості та інших зовнішніх умов (змінюють свій колір залежно від навколишнього середовища і маскують військовослужбовця у видимому діапазоні оптичного спектру).

В цілому НДР в області нанотехнологій в провідних зарубіжних країнах зачіпають широкий спектр питань, пов'язаних з розвитком перспективних ОВТ. З багатьох областей їх військово-прикладного використання найбільш істотних і близьких за часом результатів можна очікувати за напрямками, пов'язаними з мініатюризацією засобів збройної боротьби та їх компонентів, розробкою матеріалів і пристроїв з високими експлуатаційними властивостями, створенням принципово нових засобів РХБ-захисту, проведенням досліджень в галузі військової медицини, що стосуються синтезу фізіологічно активних речовин, і відпрацюванням технологій їх адресної доставки до людських органам, а також з отриманням аерозолів для маскування особового складу, військової техніки та стаціонарних об'єктів.

Закордонний військовий огляд. 2 015, №7, С.44-46

НАТО про вплив нанотехнологій на нацбезпеку



Останнім часом в середовищі експертів в області безпеки ряду країн НАТО активно обговорюються питання, пов'язані з потенційним негативним впливом на стан національної безпеки країни з боку бурхливо розвиваються сьогодні нанотехнологій.

Висловлюються пропозиції про початок обговорень з формування міжнародної системи договорів у галузі контролю над розвитком нанотехнологій та їх застосуванням в галузі національної безпеки.

Як відзначають експерти, цілий ряд країн і приватних компаній в останні роки активно вкладають капітал в дослідження в області нанотехнологій, що веде до інтенсифікації процесів освоєння результатів науково-технічної діяльності в галузі нанотехнологій. Так, згідно з оцінкою експертів Lux Research, американської консалтингової компанії в галузі нанотехнологій, загальні витрати на дослідження в області нанотехнологій у світі перевищили в 2004 році 8600000000 доларів США. Тільки в США фінансування по лінії державного бюджету збільшилася в шість разів з 1997 до 2004 і склало в 2005 році майже 1000000000 доларів в рамках Національної нанотехнологічної ініціативи (NNI), роблячи дослідження в цій області одними з найбільш фінансованих в американській науковій програмі, перевищуючи навіть кошти,

що виділялися на програму Геном людини. Крім США, Японія також інвестує приблизно 10000000000 доларів в дослідження в цій області. Країни, що розвиваються, типу Індії, Китаю, Південної Африки та Бразилії також приєдналися до гонки в області нанотехнологій. За рівнем робіт і державному контролю над проведеними дослідженнями Росія не увійшла до числа найбільш активно розвиваючих нанотехнології країн.

На думку експертів Британського королівського наукового товариства, вже в найближчі роки досягнення в області нанотехнологій торкнуться більшість сфер життєдіяльності людини, а через 10-15 років досягнення в області нанотехнологій внесуть кардинальні зміни в область медицини, енергетичної політики і оборони. За деякими оцінками вибухове зростання в області нанотехнологій прогнозується в найближчі десятиліття. Це буде пов'язано з масштабним припливом фінансових коштів з приватного сектора.

Враховуючи реальні та потенційні можливості вибухового розвитку нанотехнологій, їх глибокого впливу на всі найважливіші сфери життєдіяльності суспільства, включаючи і область національної безпеки, експерти НАТО пропонують звернути особливу увагу на наслідки поширення подібних технологій.

Серед потенційних негативних наслідків розвитку нанотехнологій, що не відносяться до галузі національної безпеки, експерти виділяють наступні.

Потенційна небезпека компонентів нанотехнологічних виробництв для довкілля, вплив яких на навколишнє середовище і людину не відомо і до кінця не вивчено. Вважають, що такі компоненти стануть принципово новими забруднювачами, до боротьби з якими промисловість виявиться не готова. Крім того, принципово нові хімічні та фізичні властивості таких компонентів, дозволили б їм безперешкодно проникати через існуючі системи очищення, включаючи і біологічні, що призведе до вибухового зростання числа алергічних реакцій.

Важливими є проблеми, пов'язані з мініатюризацією нанотехнологічних продуктів і встаючої в цьому зв'язку проблемою приватності приватного життя: поява мікромашин-шпигунів дасть необмежені можливості по збору конфіденційної інформації.

Крім того, різна ступінь доступності нанотехнологічних додатків в медицині та інших соціально-значущих областях призведе до появи нового кордону розділу людства за рівнем використання нанотехнологій, що в цілому посилить і без того значний розрив між багатими і бідними людьми.

Викладені вище і ряд інших проблем вже сьогодні призвели до формування низки громадських організацій, стурбованих повсюдним впровадженням

нанотехнологій і закликають до організації міжнародного процесу зі встановлення контролю за розвитком і використанням нанотехнологій.

В даний час США залишаються лідером у галузі використання нанотехнологій у військовій сфері: на думку експертів інтерес до цієї області у американських військових активно розвивається з 80-х років минулого століття. В останні роки до 30% фінансування за програмою Національна нанотехнологічна ініціатива припадає на проекти Міністерства оборони США. У 2005 році витрати Міністерства оборони на дослідження в області нанотехнологій склали близько 280 000 000 доларів.

Міністерство оборони Великобританії також бере участь в роботах по дослідженню нанотехнологій, інвестуючи порядку 1500000 фунтів на рік в подібні проекти. Істотною відмінністю досліджень в області нанотехнологій у Великобританії від подібних досліджень в США полягає в тому, що в Сполученому королівстві ця область досліджень вважається корпоративною і держава не прагне збільшувати свої інвестиції. Зазначені інвестиції становлять усього близько 0,35 загального військового бюджету країни і в десятки разів менше коштів, виділених на дослідження нанотехнологій по лінії Міністерства промисловості і торгівлі Великобританії.

Швеція інвестує близько 11 мільйонів євро в п'ятирічну програму досліджень в області нанотехнологій і їх застосування до вирішення завдань національної безпеки.

Європейський Союз схвалив бюджет в 65 мільйонів євро на дослідження в області військових застосувань нанотехнологій в 2004-2006 роках.

Разом з тим ряд відомих експертів підкреслює, що реальні результати від впровадження нанотехнологій в область національної безпеки слід очікувати не раніше ніж через 5-20 років. Сьогодні подібні дослідження знаходяться на активних фазах ісследовтельських проектів, які найближчим часом будуть переведені в стадію конструкторських розробок.

Так, в 2002 році в Массачусетському технологічному інституті (США) був створений Інститут військових нанотехнологій (Institute for Soldier Nanotechnology) з п'ятирічним фінансовим планом в 50000000 доларів від армії США. Основна увага досліджень зосереджується на питаннях підвищення живучості солдата на полі бою.

Також припускають, що нанотехнології спричинять зміни не тільки в області традиційних озброєнь, але і прискорять створення ядерної зброї наступного покоління, що володіє підвищеною надійністю та ефективністю при менших розмірах.

Експерти відзначають, що потенційно нанотехнології здатні суттєво вплинути на всі аспекти розвитку перспективних зразків озброєння і військової техніки, що спричинить і суттєві зміни у військовій науці.

Особливу увагу експерти приділяють можливостям використання нанотехнологій при створенні перспективних засобів хімічного і бактеріологічної війни, так як продукти нанотехнологій дозволять створити принципово нові засоби доставки активних агентів. Такі кошти будуть набагато більш керованими, виборчими і ефективними.

На думку експертів НАТО, існуюче сьогодні у військово-політичних колах ставлення до проблеми нанотехнологій, їх впливу на військову стратегію і систему міжнародних договорів у сфері військової безпеки, багато в чому не відповідає потенційній загрозі, що виходить від нанотехнологій.

Разом з тим, ще в 1995 році ряд високопоставлених американських генералів заявляв, що нанотехнології мають набагато більший потенціал до зміни балансу сил, ніж навіть існуючу ядерну зброю. Лідерство в галузі нанотехнологій дозволить набагато більш ефективно використовувати принципи і методи сучасної мережецентричної війни.

При цьому експерти відзначають, що США в найближчі роки залишаться в авангарді досліджень в області нанотехнологій, але цілий ряд країн буде буквально попитом переслідувати їх, відстаючи від лідера всього на один-три роки.

Враховуючи можливі зрушення в області військової стратегії, експерти відзначають, що в майбутньому збережеться пріоритет превентивних дій по нейтралізації ймовірних противників з метою не допустити використання ними асиметричних переваг нанотехнологій. У зв'язку з цим деякі експерти навіть заявляють про те, що з розвитком нанотехнологій концепція стримування втратить своє значення.

У таких умовах експерти НАТО пропонують вже сьогодні почати міжнародні консультації щодо формування правового поля в галузі контролю за розвитком нанотехнологій та їх застосуванням в області оборони і безпеки. Вважають, що така система міжнародного контролю за своїми принципами відрізниться від існуючих систем контролю за нерозповсюдженням зброї масового знищення, вона якщо сама будуватися з використанням нанотехнологій для створення мережі контрольно-вимірювальних приладів, що відстежують розвиток нанотехнологічної індустрії

Військові нанотехнології.

Мабуть, самим першим фактом застосування нанотехнології у військових цілях слід вважати факт, відкритий вченими Дрезденського технічного університету при дослідженні зразка дамаської сталі (відомої своєю високою міцністю), з

якої в XVI столітті була виготовлена шабля, що зберігається в Історичному музеї м Берна. Після травлення поверхні зразка металу в соляній кислоті дослідники виявили ниткоподібні об'єкти нанометрових поперечних розмірів (рис.12).

Мал. 12. наноструктур дамаської сталі і конструкційного матеріалу ArNano

При детальному вивченні поверхні з використанням скануючого тунельного мікроскопа виявилось, що це багаточарові вуглецеві нанотрубки, до того ж заповнені всередині цементитом - карбідом заліза Fe_3C , що володіє дуже високою твердістю.

Оскільки нанотрубки володіють рекордною міцністю на розтяг (модуль пружності приблизно дорівнює 1012 ГПа), не доводиться дивуватися тому, що входять до складу дамаської сталі вуглецеві нанотрубки забезпечують матеріалу шаблі настільки високі міцнісні властивості.

Створення різного роду захисних засобів - один з напрямків військових досліджень в області нанотехнологій. Так, ізраїльська компанія ArNano Materials недавно зазнала один з найбільш стійких до удару матеріалів, відомих людству (див. Рис.12). Зразок матеріалу ArNano, розроблений на основі дисульфиду вольфраму, піддавався ударам, які вироблялися сталевим снарядом, випущеним зі швидкістю до 1,5 км / с. Досліджуваний матеріал витримав удар з впливами до 250 т / cm^2 , а також статичне навантаження 350 т / cm^2 , що приблизно відповідає навантаженню, розвиваємою чотирма локомотивами на область розміром з людський ніготь.

Такий матеріал може знадобитися для виготовлення шоломів і бронежилетів, а також обшивки військового транспорту. На 11-й Міжнародній виставці засобів забезпечення безпеки держави "Інтерполітех-2007" Науково-дослідний інститут сталі (Москва) та Інститут прикладних нанотехнологій (Зеленоград) продемонстрували перші дослідні вітчизняні зразки "рідкої" броні, яка в перспективі може застосовуватися для бронежилетів та інших засобів індивідуального захисту. Її створення полягає в обробці звичайної балістичної тканини гелевою композицією на основі фтору з наночастинками оксиду корунду. Оброблена тканину зовні не відрізняється від аналога, але при ударному впливі на неї кулі чи осколка знаходиться всередині гелево миттєво твердне (див. Рис.13), перешкоджаючи руйнуванню тканини і знижуючи вражаючий вплив. Російськими фахівцями досліджувалася ефективність захисних властивостей дослідного зразка тканини з "рідкої" броні і стандартного зразка, виготовленого з 18 шарів балістичної тканини. Випробування проводилися методом метання в них кульок масою 1,04 г і діаметром 6,3 мм (аналог кулі) зі швидкістю 526 м / с. У результаті випробувань

було встановлено, що "рідка" броня забезпечує найкращі захисні властивості, витримуючи навантаження від кульок, що летять зі швидкістю до 560 м / с.

Мал. 13. Механізм утворення гідрокластерів в полімерній наносистемі: 1) рівноважний стан; 2) невисока деформація; 3) затвердіння при ударному впливі. Іншим винаходом, який може бути в перспективі використано для військових цілей, є розробка так званого плаща-невидимки. Як бачимо, деякі фантастичні сюжети російських народних казок про шапках невидимках і килимах-літаках починають збуватися.

Основне завдання, що стоїть перед розробниками даного маскуючого пристрою, полягає в тому, щоб зробити об'єкт невидимим за рахунок виконання двох необхідних вимог: світ не повинен відбиватися від об'єкта і повинен повністю обходити об'єкт. При цьому необхідно, щоб спостерігач бачив тільки задній фон, а не сам предмет, замаскований пристроєм-невидимкою.

Вчені й інженери з центру нанотехнології Бирка при університеті Пердью, спираючись на теоретичні розрахунки, виконані в 2006 році британськими фізиками, створили віртуальну модель, що складається з безлічі наноголки, що стирчать назовні з центральної спиці, яка нагадує круглу масажну щітку. За рахунок відхилення кінчиками голок видимого світла об'єкти позаду щітки стають видні, але сам предмет, оточений циліндричним масивом наноголки, - невидимий.

Бойові нанотехнології

Розробка нанотехнологій у всьому світі набуває все більш воєнізований характер

Останнім часом тема нанотехнологій стає все більш популярною в зарубіжних і вітчизняних ЗМІ. Стверджується, що саме технології, орієнтовані на атомну збірку молекул, в найближчому майбутньому приведуть до кардинально змінити способів ведення збройної боротьби. Однак поява дійсно прикладних нанорозробок у військовій сфері можливе не раніше, ніж через 25-45 років. В даний час нанонаправлені характеризуються виключно теоретичними відкриттями і безмежністю фантазій учених, військових і політиків.

Ідею створення нових матеріалів і об'єктів за рахунок компоновки окремих молекул і атомів зазвичай зводять до знаменитої лекції відомого фізика Річарда Фейнмана "Там внизу - багато місця", прочитаної ще в 1959 році. Тоді вона була сприйнята як фантастичне оповідання. А пропозиція Фейнмана преміювати однією тисячею доларів (великий на ті часи сумою) того, хто зможе розмістити моторчик в кубіку з довжиною граней 0,4 міліметра або зменшити текст в 25000 разів, назвали "жартом генія".

Зараз, після більше 45 років, вчені називають Фейнмана батьком нанотехнологій, хоча це слово вперше вжив в 1974 році японець Норі Танігучі, який розумів під цим терміном будь субмікронні технології.

Сучасний вигляд наноідеї почали набувати в 80-і роки ХХ століття в результаті робіт Еріка Дрекслера, які також спочатку сприймали як наукову фантастику. Сам термін "нанотехнологія" став популярний саме після виходу в світ знаменитої книги Дрекслера "Машини творіння". Американський вчений став використовувати термін молекулярна нанотехнологія (МНТ), або молекулярне виробництво, для встановлення відмінностей з підходами Норі Танігучі.

У 1984 році в швейцарських лабораторіях компанії ІВМ були винайдені суперпотужні мікроскопи, або так звані "наноскопи", які дозволяли не тільки спостерігати атоми, але і спеціальними "нанопинцет" змінювати їх побудови в молекулах.

Японський фізик Суміо Ідзіма, послідовник Норі Танігучі, в 1991 році створив нанотрубки - перший у світі наноматеріал. Їх діаметр становив 20, а довжина - близько 100 нанометрів. Наноізделія склалися з 103-106 атомів. Зараз Японія є світовим лідером зі створення наноматеріалів.

Довідка

Нанотехнологія - це технологія об'єктів розмірами 10^{-7} - 10^{-9} метра (атоми, молекули). Вона включає атомну збірку молекул, вивчення їх якостей, нові методи запису і зчитування інформації, локальну стимуляцію хімічних реакцій на молекулярному рівні та інше.

З початку 90-х років ХХ століття нанотехнологія стала розвиватися як нова і перспективна галузь. За прогнозами Національного фонду науки США, до 2015 року річний оборот ринку нанотехнологій досягне одного трильйона доларів. Сьогодні щорічна державне фінансування досліджень і розробок у цій галузі складає в США 800 мільйонів доларів, в ЄС - 750 мільйонів доларів, в Японії - до 500 000 000 доларів, в Китаї - більше 100 000 000 доларів.

Більша частина інвестицій в нанотехнології здійснюється в інтересах військових відомств. Приміром, Пентагон щороку отримує від 425 до 450 мільйонів доларів на реалізацію нанопрограмм.

США

У середині 1990-х років Пентагон включив нанотехнології в список шести стратегічних областей фундаментальних досліджень, що зумовило стабільне фінансування даної наукової області на довгостроковий період.

У 2000 році президент Білл Клінтон оголосив про початок реалізації "Національної нанотехнологічної ініціативи", і під програму стали інтенсивно виділятися чималі кошти. У період з 2005 по 2008 роки на дослідження в цій області США виділили близько 3,7 мільярда доларів (включаючи і цивільні проекти).

У 2004 році був складений оновлений стратегічний план "Національної нанотехнологічної ініціативи", розрахований на період до 2015 року.

Він передбачає фінансування наступних напрямків: фундаментальні нанометричну явища і процеси; наноматеріали; нанометричну пристрої та системи; дослідження контрольно-вимірювальних приладів, метрологія та нанотехнологічні стандарти; виробництво наноіздєлій; створення спеціалізованих лабораторій для проведення досліджень і придбання контрольно-вимірювальної апаратури.



Солдат майбутнього. Фото з сайту <http://www.rangermade.us/>

Особливу роль у досягненні поставлених цілей відіграє створений на базі Массачусетського технологічного інституту Інститут військово-прикладних нанотехнологій. Інститут займається розробкою екіпіровки та озброєння в рамках семи проектів, кожен з яких присвячений підвищенню можливостей "солдата майбутнього". Серед перших дослідних зразків, створених в рамках одного з проектів, необхідно відзначити бойовий бронежилет завтовшки кілька міліметрів. Така "динамічна броня" міститиме складні Наномолекулярна

з'єднання, завдяки яким нова форма буде одночасно поєднувати в собі бронезилет, а також екзоскелет і універсальне медичне обладнання.

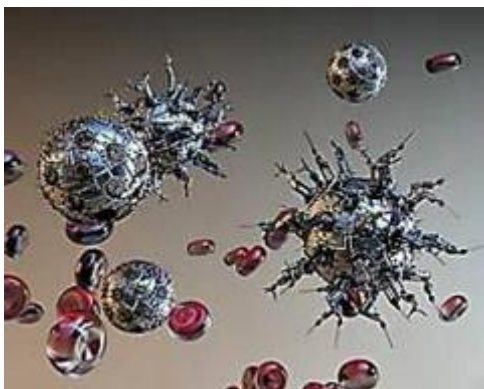
Для підвищення жорсткості костюма до нановолокна додаються наночастинки, які з'єднуються між собою і упрочняють загальну структуру. Крім того, додавання різних наночасток до нановолокна дозволить змінити електропровідність. Таким чином, існує можливість створення окремих проводячих ділянок костюма, забезпечують зв'язок розташованих усередині нього сенсорів з керуючою системою та передачу енергії до наноактюаторам екзоскелета.

Компанія NanoTriton веде розробку нових матеріалів на основі декількох полімерів, які дозволять захистити військовослужбовця від куль і осколків. В даний час ведуться розробки в напрямку створення енергопоглинаючих полімерів на основі рідких кристалів. Ключовими матеріалами для перспективного костюма військовослужбовця будуть нановолокна на основі поліуретану, а також нанополімери.

Ведуться науково-дослідні і дослідно-конструкторських роботи (НДДКР) в області створення нанокерамічних матеріалів. Зокрема, при використанні наноструктур з карбїду кремнію вдалося втричі підвищити жорсткість матеріалів в порівнянні зі звичайними виробами з цього матеріалу. На їх основі випускаються різні покриття, зокрема NanoTuf, яке складається з наночастинок в розчині і в кілька разів збільшує міцність пластику.

Крім того, Пентагон щорічно виділяє компанії Inframat Corp. близько двох мільярдів доларів на рік на дослідження "нанокраскі", яка дозволить змінювати колір на зразок хамелеона, а також запобіжить корозію і зможе "затягувати" дрібні пошкодження на корпусі машини.

Вчені, які займаються створенням нанооружія, стверджують, що завдяки потенціалу наносборки і молекулярного конструювання стане можливим створення невидимих видів озброєння, яке буде в десятки разів могутніші звичайної зброї. Воно нагадуватиме хмару пилу, здатне підірвати будь-який об'єкт, у тому числі і підземний.



"Розумний пил". Фото з сайту <http://www.nanosvit.com/>

На думку ряду зарубіжних військових фахівців, розвідка місцевості за допомогою "розумних молекул" стане можлива вже через 7-10 років. Облік "розумної пилу" складатиметься з пилинок, що представляють собою частина системи спостереження та аналізу. Серед них будуть відеокамери з можливістю передачі інформації, канали зв'язку, вузли обробки розвідданих. Такий розвідцентр, що нагадує невелике димна хмара, повинен самостійно переміщатися і володіти високим ступенем живучості та захищеності.

Незважаючи на широке поширення інформації про здобутки США у галузі нанотехнологій, теоретичні напрацювання, принципи створення нових матеріалів і практичні результати їх досліджень тримаються в найсуворішому секреті. На думку американських військових фахівців, технологічний прорив в області нанотехнологій надасть США небувалі військово-політичні переваги як над передбачуваним супротивником, так і над своїми союзниками.

Ізраїль



Бойовий робот-шершень. Фото з сайту <http://www.elementy.ru/>

Ізраїльські фахівці працюють над кількома військовими проектами, в яких передбачається використання нанотехнологій. Один з самих амбітних - бойовий робот-шершень.

Передбачається, що такий літальний апарат використовуватимуть для виявлення і знищення противника на полі бою, в першу чергу в районах житлової забудови. Шершень планується обладнати відеокамерою, яка дозволить передавати картинку на пункт управління військами, також він зможе нести на собі заряд вибухівки.

Крім бойових нанороботів, ізраїльські вчені розробляють систему мікродатчиків, які можна буде розкидати на території противника, щоб з їх допомогою в режимі реального часу отримувати всіляку інформацію про події на місці.

Також в Ізраїлі йдуть дослідження, спрямовані на створення нових видів індивідуального захисту військовослужбовців. Вчені створюють легкий і суперміцний матеріал для виробництва спеціального одягу для бійців, яка покликана замінити важкі бронежилети. В даний час в місті Кирьят-Гаті побудований завод вартістю більше 3,5 мільярда доларів для розробки і виробництва подібних матеріалів.

Великобританія



Micromechanical Flying Insect. Фото з сайту <http://www.static.howstuffworks.com/>
Найбільш цікавим нанопроєкти у Великобританії є MFI (Micromechanical Flying Insect - механічне літаюче комаха). У рамках програми передбачається створення мікроробота-джмеля. Доктор Джон Баркер, професор Центру досліджень в області наноелектроніки в Глазго, вже створив математичну модель процесу збирання мікропристроїв у зграї і обміну інформацією між ними для спільних дій. Ведуться розробки моделей бойового застосування груп MFI в різних видах бою. Планується, що собівартість таких комах складе близько 10 центів, а виробляти їх будуть так звані "нанофабрик" прямо на полі бою.

Китай

В даний час в Китаї налічується близько 800 компаній, що займаються впровадженням нанотехнологій, і більше 100 науково-дослідних лабораторій. Характер їх роботи традиційно залишається закритим. Однак не виключено, що більшість з них орієнтована на задоволення потреб оборонно-промислового комплексу. Найбільший інтерес у китайських військових викликають мікрочіпи, здатні підвищувати живучість особового складу при застосуванні противником зброї масового ураження.

Росія

Для реалізації різних проектів у галузі нанотехнологій в Росії створена держкорпорація "Роснанотех", розроблена "Стратегія розвитку нанотехнологічної галузі". Згідно з цим документом, на розвиток "наноіндустрії" до 2015 року буде виділено 180 000 000 000 рублів. Освоєння засобів покладено на "Роснанотех", що працює під контролем уряду. При цьому "Роснанотех" виведений з-під дії закону про банкрутство. Таким чином, створені оптимальні умови для реалізації нанопроєктів.

Основними напрямками досліджень російських вчених є створення високоміцних матеріалів (зокрема, "рідка броня"), потужних енергоджерел ("аморфний кремій", над яким працює НВП "Квант"), невидимих і змінюють колір нанооб'єктів, наноматеріалів для уніформи військовослужбовців, нової захисту від зброї масового ураження та інших.

Броня стане міцніше завдяки нанотрубкам

Нова компанія TorTech Nano Fibers почне виробляти в Ізраїлі волокна на основі вуглецевих нанотрубок, які будуть застосовуватися для підвищення захисних властивостей бронезилетів і виготовлення броні бойових машин. Це фактично один з перших прикладів масштабного впровадження новітньої перспективної технології і промислового виробництва наноматеріалу, який міцніше кевлара та інших балістичних тканин, але при цьому такий же гнучкий і легкий

. «Ми вважаємо, що вуглецеві нанотрубки здійснять революцію в оборонній промисловості завдяки появі нових легких, гнучких і неймовірно міцних бронематеріалів, - зазначив генеральний директор Plasan Ден Зів (Dan Ziv). - Ми маємо намір виробляти на основі вуглецевих нанотрубок волокна, які можуть бути вплетені в прочнейшіє матеріали».

- Масштабне виробництво нових надміцних видів броні дуже затребуване в світлі тривалих військових конфліктів, зростаючого списку загроз і підвищення цінності кожного солдата. Вуглецеві нанотрубки - один з перспективних матеріалів, який може якісно поліпшити бронезащиту.

Так, в серпні цього року компанія Lockheed Martin опублікувала дослідження, згідно з яким додавання 1,5 - 5% вуглецевих нанотрубок в матеріал броні може поліпшити захист від куль на 20 - 50%. Додавання в полімерну матрицю вуглецевих нанотрубок і подальше її вплетення в волокна арамідних тканин робить бронезилет куленепробивним. Баллистический «нанотехнологічних» матеріал може містити від 40 до 70% арамідних волокон і від 60 до 30% смоли (полімерна матриця). Концентрація по вазі нанотрубок в полімерній матриці може коливатися від 1,5 до 5%.

- Типовий варіант посиленою броні: 60% - арамідні волокна кевлара, 40% - просочення (наприклад поліуретан), в якій знаходиться смола з 1,5% нанотрубок. Нанотрубки також можуть включати з'єднання кремнію або бору. Співвідношення можуть варіюватися в залежності від бажаних властивостей матеріалу та рівня загрози.

.Бронезилети Стануть міцніше завдяки нанотехнології

Компанія TorTech Nano Fibers почне виробляти в Ізраїлі волокна на основі вуглецевих нанотрубок

- Це фактично один з перших прикладів масштабного впровадження новітньої перспективної технології і промислового виробництва наноматеріалу, який міцніше кевлара та інших балістичних тканин, але при цьому такий же гнучкий і легкий.

Ми вважаємо, що вуглецеві нанотрубки здійснять революцію в оборонній промисловості завдяки появі нових легких, гнучких і неймовірно міцних бронематеріалів. Ми маємо намір виробляти на основі вуглецевих нанотрубок волокна, які можуть бути вплетені в прочнейші матеріали.

Вуглецеві нанотрубки - один з перспективних матеріалів, який може якісно поліпшити бронезащиту. Так, в серпні цього року компанія Lockheed Martin опублікувала дослідження, згідно з яким додавання 1,5 - 5% вуглецевих нанотрубок в матеріал броні може поліпшити захист від куль на 20 - 50%. Додавання в полімерну матрицю вуглецевих нанотрубок і подальше її вплетення в волокна арамідних тканин робить бронезилет куленепробивним.

Ультрадисперсні порошки використовуються у складі ряду радіопоглощаючих покриттів для літаків, створених з застосування технології «Стелс», а також в перспективних видах вибухових речовин і запалювальних сумішей [8].

Вуглецеві нановолокна використовуються в спеціальних боєприпасах,

призначених для виводу з ладу енергосистем супротивника (т.зв. «графітова бомба») [8].

Нанoeлектроніка

Нанoeлектроніка - область електроніки, що займається розробкою фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем з характерними топологічними розмірами елементів менше 100 нанометрів.

Термін «нанoeлектроніка» логічно пов'язаний з терміном «мікроелектроніка» і відображає перехід сучасної напівпровідникової електроніки від елементів з характерним розміром в мікронною і субмікронною області до елементів з розміром в нанометровій області. Цей процес розвитку технології відображає емпіричний закон Мура, який свідчить, що кількість транзисторів на кристалі подвоюється кожні півтора-два роки.

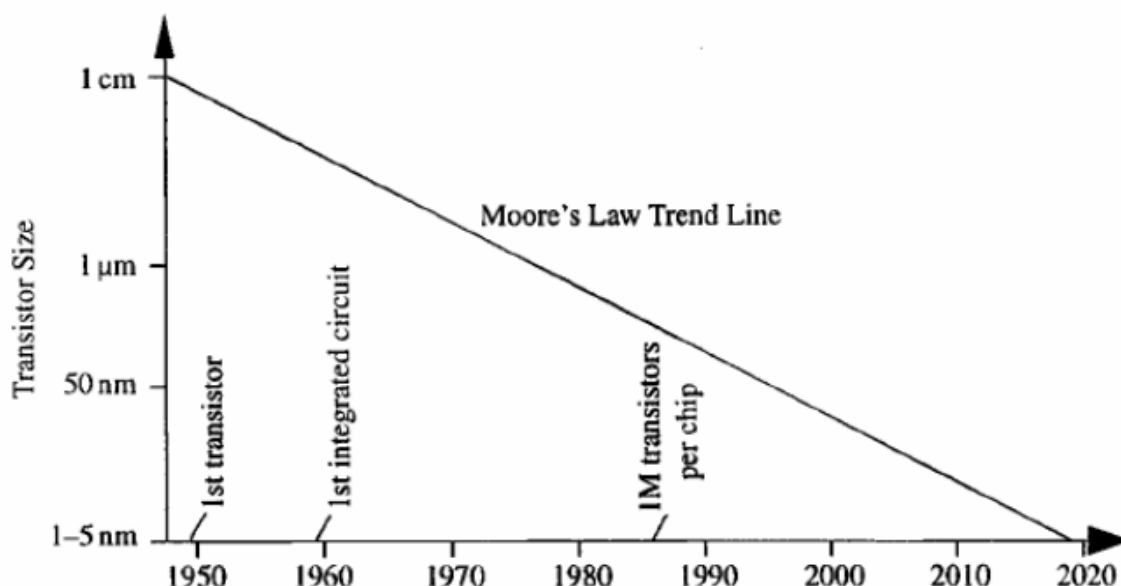


Fig. 1. "Moore's Law" plot of transistor size versus year.

Однак принципово нова особливість нанoeлектроніки пов'язана з тим, що для елементів таких розмірів починають переважати квантові ефекти. З'являється нова номенклатура властивостей, відкриваються нові привабливі перспективи їх використання. Якщо при переході від мікро- до нанoeлектроніці квантові ефекти в чому є паразитними, (наприклад, роботі класичного транзистора при зменшенні розмірів починає заважати тунелювання носіїв заряду), то електроніка, що використовує квантові ефекти, - це вже основа нової, так званої наногетероструктурної.

Мікроелектроніка - яскравий приклад області, де зменшення розмірів елементів виступає основним засобом прогресу технології.

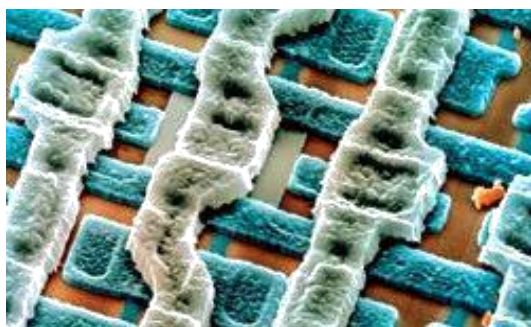
При цьому класичні методи виробництва підходять до свого природного економічному і технологічному бар'єра. Наступним логічним кроком розвитку є нанотехнологія.

Сьогодні вже з повним правом можна говорити про молекулярну електроніку і наноелектроніку як про принципово новому етапі розвитку.

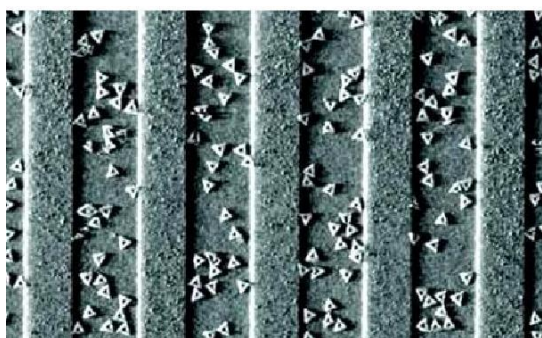
Саме в галузі електроніки зроблені найбільш помітні практичні кроки нанотехнології, рис. 8.6.

Головною метою молекулярної електроніки є створення складних молекулярних систем, що реалізують одночасно кілька різних ефектів і виконують складні завдання. Роль функціональних елементів електронних пристроїв (сполучають елементів - провідів, перемикачів та ізоляторів, складально-монтажних установок, елементів пам'яті) виконують окремі молекули.

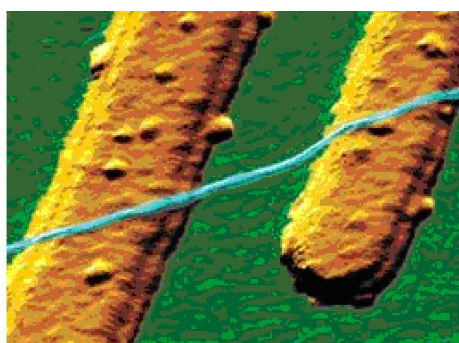
Не випадково основна увага в цій області зосереджена саме на молекулярних системах. По-перше, молекула являє собою ідеальну квантову структуру, що складається з окремих атомів, рух електронів в якій задається квантовомеханічними законами і є природним межею мініатюризації.



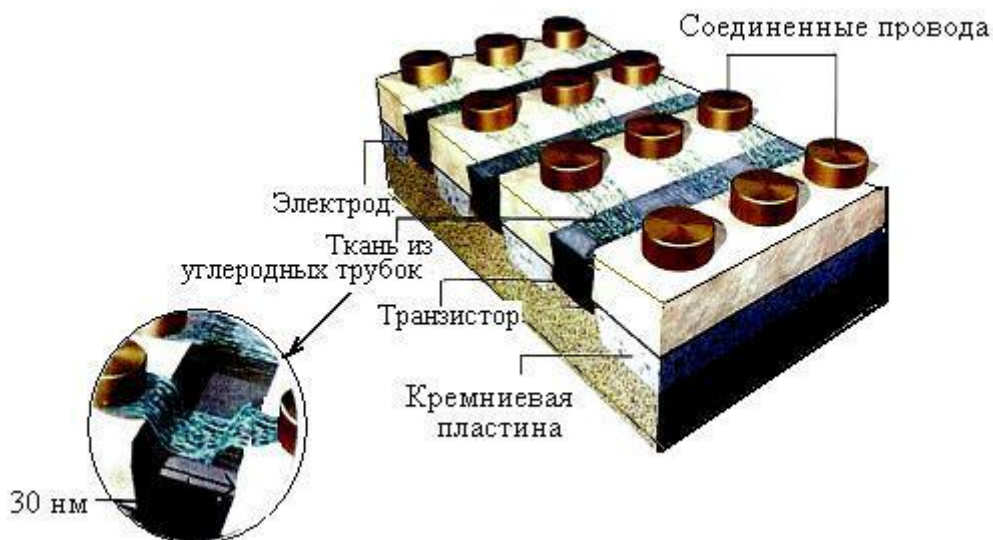
а



б



в



г

Малюнок 8.6 - Приклади застосування нанотехнологій в електроніці:

а - фрагмент мікросхеми на наноструктурах;

б - самосборка молекул ДНК (трикутні структури), використовуваних як «каркаса» для створення мікросхем; в - найтонший у світі провід з вуглецевих нанотрубок товщиною ~ 10 атомів на тлі платинових електродів; г - тригер (комутаційне пристрій), виготовлений з тканини, що складається з безлічі вуглецевих нанотрубок

Іншою не менш важливою особливістю молекулярної технології являється те, що створення подібних структур можливе на принципі самоорганізації і самосборки. Саме з принципом самосборки пов'язують можливість проектування завершених технологічних процесів для створення молекулярних електронних систем і дешевого виробництва їх в промисловому масштабі.

В даний час процеси самосборки (у тому числі з використанням молекул ДНК, див. Рис. 8.6, б) для виробництва елементів мікроелектроніки використовуються активно в виробництві. Зокрема, відома компанія ІВМ впроваджує ці процеси для створення комп'ютерних інтегрованих схем нового покоління, що, як очікується, дозволить істотно поліпшити їх характеристики. Значний ефект в галузі молекулярної електроніки може бути досягнутий у зв'язку з інтеграцією фулереноподібних структур і нанотрубок в електронні пристрої.

Широкий спектр електричних властивостей фулеренів забезпечує можливість отримання електронних схем на їх основі і створення в будувачем «фуллереновой електроніки». Фулерени мають шанс стати найменшою мікросхемою в комп'ютерному процесорі.

Завдяки різноманітним електричним, оптичним і магнітним властивостям, високої механічної міцності та хімічної стабільності, а також зв'язки між

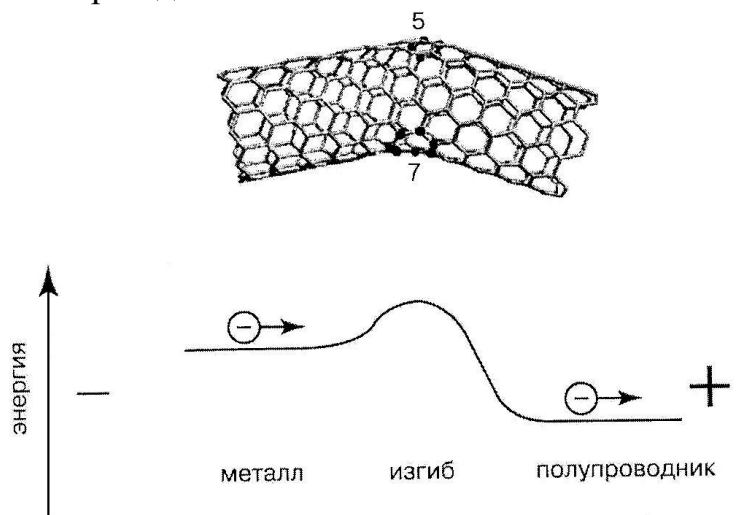
геометричною структурою та електронними характеристиками вуглецеві нанотрубки є унікальним матеріалом для виробництва робочих елементів електронних пристроїв нанометрового (молекулярного) розміру, електронних логічних схем, елементів пам'яті з рекордно малими розмірами.

У найближчі 10 ... 15 років може початися масовий перехід з кремня (основного матеріалу у виробництві напівпровідникових пристроїв), можливості якого в плані подальшої мініатюризації електронних схем практично вичерпані, на вуглецеві нанотрубки, яким отводиться безперечно лідируюче положення серед перспективних «претендентів» .

Технологія «нанотрубних» транзисторів дозволить перейти на терабітний рівень щільності елементів ($\square 10^{11}$ транзисторів на 1 см^2). Використання нанотрубок у вигляді мініатюрних електричних провідників для виготовлення мікросхем забезпечує вирішення проблеми тепловиділення, яка є домінуючою при підвищенні інформаційної потужності «чипів». Це пояснюється тим, що електричний струм протікає по нанотрубкам практично без виділення тепла, щільність струму досягає рекордних значень $\square 10^7 \text{ А / см}^2$, при яких традиційно застосовуються мідні провідники випаровуються.

На основі вуглецевих нанотрубок можливе створення напівпровідникових гетероструктур, тобто структур типу метал-полупровідник, використовуваних для створення одного з основних елементів електронних схем - випрямляючих діода, а також транзисторів, складних електронних приладів, що складаються з декількох елементарних електронних пристроїв на одній трубці і т.д.

Технологія виготовлення подібних структур може бути суттєво спрощена завдяки унікальній властивості вуглецевих трубок через міняти електропровідність при зміні геометрії, зокрема, при вигині (заміні двох вуглецевих шестикутників в структурі нанотрубки п'яти- і семикутники), рис. 8.7. У результаті одна частина зігнутої трубки виявляється металевою, інша - напівпровідниковою, що і являє собою молекулярний гетероперехід метал-напівпровідник.

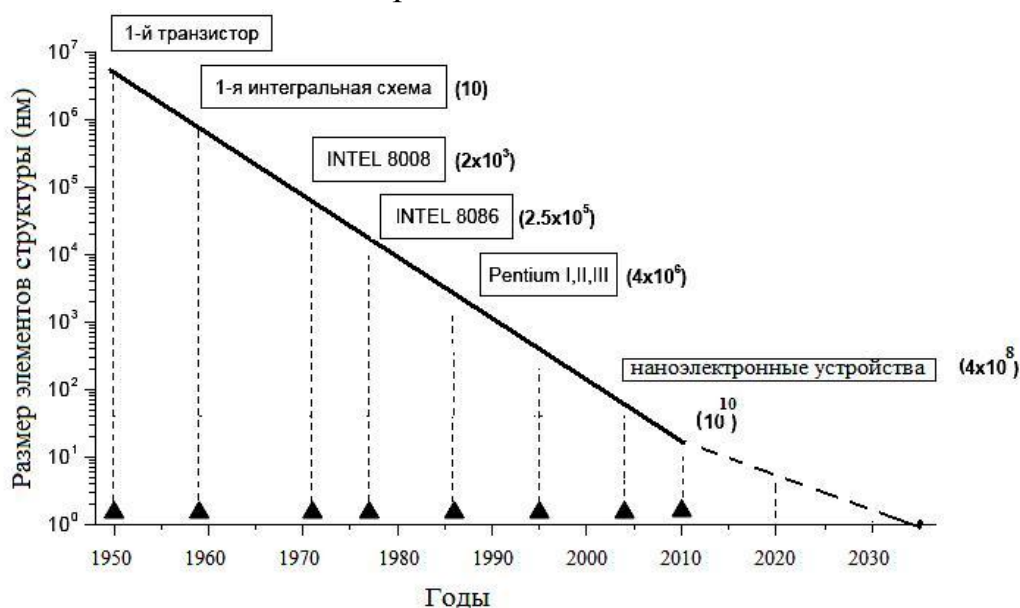


Малюнок 8.7 - Вплив вигину вуглецевої нанотрубки на енергію рухомих електронів (електропровідність)

Перспективним напрямком застосування вуглецевих наноструктур в галузі електроніки є також створення складних електронних мікросхем «наращуванням» за допомогою поєднання генеративної технології тривимірного друку (3D Printing) і нанотехнології. Суть цього процесу полягає в тому, що мікросхеми з необхідною «структурою» створюються за допомогою струменевого принтера, що заправляється містить нанотрубки розчином і «друкувального» проводять шари з нанотрубок.

Існують прогнози з конструювання на основі вуглецевих нанотрубок енергонезалежних запам'ятовуючих пристроїв («nonvolatile memory»), здатних зберігати свої молекулярні характеристики без зовнішнього фізичного контролю, в даному випадку, без подачі напруги. На базі подібних пристроїв планується створення персональних комп'ютерів з «миттєвим запуском». Нові можливості в підвищенні потужності, температурної і радіаційної стійкості, розширенні діапазону частот, поліпшенні ергономічних характеристик електронних приладів відкриває напрям, у якому синтезуються ідеї вакуумної та твердотільної електроніки, - наноелектроніка. Саме в цій області очікуються найбільш революційних досягнення, що наближаються до квантових меж, коли «работає» один електрон, один спин, квант магнітного потоку, енергії і т.д.

Характерною особливістю розвитку мікроелектроніки є закон Мура, рис. 8.8, згідно з яким щільність монтажу елементів електронних пристроїв, визначальна швидкість і потужність обчислювальних систем, повинна подвоюватися кожні два роки.



Малюнок 8.8 - Динаміка зменшення розмірів елементів інтегральних схем (в дужках вказано число транзисторів)

Відповідно до цим прогнозом окремі елементи повинні мати розмір в 2012 р \square 50 нм (в даний момент вже освоєна технологія \square 45 нм і навіть менш), в 2020 р \square 10 нм, а до 2035 р елемент мікросхеми буде з-стояти з декількох атомів, а його розмір виявиться \square 1 нм.

Таким чином, для забезпечення подальшого прогресу обчислювальної техніки на основі мініатюризації елементів мікросхем в відповідній з критеріями закону Мура необхідне залучення нанотехнологій. При цьому визначальний вплив на функціонування пристроїв електроніки надаватимуть квантовомеханічні ефекти.

Значні перспективи розвитку нанoeлектроніки пов'язують з надтонкими шарами кристалічних речовин і багатшаровими напів-провідниковими гетероструктурами, отриманими, наприклад, методом молекулярно-променевої епітаксії, див. П. 3.7, завдяки яким сформувалось новий напрямок твердотільної електроніки і з'явився цілий ряд нових приладових напрямків, у тому числі приладів на квантових ямах і квантових точках.

Розвиток нанотехнології дозволить сконструювати принципово нові елементи інтегральних схем, такі, наприклад, як одноелектронні запам'ятовуючі пристрої на базі квантоворозмірних структур, одно-електронні транзистори, які споживають гранично малі енергії на переключення. Застосування подібних пристроїв дозволить реалізувати бистродійствуючі системи \square ТГц, тобто \square 10^{12} операцій в секунду, щільність запису інформації \square 10^3 Тбіт / см^2 , що на кілька порядків вище досягнутих сьогодні параметрів, а енергоспоживання - на кілька порядків нижче. Найбільш поширений процесор кінця ХХ - початку ХХІ століття Pentium \square Pro має продуктивність \square $3 \square 10^8$ операцій в секунду.

Зменшення до граничних значень елементів електроніки сприяє і мініатюризації електронних пристроїв на їх основі, у тому числі створення надмініатюрних комп'ютерів.

Наступним етапом розвитку нанoeлектроніки та нанотехнологій в цілому є створення квантових комп'ютерів, що дозволяють фантастичними підвищити швидкість, обсяг пам'яті та інші характеристики.

Ідея створення квантових комп'ютерів заснована на застосуванні квантових обчислень з використанням як логічних констант квантових властивостей частинок, зокрема, спіна - власного моменту

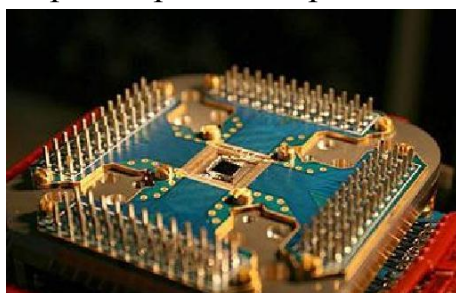
обертання електрона. При цьому електрон є носієм одного біта інформації; локалізація електронів реалізується за допомогою квантових точок; осередком зберігання інформації є квантовий біт, або кубіт (quantum bit - qubit).

Квантові комп'ютери зможуть вирішити завдання моделювання нано-об'єктів, що має не тільки теоретичне, а й практичне значення, оскільки, як відомо,

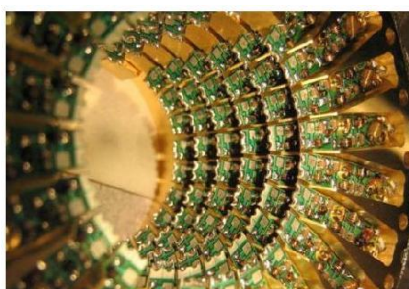
комп'ютерне моделювання дозволяє суттєво скоротити час і витрати на стадії розробки нового виробу, що вельми важливо для нанотехнологічного виробництва.



Перші спроби створити квантовий комп'ютер вже реалізовані, рис. 8.9.



а



б

Малюнок 8.9 - Прообраз квантового комп'ютера:

а - 250 атомів цезію «замкнуті» за допомогою лазера в оптичній решітці;

б - квантовий комп'ютер, представлений компанією D-Wave Systems,

Канада

Термін «наноелектроніка» відносно новий і прийшов на зміну більш звичного для старшого покоління терміну «мікроелектроніка», під яким розуміли передові для 60-х років технології напівпровідникової електроніки з розміром елементів порядку одного мікрона.

Однак наноелектроніка пов'язана з розробкою архітектур і технологій виробництва функціональних пристроїв електроніки з топологічними розмірами елементів на порядки менше, що не перевищують 100 нм, а іноді і 10 нм.

Головною особливістю наноелектроніки є в першу чергу не просте механічне зменшення розмірів, а те, що для елементів таких розмірів починають переважати квантові ефекти, використання яких може стати дуже перспективним. При переході від мікро- до наноелектроніки з'являються квантові елементи часто заважають, наприклад, робота звичайного транзистора утруднюється через появу тунелювання носіїв заряду, проте в новій електроніці квантові ефекти стають основою.

Вже в 70-80 роки в напівпровідникову техніку увійшли такі нанорозмірні структури як гетеропереходи, надрешітки, квантові ями і квантові точки,

синтезовані на основі багатокомпонентних сполук мінливого складу. Для їх створення були розроблені відповідні технологічні процеси, що представляють собою логічний розвиток і вдосконалення напівпровідникової класики: епітаксії, дифузії, імплантації, напилення, окислення і літографії. У виробництво електронних компонентів стали впроваджуватися такі технології, як молекулярно-променева епітаксії, іонно-плазмова обробка, іонно-променева імплантація, фотонний відпал і багато інших.

Однією з важливих віх на шляху розвитку наноелектроніки стало створення скануючий тунельний мікроскоп і атомно-силовий мікроскоп.

Метод скануючої тунельної мікроскопії, винайдений на початку 80-х, заснований на квантовому тунелюванні. Голки-зонди з металевого дроту піддаються попередній обробці (такий, як механічна поліровка, скол або електрохімічне травлення) і подальшої обробці в свержвисоковакуумних камері. Якщо прикласти напругу між голкою і зразком, то через проміжок потече тунельний струм. Приклавши трохи більша, ніж при скануванні, напруга між поверхнею об'єкта і зондом, можна домогтися того, що до зонду притягнуться один або кілька атомів, які можна підняти і перенести на інше місце. Прикладаючи до зонду певну напругу, можна змусити атоми рухатися уздовж поверхні або відокремити декілька атомів від молекули. Саме так була в 1990 році зроблена знаменита напис IBM з 35 атомів ксенону.

Винахід транзистора в 1947 призвело до бурхливого розвитку транзисторних напівпровідникових технологій, які лягли в основу сучасної електроніки. За півстоліття транзистор зменшився приблизно в сто тисяч разів за лінійним розміром і в 10¹⁰ разів - за масою і сьогодні ми спостерігаємо поява нанотранзисторів, тобто транзисторів, розміри яких обчислюються нанометрами.

Вже зараз мікроелектронної промисловістю в дослідному порядку створюються транзистори з розміром робочих елементів 20-30 нм. Вони ще здатні працювати зі звичайними електричними сигналами.

Однак, при такому радикальному зменшенні лінійних розмірів відбувається реальна зміна якості роботи, так як властивості самих електричних сигналів в наносвіті виявляються суттєво іншими, ніж у мікросвіті. Електричний струм тепер не можна представляти у вигляді якоїсь подібності «електричної рідини» або «електронного газу», що протікають через керований вентиль, оскільки в наносвіті на перший план виходить квантованність електричного заряду.

Перші працюючі прототипи нанотранзисторів створені ще 10 років тому. У 2001 р IBM представила перший одноелектронний транзистор на базі нанотрубок. На думку фахівців з IBM Research, в ідеалі нанотрубкою в такому транзисторі буде замінюватися тільки елемент доступу. При цьому витік, стік і

сама архітектура транзистора залишаються без змін. Одна з особливостей нанотранзисторами полягає в покращеній ємнісного зв'язку між нанотрубкою і затвором, яка підсилює донорство як електронів, так і дірок, а також поширення заряду уздовж нанотрубки на великі відстані.

У той час, як одні дослідники бачать майбутнє наноелектроніки за вуглецевими матеріалами, інші працюють з традиційним кремнієм. Вчені Кембриджського університету та Японської науково-технічної корпорації (Токіо) розробили одноелектронний транзистор. Матеріалом для острова транзистора служить окремих кластер аморфного кремнію. Провідний канал транзистора (острів) відділений від стоку виток тунельними бар'єрами з тонких шарів ізолятора, при цьому розміри острова - 10 нм. Важливою особливістю цього транзистора є те, що він функціонує при кімнатній температурі, а, як відомо, швидкодія і розміри комп'ютерних мікросхем обмежені тим, скільки теплоти вони виділяють. Це явище носить назву резистивного нагріву.

Зовсім недавно, в 2011 році, фізики з Техаського університету в Далласі (UT Dallas) зібрали польовий транзистор з нанопроводов. Діаметр нанопроводов, виготовлених методом літографії, становить всього 3-5 нм. У пристрої немає легованих напівпровідникових переходів і тим не менш його робота показує високу рухливість дірок, хорошу щільність струму, низький струм виток і цілий ряд інших привабливих властивостей.

Ще однією областю, в якій старі методи поступаються місцем нанотехнологій, є створення накопичувачів інформації.

Можливості сучасних накопичувачів інформації наближаються до своєї межі і в цьому зв'язку надзвичайно актуальною є проблема створення накопичувачів, що працюють на нових принципах. Ідеї з області нанотехнологій звертаються до різних фізичних принципам.

Одним з підходів є створення схем одноелектронної пам'яті, де два-три електрона зберігають один біт інформації (у сучасній мікроелектронної пам'яті для зберігання одного біта інформації задіяно близько 10.000 електронів).

Ефект зберігання інформації в комірці пам'яті створюється за рахунок декількох тунельних переходів, які певним чином комутував з конденсатором зберігання інформації. Активними елементами виступають органічні молекули, розташовані в перекрестиях подвійний ортогональної сітки перехрещуються друкованих провідників.

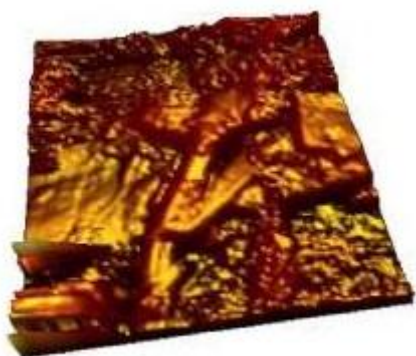
Інша ідея нанопам'яті підказана принципом зчитування звичайного патефона, в якому голка зчитує аналогову інформацію. У цифровому варіанті одиниці і нулю відповідають ямки, видавлені в полімерному носії. Ширина кожної ямки - близько 40 нм, а глибина - не більше 25 нм. Запис здійснюється за допомогою щупа високо допированного кремнієвого кантільовери шляхом локального

розігріву - щуп видавлює ямки в полімері. Зчитування здійснюється за допомогою того ж щупа. Нагрівання змінює електричний опір, що фіксується і перетворюється в цифровий сигнал. Таким чином, в один квадратний сантиметр можна вмістити близько 500 гігабіт інформації.

Зовсім недавно вчені з Тайваню і університету Каліфорнії повідомили про розробку розробила пам'яті на базі наноточек, які розташовуються на шарі ізолятора і покриті металевим шаром, що грає роль затвора. Запис і зчитування ведуться за допомогою свехкоротких спалахів зеленого лазера, який вибірково активує певні ділянки металевого шару, створюючи затвор над певною наноточкою. Швидкість запису і стирання інформації у такого запам'ятовуючого елемента в 50-100 разів вище, ніж у сучасних пристроїв.

Ми бачимо, що перехід до наноелектроніці певною мірою базується на досягненнях мікроелектроніки - використання зменшуються до атомарних розмірів транзисторів і діодів і зібраних з них схем. У той же час майбутнє обіцяє нові досягнення на основі нових принципів роботи на рівні окремих атомів - використання квантових ефектів, хвильових властивостей електрона і інших явищ наносвіту.

Нові методи отримання функціональних матеріалів для наноелектроніки, нанобіології і зондової мікроскопії



Вступ

Згідно емпіричному закону Мура - кількість транзисторів на кристалі подвоюється кожні півтора-два роки, що є природним результатом розвитку нанотехнології. Основу наноелектроніки складають ті ж самі елементи, що і в мікроелектроніці - транзистори, але з нанометровим розміром. Завдяки унікальним фізичним властивостям і структурним особливостям вуглецеві нанотрубки в даному випадку є ідеальними претендентами на роль елементів для електронних схем.

Те ж відбувається в біології та медицині. Отримання нових наноматеріалів дозволяє створювати системи фільтрації і опріснення води, а також фільтри для очищення газів і повітря. Завдяки великій щільності нанотрубок на одиницю площі подібні фільтри набагато швидше й ефективніше проводять очищення рідин в порівнянні з поширеними зараз полікарбонатними фільтрами.

Вуглецеві нанотрубки - протяжні циліндричні структури з атомів вуглецю діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і завдовжки до декількох мікрон. Вони володіють особливою міцністю і пружністю. При використанні певних методів отримання нанотрубок вони виходять малодефектних, із заздалегідь заданою структурою і напрямком зростання.

Методи отримання

Був розроблений і запатентований новий спосіб отримання нанотрубок - метод омичного нагрівання графітової паперу [1]. У цьому методі для одержання вуглецевих нанотрубок спочатку на графітову папір наносять силікагель, що містить каталізatori (Ni, Co і Fe). Потім папір поміщають у вакуумну установку і нагрівають до 700 оС.

Також використовувався раніше розроблений метод магнетронного напилення вуглецевих плівок з нанотрубками [2]. Їх напилюють у вакуумній камері, використовуючи метод магнетронного напилення при постійному струмі. При цьому процес напилення проводять при тиску інертного газу в камері $(1-5) \cdot 10^{-2}$ Торр і силі постійного струму живлення мішені 40 - 100 мА. В якості мішені використовується графіт з каталізatori Y, Ni, Co. Дані параметри є оптимальними. Вихід за їх межі знижує коефіцієнт розпилення матеріалу графітової мішені і зменшує продуктивність процесу.

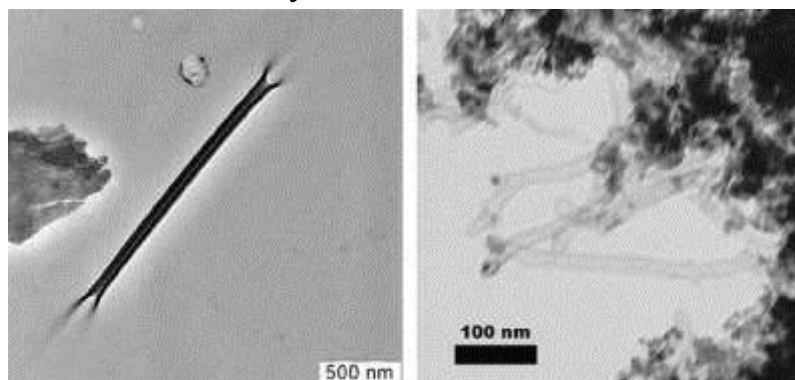
Отримані зразки вивчалися методами скануючої тунельної (СТМ), атомно-силової (АСМ), растрової електронної (РЕМ) і просвічує електронної (ПЕМ) мікроскопії. Y- і V-подібні нанотрубки. Дослідження методом СТМ проводилися на нанотехнологічному комплексі «Умка» [3, 4]. Сканування проводилося при безпосередньому приміщенні зразка в блок сканування без додаткових обробок. Струм сканування $I = 0,5$ нА, а напруга $U = 0,5$ В. Методом токового відпалу графітової паперу з використанням наночастинок заліза в якості каталізатора були отримані Y-образні (рис. 1а) і V-подібні (рис. 1б) нанотрубки .



Мал. 1. ЗБ-СТМ-зображення а) Y-образної нанотрубки (розмір зображення $0,6 * 0,6$ мкм), б) V-подібною нанотрубки (розмір зображення $2 * 2$ мкм).

X-подібні нанотрубки і нанотрубки з нанопочками

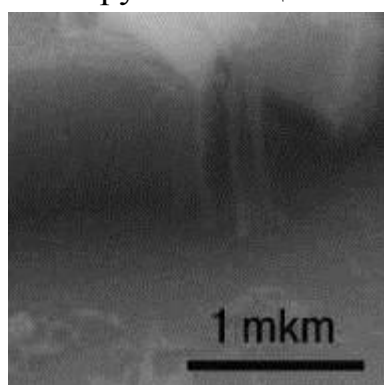
Зразки, отримані методом магнетронного напилення, досліджувалися методами ПЕМ. Дослідження проводилися на мікроскопах LEO 912 AB OMEGA і JEM - 2000 EXII. За результатами дослідження можна зробити висновок, що вуглецева плівка на поверхні золота на слюді містить нанотрубки різної форми. Наприклад, були виявлені X-образні багат шарові нанотрубки довжиною $\sim 1,7$ мкм (рис. 2а). А також вуглецеві нанотрубки покриті фулеренами або половинками фулеренів, так званими «нанопочками» (рис. 2б). Нанопочки можуть бути порожнистими або заповнені матеріалом. В отриманих зразках деякі нанопочки були заповнені частинками каталізатора - γ .



Мал. 2. ПЕМ-зображення а) X-образної багат шарової нанотрубки, б) нанотрубок з «нанопочками»

Вертикально-орієнтовані нанотрубки і зонди з нанотрубками

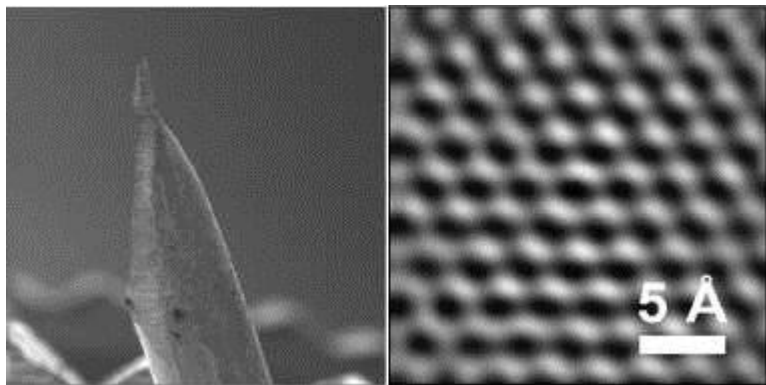
Найбільш цікаві результати дослідження на растровому мікроскопі були отримані на зразках пористого кремнію піддавалися магнетронного напилення. Дослідження проводилися на мікроскопі FEI Quanta 200 3D. Поверхня зразків виявилася покрита рівним шаром вертикально орієнтованих до підкладки нанотрубок товщиною $\sim 1,6$ мкм (рис. 3). Діаметр нанотрубок 50-60 нм.



Мал. 3. РЕМ-зображення нанотрубок вертикально орієнтованих до підкладки з пористого

Так же метод магнетронного напилення використовувався для отримання вуглецевої нанотрубки на кінчику зонда для використання в зондовій мікроскопії для прецизійного сканування (рис. 4а). Як заготовок зондів використовувалася платино-іридієва дріт. Сканування на зондовому мікроскопі показало, що зонди з нанотрубками дозволяють отримувати зображення з

атомарним дозволом (рис. 4б) навіть при скануванні в повітряному середовищі. Крім того, подібні зонди відрізняються міцністю, малодфектних і зносостійкість.



Мал. 4. а) РЕМ-зображення зонда з вуглецевої нанотрубки, б) зображення високо-орієнтованого піролітичного графіту, отримане на зондовому мікроскопі з використанням зонда з нанотрубкою

Застосування

Основним потенціалом використання нанотрубок в наноелектроніці є можливість створення субмікронних елементів для електронних схем - нанотранзисторів, нанодіодів, нанокатодів. Втім, робота цих елементів відмінна від роботи аналогічних елементів у мікроелектроніці. У міру наближення розмірів твердотільних структур до нанометровій області все більше проявляються квантові властивості електрона. У його поведінці переважаючими стають хвильові закономірності, характерні для квантових частинок. З одного боку, це призводить до порушення працездатності класичних транзисторів, що використовують закономірності поведінки електрона як класичної частинки, а з іншого - відкриває перспективи створення нових унікальних перемикаючих, запам'ятовуючих і підсилюючих елементів для інформаційних систем.

Вуглецеві нанотрубки з «нанопочками» володіють більшою площею поверхні і великою кількістю точок - джерел емісії електронів. Тому на їх основі можуть бути створені нові типи екранів. Зерно зображення при цьому виходить у край малим, що забезпечує неперевершену чіткість зображення. Поява нанопочки на поверхні вуглецевої нанотрубки змінює електронні властивості трубки в даній області, що може бути використано в різних додатках, таких як квантові точки і пристрої пам'яті терабітних діапазону на їх основі.

Прозорі провідні поверхні з нанотрубок так само знадобляться для створення антен, хвилеводів і уповільнюють структур. Уповільнення хвиль поверхнею застосовується в електроніці для досягнення взаємодії з електронним потоком.

Іншими продуктами наноелектроніки з нанотрубок можуть стати паливні елементи і енергоустановки на їх основі. В даний час в паливних елементах використовуються електрокаталізатори (метали платинової групи) на

вуглецевих носіях, але нанотрубки є найбільш ефективним видом носіїв каталізаторів для даних завдань.

Для створення фільтрів на основі нанотрубок найбільш придатні нанотрубки вертикально орієнтовані до підкладки. Завдяки великій щільності нанопор на одиницю площі подібний фільтр набагато швидше проводить очищення рідин. Це дозволяє створювати на основі наномембран системи фільтрації і опріснення води, а також фільтри для очищення газів і повітря. У порівнянні з полікарбонатними фільтрами, нанотрубки характеризуються і меншим межею пропускаються частинок.

Зонди з нанотрубками застосовуються як для прецезійного сканування, так і для нанолітографії. Крім того, особливоострие зонди знайдуть своє застосування в починаючій розвиватися новій області зондової мікроскопії - спектрометрії для тунельно-спектроскопічних вимірювань.

Висновок

Описані методи отримання вуглецевих нанотрубок забезпечують швидке і малозатратне отримання практично будь-яких видів нанотрубок з наперед заданими властивостями. Отримувані нанотрубки найбільш придатні для використання в наноелектроніці, нанобіології, зондової мікроскопії та інших нових галузях науки і техніки.

Історія наноелектроніки

Наноелектроніка - область електроніки, що займається розробкою фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем з характерними топологічними розмірами елементів менше 100 нанометрів.

Стабілітрон- напівпровідниковий діод, призначений для підтримки напруги джерела живлення на заданому рівні.

Квантова яма - це потенційна яма, яка обмежує рухливість частинок з трьох до двох вимірів, тим самим змушуючи їх рухатися в плоскому шарі.

Скануючий тунельний мікроскоп - варіант скануючого зондового мікроскопа, призначений для вимірювання рельєфу провідних поверхонь з високим просторовим дозволом.

Графен- двовимірна аллотропная модифікація вуглецю, утворена шаром атомів вуглецю товщиною в один атом, що знаходяться в sp^2 -гібридації та сполучених за допомогою σ - і π -зв'язків в гексагональну двовимірну кристалічну решітку. [1]

Вступ

Нанoeлектроніка - область електроніки, що займається розробкою фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем з характерними топологічними розмірами елементів менше 100 нанометрів.

Термін «нанoeлектроніка» логічно пов'язаний з терміном «мікроелектроніка» і відображає перехід сучасної напівпровідникової електроніки від елементів з характерним розміром в мікронною і субмікронной області до елементів з розміром в нанометровій області. Цей процес розвитку технології відображає емпіричний закон Мура, який свідчить, що кількість транзисторів на кристалі подвоюється кожні півтора-два роки.

Однак принципово нова особливість нанoeлектроніки пов'язана з тим, що для елементів таких розмірів починають переважають квантові ефекти. З'являється нова номенклатура властивостей, відкриваються нові привабливі перспективи їх використання. Якщо при переході від мікро- до нанoeлектроніці квантові ефекти в чому є паразитними, (наприклад, роботі класичного транзистора при зменшенні розмірів починає заважати туннелювання носіїв заряду), то електроніка, що використовує квантові ефекти, - це вже основа нової, так званої наногетероструктурної електроніки. [2]

Перша згадка про податок

Перша згадка методів, які згодом будуть названі нанотехнологією, пов'язують з відомим виступом Річарда Фейнмана «У тому світі повно місця» (англ. «There's Plenty of Room at the Bottom»), зробленим ним в 1959 році в Каліфорнійському технологічному інституті на щорічній зустрічі Американського фізичного товариства.

Річард Фейнман (рисунок1) припустив, що можливо механічно переміщати поодинокі атоми, за допомогою маніпулятора відповідного розміру, принаймні, такий відомим на сьогоднішній день фізичним законам.

Зародження нанoeлектроніки

Нанoeлектроніка починала своє зародження при появі напівпровідникових елементів. Вже тоді вчені створювали стабілітрони з шириною об'ємної області рп-переходу в кілька десятків нанометрів. Хоча самі стабілітрони не можна вважати нанометровими, все ж факт залишається фактом. У 70-ті -80-ті роки минулого сторіччя напівпровідникова електроніка стала оперувати такими поняттями як гетеропереходи, надрешітки, квантові дроти і точки, квантові ями. Вже тоді можна з упевненістю вважати, що нанoeлектроніка, як підрозділ

електроніки стала поступово формуватися. У виробництві радіокомпонентів і електронних схем стали упроваджуватися такі абсолютно нові технології, як молекулярно-променева, іонно-плазмова, іонно-променеве напилення фотонний відпал і багато інших.

По суті, мікроелектроніка шляхом виходу технологій на новий більш досконалий рівень плавно перейшла в наноелектроніку. Результатом впровадження перших нанотехнологій стала поява новітніх на той час Фотоприлад, світлодіодів, лазерів і мікросхем.

У 80-ті - 90-ті роки минулого сторіччя були зроблені абсолютно нові прилади, що дали новий поштовх розвитку наноелектроніки і перехід її в окрему галузь науки і техніки. Був винайдений скануючий тунельний мікроскоп (СТМ) (Рисунок2) і атомно-силовий мікроскоп (АСМ). Вони дали можливість ученим маніпулювати нанометровими кластерами в напівпровідниковому матеріалі аж до дослідження окремих молекул і атомів. У 1991 році були створені нанотрубки на основі структурної форми вуглецю. У 1998 році на базі нанотрубок вченим вдалося отримати транзисторний ефект. У цей час зародилася ідея створювати електронні компоненти не з цілих частин напівпровідникових та інших матеріалів, а з окремих атомів і молекул. Спочатку вона здавалася майже утопічною, але подальша історія розвитку наноелектроніки показала її цілком можна втілити реальність. Крім того, орказалось, що нанотрубки мають ряд унікальних властивостей, один з яких надпровідність. У наслідок ці нанотрубки були використані при створенні абсолютно нових транзисторів і конденсаторів.



Рисунок 2. Тунельний мікроскоп

Рис. 2 Тунельний мікроскоп

Подальший розвиток наноелектроніки відбувалося настільки стрімко, що не можна виділити конкретні дати. Винаходи з'являлися, та й з'являються зараз з дивовижною швидкістю. Єдиним стримуючим фактором, на сьогоднішній день

є недостатньо досконалі технології. Можна сказати, що людська думка набагато випереджає розвиток технологій. Такі відкриття як тривимірний транзистор, асиметричний суперконденсатор, високошвидкісний транзистор на основі графену.

Перспективи

У найближчі 10-20 років, швидше за все, зміниться матеріальна частина наноелектроніки огляду на те, що технологічний процес досягне фізичних меж виробництва. Можливо, це будуть:

Оптичні комп'ютери - в яких замість електричних сигналів обробці піддаються потоки світла (фотони, а не електрони).

Квантові комп'ютери, робота яких цілком базується на квантових ефектах. В даний час ведуться роботи над створенням робочих версій квантових процесорів.

Молекулярні комп'ютери - обчислювальні системи, які використовують обчислювальні можливості молекул (переважно, органічних). Молекулярними комп'ютерами використовується ідея обчислювальних можливостей розташування атомів в просторі.

Нанотехнології для сільського господарства

Основними напрямками використання нанотехнологій і наноматеріалів в сільському господарстві є біотехнологія, насамперед це відноситься до генної інженерії, виробництва та переробки продукції агропромислового комплексу, очищенні води, а також проблемам якості продукції та захисту навколишнього середовища. Це, звичайно, радує, однак з іншого боку, за словами дослідників з США, ці технології можуть негативно позначитися на стані ґрунтових мікроорганізмів

Перспективи використання наноматеріалів в АПК

Важливою особливістю металевих наноматеріалів, що грає ключову роль при їх використанні в АПК, є низька токсичність цих наноматеріалів, виявлена російськими вченими (табл.). Так, виявилось що токсичність наночасток металів у багато разів менше токсичності іонів металів: мідь - в 7 разів, цинк - в 30 разів, а залізо - в 40 разів. Це перевірено на численних експериментах з дотриманням всіх норм.

В даний час існують десятки способів одержання металевих наноматеріалів, які умовно можна розділити на дві групи: хімічні способи та фізичні способи.

Металеві наноматеріали, отримані за допомогою хімічних способів, практично завжди несуть в собі не найкращу «спадковість» вихідних хімічних сполук, що робить проблемним їх використання в галузях з жорсткими вимогами до чистоти застосовуваних матеріалів, в тому числі і в агропромисловому комплексі. Найбільш прийнятними для таких галузей є металеві наноматеріали, отримані за допомогою нанотехнологій, заснованих на використанні фізичних явищ.

Фізичними способами одержання металевих наноматеріалів володіє лише незначна частина компаній-виробників наноматеріалів, розташованих, в основному, в США, Великобританії, Німеччині, Росії, Україні. При цьому як Росія, так і Україна займають провідне місце в цьому напрямку. Більше того, Україна, завдяки відкриттю нового фізичного явища і розробці на його основі цілої групи нанотехнологій (ерозійно-вибухових нанотехнологій отримання наноматеріалів), має шанс увійти до світової групи провідних виробників наноматеріалів в цілому. Зокрема, за допомогою ерозійно-вибухових нанотехнологій отримані такі нові наноматеріали:

- неіонні колоїдні розчини наночастинок металів;
- аніоноподобні висококоордінаційні аквахелати нанометалів;
- гідратовані наночастки біогенних металів;
- електрично заряджені колоїдні наночастки металів;
- електрично нейтральні і електрично заряджені металеві наночастинки в аморфному стані;
- структуровані агломерати наночасток;
- наногальваніческіе елементи;
- енергонасичені металеві наноматеріали.

До теперішнього часу стосовно до великої групи наноматеріалів на основі металів Ag, Cu, Co, Mn, Mg, Zn, Mo, Fe отримані технічні умови (ТУ У 24.6-35291116-001: 2007) і налагоджено їх виробництво вітчизняним виробником - компанією «Наноматеріали і нанотехнології».

Особливий інтерес серед нових наноматеріалів, синтезованих за допомогою ерозійно-вибухових технологій, представляють для АПК висококоордінаційні аніоноподобні аквахелати нанометалів, які є найбільш перспективними для застосування в біосистемах чинності нетоксичности,

хорошою біосумісністю з живою кліткою, а також своїх антиоксидантних властивостей.

Основні напрямки використання нанотехнологій в АПК

На сьогоднішній день наноматеріали та нанотехнології знаходять застосування практично у всіх галузях сільського господарства: рослинництві, тваринництві, птахівництві, рибництві, ветеринарії, переробної промисловості, виробництві сільгосптехніки і т. Д.

Так, в рослинництві застосування нанопрепаратів, як мікродобрив, забезпечує підвищення стійкості до несприятливих погодних умов і збільшення врожайності (в середньому в 1,5-2 рази) майже всіх продовольчих (картопля, зернові, овочеві, плодово-ягідні) і технічних (бавовна, льон) культур. Ефект тут досягається завдяки більш активному проникненню мікроелементів у рослину за рахунок нанорозміру частинок і їх нейтрального (в електрохімічному сенсі) статусу.

Очікується також позитивний вплив наномагніт на прискорення (вірніше сказати, на збільшення продуктивності) фотосинтезу у рослин.

Нанотехнології застосовуються при післязбиральній обробці соняшнику, тютюну і картоплі, зберіганні яблук в регульованих середовищах, озонуванні повітря.

У тваринництві та птахівництві при виготовленні кормів нанотехнології забезпечують підвищення продуктивності, опірності стресам і інфекціям (падій зменшується в 2 рази).

На основі наноматеріалів створено велика кількість препаратів, що дозволяють скоротити тертя і знос деталей, що продовжує термін служби тракторів та іншої сільгосптехніки.

Нанотехнології і наноматеріали (зокрема, наносрібла і наномедь) знаходять широке застосування для дезінфекції сільхозпомешень та інструментів, при упаковці і зберіганні харчових продуктів.

У молочній промисловості нанотехнології використовуються для створення продуктів функціонального призначення. Розвивається напрямок насичення харчової сировини біоактивними компонентами (вітаміни у вигляді наночастинок).

Незамінну роль можуть зіграти наноматеріали при використанні їх як різних каталізаторів, наприклад, каталізаторів горіння для різних видів палива, в тому

числі і біопалива, або каталізаторів для гідрування рослинного масла в олійно-жирової промисловості.

На думку вчених, застосування нанотехнологій в сільському господарстві (при вирощуванні зерна, овочів, рослин і тварин) і на харчових виробництвах (при переробці та упаковці) приведе до народження абсолютно нового класу харчових продуктів - «нанопродуктів», які з часом витіснять з ринку генномодифіковані продукти. Приміром, подібна думка висловлюється експертами міжнародної дослідницької організації ETC Group.

Відповідно до загальноприйнятої наукової термінології, продукт може називатися «нанопродуктом», якщо при його вирощуванні, виробництві, переробці або упаковці використовувалися наночастинки, нанотехнологічні розробки та інструменти. Розробники нанопродуктів обіцяють більш досконалий процес виробництва та упаковки продуктів харчування, їх покращений смак і нові поживні властивості, очікується також виробництво «функціональних» продуктів (продукт буде містити лікарські або додаткові живильні речовини). Очікується також збільшення продуктивності та зменшення цін на харчові продукти. Вже через пару десятків років використання нанопродуктів буде повсюдним, говорить в доповіді, підготовленій для Королівського наукового товариства Великобританії (Royal Society).

Дослідженнями в області нанопродуктів займаються вчені не тільки розвинених країн, а й вчені країн, що розвиваються. Зокрема, наукові лабораторії Мексики та Індії об'єднаними зусиллями намагаються створити нетоксичний наногербіцид.

Розмах досліджень в області нанопродуктів вражає так само, як і кількість інвестицій в них. За останні кілька років найбільші виробники продуктів харчування, такі як Kraft, Nestle, Heinz, Altria, Unilever, інвестували значні суми в розробки нанотехнологій.

За останніми оцінками, вартість ринку нанопродуктів вже становить \$ 410 млн., А до 2012 р очікується зростання до \$ 5,8 млрд.!

Цілком очевидно, що сьогодні в Україні є всі передумови для активного внедерення і просування нанотехнологій як у всій сфері економічної діяльності, так і в сільському господарстві, зокрема. Зрозуміло також, що приватна ініціатива і великі інвестиції провідних компаній можуть реально прискорити цей процес.

Ми розробляємо екологічно безпечні нанопрепарати для:

- позакореневого підживлення, регуляції росту і захисту рослин;
- передпосівної обробки та захисту насіння;
- регуляції росту тварини і птиці;
- поліпшення якості кормів.

Нанопрепарат відіграють роль мікродобрів, що підвищують накопичення біологічно-активних речовин у рослин, забезпечуючи підвищення їхньої стійкості до несприятливих погодних умов.

Препарати на основі наночастинок срібла Використовують як засіб захисту рослин від різних патогенних мікробів, вірусів та грибків. Крім того, срібло є ультрамікроелементом, що відповідає за поліпшення комплексного живлення рослин, Підвищення стійкості культур до несприятливого кліматичних умов і стресів, сприяє боротьбі с хвороби та шкідниками.

Залізо у вигляді наночастинок проникає через поверхню листка в клітину рослини, де трансформується в активні ферментні форми, яка відповідає за фотосинтез та інші окислювально-відновлювальні процеси.

Розроблені нами біоцидні препарати, в яких присутні наночастинки металів, протидіють патогенній мікрофлорі без порушення генома спадковості, цілеспрямовано регулюються процеси метаболізму поживних речовини і підвищують продуктивність тварин за рахунок підвищення засвоюваності кормів. Метали у вигляді наночастинок, поряд з високими бактерицидними властивостями, мають істотно меншу токсичність у порівнянні з солями металів і не накопичуються в організмі людини і тварин.

Застосування фільтрів з наночастинками металів є дуже привабливий для інгібування процесів бродіння при очищенні соків, молока та іншої рідкої продукції.

Особливо важливо це для землеробства і у зв'язку з тим, що рівень техногенного впливу на біосферу та її найважливішу складову частину - ґрунт - буде постійно зростати. Збільшення антропогенного навантаження знижує стійкість природних екосистем в цілому і вимагає все більших витрат енергії на підтримку агроекосистем.

Виходячи з поставлених державою цілей, необхідні нові підходи до землеробства, що забезпечують максимальне зниження ступеня залежності величини і якості врожаю від зовнішніх факторів. При цьому недоцільно орієнтуватися на подальше збільшення застосування агрохімікатів і технологій,

що входять в конфлікт з природним середовищем. Саме такі тенденції, що суперечать екологічним законам, прискорюють наближення природних катастроф. Стає абсолютно ясно, що починається новий етап розвитку аграрної науки і сільськогосподарського виробництва. На цьому етапі необхідні нові підходи до землеробства, що забезпечують максимальне зниження ступеня залежності величини і якості врожаю від все більших дотацій енергії і несприятливих факторів навколишнього середовища.

Наукова новизна агронанотехнологій полягає в тому, що аналізовані процеси і здійснювані дії відбуваються в нанометровому діапазоні просторових розмірів. «Сировиною» є окремі атоми, молекули, молекулярні системи, а не звичні в традиційній технології мікронні або макроскопічні обсяги матеріалу, що містять, принаймні, мільярди атомів і молекул. На відміну від традиційних технологій, для агронанотехнологій характерний «індивідуальний» підхід, при якому зовнішнє управління досягає окремих атомів і молекул, що дозволяє створювати з них як «бездефектні» матеріали з принципово новими фізико-хімічними та біологічними властивостями, так і нові класи біосистем з характерними нанометровими розмірами.

Основними напрямками використання нанотехнологій і наноматеріалів в сільському господарстві і харчовій промисловості є виробництво і переробка продукції АПК, сільськогосподарське машинобудування, технічний сервіс та екологія. Найбільш перспективними нанотехнологіями в сільському господарстві є біотехнологія та генна інженерія. Основними споживачами агронанотехнологій є, в першу чергу, російські сільгоспвиробники.

Для впровадження досягнень біофізичних обґрунтованих агронанотехнологій необхідна зацікавленість заводів і підприємств, що випускають сільськогосподарську техніку. Випуск такої малоенергозатратної і високорентабельної техніки нового покоління повинен зацікавити і господарства усіх форм власності. Застосовуючи на своїх полях таку сільгосптехніку, принцип роботи якої заснований на сучасних досягненнях нанонауки, можливо одержувати високі врожаї екологічно чистої продукції.

Кінцева мета впровадження нанотехнологій у сільськогосподарське виробництво - створення дружньої середовища проживання людини і турбота про його здоров'я протягом всього життя.

Основні напрямки використання нанотехнологій в АПК.

На сьогоднішній день наноматеріали та нанотехнології знаходять застосування практично у всіх галузях сільського господарства: рослинництві, тваринництві,

птахівництві, рибництві, ветеринарії, переробної промисловості, виробництві сільгосптехніки і т. д.

Так, в рослинництві застосування нанопрепаратів, як мікродобрих, забезпечує підвищення стійкості до несприятливих погодних умов і збільшення врожайності (в середньому в 1,5-2 рази) майже всіх продовольчих (картопля, зернові, овочеві, плодово-ягідні) і технічних (бавовна, льон) культур. Ефект тут досягається завдяки більш активному проникненню мікроелементів у рослину за рахунок нанорозміру частинок і їх нейтрального (в електрохімічному сенсі) статусу.

Очікується також позитивний вплив наномагніт на прискорення (вірніше сказати, на збільшення продуктивності) фотосинтезу у рослин.

У світлі останніх відкриттів нанотехнологій вивчена біологічна роль кремнію в живих організмах і біологічна активність його різних (органічних і неорганічних) з'єднань. Зокрема, сілатрани, що є клітинним освітою і містять кремній, надають фізіологічну дію на живі організми на всіх етапах еволюційного розвитку від мікроорганізмів до людини. Застосування кремнеорганічною біостимуляторів в рослинництві дозволяє підвищити холодостійкість, витривалість до спеки і посухи, допомагає благополучно вийти з стресових погодних ситуацій (поворотні заморозки, різкі перепади температури і т. д.), Підсилює захисні функції рослин до хвороб і шкідників. Препарати знімають пригнічуючий, седативну дію хімічних реагентів по захисту рослин при комплексних обробках.

Нанотехнології застосовуються при післязбиральній обробці соняшнику, тютюну і картоплі, зберіганні яблук в регульованих середовищах, озонуванні повітря.

У тваринництві та птахівництві нанотехнології доцільно використовувати в технологічних процесах, де вони дають допоміжне перевагу. При формуванні мікроклімату в приміщеннях, де утримуються тварини і птахи, їх використання дозволяє замінити енергоємну припливно-витяжну систему вентиляції електрохімічної очищенням повітря із забезпеченням нормативних параметрів мікроклімату: температура, вологість, газовий склад, мікробіообсемененість, запиленість, швидкість руху повітря, усунення запахів із збереженням тепловиділень тварин.

Вчені застосовують на практиці екологічно чисту нанотехнологію електроконсервування силосної маси зелених кормів електроактивованим консервантом. Робиться це замість дорогих органічних кислот, котрі

потребують дотримання суворих заходів техніки безпеки. Така нова нанотехнологія підвищує збереження кормів до 95%. Наночастки заліза та інших мікроелементів включають до складу преміксів для підвищення життєстійкості тварин та їх продуктивності.

У тваринництві та птахівництві при приготуванні кормів нанотехнології забезпечують підвищення продуктивності в 1,5-3 рази, опірність стресам, і падіж зменшується в 2 рази. Нанопристрої, які можуть імплантуватися в рослини і в тварин, дозволяють автоматизувати багато процесів і передавати в реальному часі необхідні дані.

У молочній промисловості нанотехнології використовуються для створення продуктів функціонального призначення. Розвивається напрямок насичення харчової сировини біоактивними компонентами (вітаміни у вигляді наночастинок). Нанотехнології і наноматеріали (зокрема, наносрібла, наномедь та інші) знаходять широке застосування у фільтрах та інших деталях обладнання молочної промисловості для інгібування процесів бродіння і скисання молока, дезінфекції сільськогосподарських приміщень та інструментів, при упаковці і зберіганні молочно-кислих харчових продуктів.

У механізації на основі наноматеріалів створено велика кількість препаратів, що дозволяють скоротити тертя і знос деталей, що продовжує термін служби тракторів та іншої сільгосптехніки.

Незамінну роль можуть зіграти наноматеріали при використанні їх як різних катализаторів, наприклад, катализаторів горіння для різних видів палива, в тому числі, і біопалива, або катализаторів для гідрування рослинного масла в масложирової промисловості.

Нанотехнології впроваджуються також і в переробці агропродукції. Так, нова наноелектротехнологія комбінованої сушіння зерна заснована на тому, що в нагрітому зерні створюється надлишковий тиск вологи при температурі нижче температури кипіння води. Внаслідок цього прискорюється фільтраційний перенос вологи з зернівки на поверхню в капельножидком стані. З поверхні волога випаровується гарячим повітрям. Витрата енергії на сушку зерна в порівнянні з традиційною конвективною скорочується в 1,3 рази і більше, знижуються мікропошкодження насіння до 6%, їх посівні якості поліпшуються на 5%. Для низькотемпературної досушки та знезараження зерна додатково використовують озон, що зменшує кількість бактерій в 24 рази і знижує в 1,5 рази енерговитрати.

Сьогодні активно застосовуються в агропромисловому секторі ДНК-технології, які дозволяють виявити гени, асоційовані з господарсько-цінними ознаками, стійкості до стресів, інфекційних хвороб, а також гени носії рецесивних мутацій - генетичних аномалій. В цілому вся молекулярна біологія може бути названа Нанобіотехнології. Мова йде про створення пристроїв з використанням біологічних макромолекул з метою вивчення або управління біологічними системами.

Нанобіотехнологія об'єднує досягнення нанотехнології та молекулярної біології. У ній широко використовується здатність біомолекул до самосборки в наноструктури. Так, наприклад, ліпіди здатні спонтанно об'єднуватися і формувати рідкі кристали. ДНК використовується не тільки для створення наноструктур, але і в якості важливого компонента наномеханізм. На думку ряду вчених, нанобіотехнології істотно спрощують і прискорюють рішення традиційних проблем генетики та селекції сільськогосподарських рослин.

Суперсучасне напрямок нанобіотехнології (нанотехнології в біології) в рослинництві - це створення культурних рослин, особливо стійких до комах шкідників і бур'янів. Дослідженнями в цій області займаються вчені не тільки розвинених, але і країн, що розвиваються. Наприклад, наукові лабораторії Мексики та Індії об'єднаними зусиллями намагаються створити нетоксичний наногербіцид.

розробляються технології в сільськогосподарському виробництві дозволяють:

- Підвищити безпеку виробництва і якість продукції;
- Скоротити витрати при вирощуванні рослин;
- Поліпшити якість посівного матеріалу;
- Знизити захворюваність і підвищити стійкість до шкідників;
- Збільшити врожайність рослин;
- Отримати екологічно чисту (безпечну) продукцію.

На думку вчених, застосування нанотехнологій в сільському господарстві (при вирощуванні зерна, овочів, рослин і тварин) і на харчових виробництвах (при переробці та упаковці) приведе до народження абсолютно нового класу харчових продуктів - «нанопродуктів», які з часом витіснять з ринку генномодифіковані продукти.

Відповідно до загальноприйнятої наукової термінології, продукт може називатися «нанопродуктом», якщо при його вирощуванні, виробництві,

переробці або упаковці використовувалися наночастинки, нанотехнологічні розробки та інструменти. Розробники нанопродуктів обіцяють більш досконалий процес виробництва та упаковки продуктів харчування, їх покращений смак і нові поживні властивості, очікується також виробництво «функціональних» продуктів (продукт буде містити лікарські або додаткові живильні речовини). З нанопродукт пов'язують збільшення продуктивності та зменшення цін на харчові продукти. Вже через пару десятків років використання нанопродуктів буде повсюдним.

Розмах досліджень в області нанопродуктів вражає так само, як і кількість інвестицій в них. За останні кілька років найбільші виробники продуктів харчування, такі як Kraft, Nestle, Heinz, Altria, Unilever, інвестували значні суми в розробки агронанотехнологій. За останніми оцінками, вартість ринку нанопродуктів вже становить \$ 410 млн., А до 2015 року очікується зростання до \$ 5,8 млрд.!

Ризики та можливості подальшого застосування агронанотехнологій.

Донедавна ніхто навіть не припускав, що нанотехнології матимуть настільки широке практичне застосування. Однак при цьому виникають певні побоювання, наскільки мудримі люди опиняться у використанні цих досягнень.

Природно, що з'являється величезна загроза можливої втрати контролю людиною над цими процесами. Якщо в Японії перспектива розвитку нанотехнологій представляється переважно в райдужному світлі, то в інших країнах цей шлях вважається не настільки очевидним з причини певної і досить обгрунтованою тривоги з приводу можливого несприятливого впливу продукції нанотехнологій на людину і на навколишнє середовище. Досить велике число впливових людей і організацій у західному світі закликають до встановлення мораторію на виробництво і на комерційне застосування матеріалів і виробів, виготовлених за допомогою нанотехнологій. До тих пір, поки не буде достовірно визначені всі можливі наслідки їх застосування, і до тих пір, поки не буде створений і схвалений усім світовим співтовариством строге зведення правил для захисту людства від загрози для його існування. Аналогія з погрозами генної інженерії достатньо очевидна.

У зв'язку з цим конгрес США прийняв закон, що зобов'язує американський уряд вивчити всі можливі форми впливу продуктів нанотехнології на суспільство, навколишнє середовище та здоров'я людини. Уряд Великобританії сформувало консультативна рада з етичних проблем, пов'язаних із застосуванням нанотехнології. Головним предметом вивчення ради є можливі зловживання

при спробах створення біологічної зброї. У нас також вчені досить обережно виражаються з цього приводу, вважаючи, що до реального виробництва нанороботів ще далеко. Про державну оцінці потенційної загрози неконтрольованого розвитку нанотехнологій теж поки не відомо.

Перспективи застосування агронанотехнологій.

Створені, промислово випускаються і пропонуються на ринку велике число наноматеріалів: металевих, гідрооксидів, оксидів і композитних матеріалів, які можуть знайти застосування в сільськогосподарській механізації. Але основним напрямком розвитку нанотехнологій в цій області буде заміна традиційних методів виробництва збіркою молекулярними роботами будь-яких механічних об'єктів безпосередньо з атомів і молекул. Причому можливе створення «персональних» синтезаторів і копіюють пристроїв, що дозволяють кожній людині виготовити будь-який предмет за своїм бажанням.

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

Повне усунення шкідливого впливу діяльності людини на навколишнє середовище. По-перше, за рахунок насичення екосфери молекулярними роботами-санітарами, перетворюють відходи діяльності людини у вихідну сировину, а по-друге, за рахунок переведення промисловості і сільського господарства на безвідходні нанотехнологічні методи.

Нанотехнології можуть стати ключем до вирішення проблеми бідності в усьому світі. Серед головних завдань були названі очищення води, зберігання екологічно чистого палива і збільшення родючості ґрунтів.

На думку експертів, дослідження в цих областях, які ведуться зараз, дозволяють сприймати всерйоз заклик ООН «перемогти бідність до 2015 року». Передбачається, що нанотехнології зможуть, нарешті, вирішити проблему бідності і голоду шляхом заміни "природних механізмів» виробництва їжі (рослин і тварин) їх штучними аналогами - комплексами з молекулярних роботів. Вони виконуватимуть ті ж хімічні процеси, що відбуваються в живому організмі або в рослині, і виробляти ті ж продукти, проте більш коротким і ефективним шляхом.

Наприклад, з ланцюжка «ґрунт - вуглекислий газ - фотосинтез - трава - корова - молоко» будуть вилучені всі зайві ланки. У будинках замість холодильників з'являться мініфабрики харчових продуктів, що виготовляють за замовленням будь-який продукт, включаючи делікатеси. Таким чином, подібне «сільське

господарство» буде незалежно від погоди і не вимагатиме важкої фізичної праці і великих витрат на зберігання і доставку харчових продуктів. Нанотехнології дозволять вирішити продовольчу проблему раз і назавжди. За різними оцінками, перші такі комплекси будуть створені в другій половині ХХІ століття.

Література.

1. Аршинов В.И. Философские проблемы развития и применения нанотехнологий / В.И. Аршинов, М.В. Лебедев// Философские науки. – 2008.– №1. – С. 58-79.
2. Ашихмина Т. Я. Изучение нанотехнологий и экологии производства в рамках дополнительного технологического образования школьников / Т. Я. Ашихмина, З. Л. Баскин, В. И. Жаворонков, Е. Н. Шигарева. // Вестник Вятского государственного гуманитарного университета. Педагогика и психология. – 2012. – №3. – С. 99–103.
3. Бабук В.А. Нанотермодинамика как инструмент описания малоразмерных объектов естественного мира / В.А. Бабук, А.Д. Зеликов, Р.М. Салимуллин //Журнал технической физики, 2013, том 83, вып. 2.
4. Балабанов В.И. Нанотехнологии: правда и вымысел / Балабанов Виктор Иванович, Балабанов Иван Викторович. — М. : Эксмо, 2010. — 380 с.
5. Богданов К.Ю. Нанотехнологии: когда размер имеет значение / К.Ю. Богданов // Программа элективного курса для 11 класса, 34 часа. – Режим доступа : <http://nanotechnology1.narod.ru/1>
6. Булакина М.Б. Обзор зарубежного опыта по подготовке кадров в области нанотехнологий: Методическое пособие для преподавателей и аспирантов./ М.Б. Булакина, А. И. Денисюк, А.О. Кривошеев. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – 92 с.
7. Булер П. П. Нанотермодинамика. – СПб.: Янус, 2004, -171 с.
8. Василенко В. Технологические уклады в контексте стремления экономических систем к идеальности [Электронный ресурс] / В. Василенко // Соціально-економічні проблеми і держава. — 2013. — Вип. 1 (8). — С. 65-72. — Режим доступу до журн.: <http://sepd.tntu.edu.ua/images/stories/pdf/2013/13vvoski.pdf>

9. Гапоненко Н.К. Национальные стратегии развития нанонауки / Н.К. Гапоненко // Экономические стратегии. – 2008. – №1. – С.44-53.
10. Гафнер Ю.Я. Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.М. Самсонов // Физика твердого тела, 2013, том 55, вып. 10.
11. Горохов В.Г. Проблема технонауки – связь науки и современных технологий / В.Г. Горохов // Философские науки. – 2008. – №1. – с. 32-57.
12. Грабченко А.И. Введение в нанотехнологии / А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. Товажнянский. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – 272 с.
13. Державна цільова науково-технічна програма «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014).pp.
14. Державний стандарт базової і повної середньої освіти [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/1392-2011-%D0%BF>.
15. Десять в минус девятой. Популярно о нанотехнологиях // Популярная механика. — № 9. — 2009 [Електронний ресурс]. – Режим доступа: http://vechnayamolodost.ru/pages_8/nanotehnol/galoponan7e.html