

Міністерство освіти і науки України  
Донбаська державна машинобудівна академія

# **Технологія функціональних і нанопокриттів (Ч2)**

Навчальний посібник

Краматорськ

2019

## ЗМІСТ

С.

|   |    |
|---|----|
| ВСТУП .....   | 5  |
| РОЗДІЛ 1. Загальна характеристика нанотехнологій і наноматеріалів ..... | 6  |
| 1.1. Історія розвитку.....  | 6  |
| 1.2 Загальна характеристика нанотехнологій та наноматеріалів .....      | 7  |
| 1.3 Особливі властивості наноматеріалів.....                            | 12 |
| 1.4. Галузі науки, пов'язані з НТ .....                                 | 14 |
| 1.5. Галузі застосування НТ .....                                       | 17 |
| Питання для самоперевірки.....  | 19 |
| Список літератури.....  | 19 |
| РОЗДІЛ 2. Методи отримання наноматеріалів .....                         | 22 |
| 2.1. Отримання нанопорошків.....  | 22 |
| 2.2. Методи отримання тонких плівок/покривів.....                       | 30 |
| 2.3. Кристалізація аморфних сплавів .....                               | 32 |
| 2.4. Методи інтенсивної пластичної деформації.....                      | 32 |
| Питання для самоперевірки.....  | 33 |
| Список літератури.....  | 33 |
| РОЗДІЛ 3. Приладові елементи на основі наноматеріалів .....             | 35 |
| 3.1. Приладові елементи на основі наноматеріалів .....                  | 35 |
| 3.2. Магніторезистивний ефект.....                                      | 37 |
| 3.3. Спін-вентильні структури .....                                     | 46 |
| Питання для самоперевірки.....  | 50 |
| Список літератури.....  | 51 |
| РОЗДІЛ 4. Алотропні модифікації карбону.....                            | 54 |
| 4.1. Алмаз.....   | 56 |
| 4.2. Карбін .....   | 59 |
| 4.3. Графіт .....   | 60 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.4. Графен .....   | 61  |
| 4.5. Властивості фулеренів, їх застосування та методи отримання ..... | 66  |
| 4.6. Методи отримання фулеренів .....                                 | 71  |
| 4.7. Застосування фулеренів .....                                     | 74  |
| 4.8. Нанотрубки .....   | 79  |
| 4.9. Механізм росту, розділення та очищення нанотрубок .....          | 87  |
| 4.10. Властивості нанотрубок та їх застосування.....                  | 90  |
| Питання для самоперевірки.....  | 97  |
| Список літератури .....   | 98  |
| РОЗДІЛ 5. Мікро- і наноелектромеханічні системи .....                 | 103 |
| 5.1. Матеріали і методи для виготовлення МЕМС та НЕМС пристроїв.....  | 108 |
| 5.2. Застосування МЕМС технологій .....                               | 115 |
| 5.3. Нанобіоелектроніка .....   | 120 |
| Питання для самоперевірки.....  | 125 |
| Список літератури .....   | 125 |

## ВСТУП

Нанотехнології досить швидко увійшли в науковий світ і завдяки своїм унікальним властивостям набули застосування майже в усіх галузях виробництва і промисловості, починаючи від військових потреб (матеріали, що роблять літаки невидимими для радіолокації; бронезилети та ін.), електроніки (підвищення інтеграції електронних компонент; нові матеріали з підвищеними характеристиками стійкості до температури, збереження своїх структурних, діелектричних, електрофізичних і магнітних властивостей; розроблення нових датчиків: газу, тиску, випромінювання (з широким діапазоном хвиль) на основі мембран з атомарною товщиною), машинобудування (зносостійкі, антикорозійні, захисні матеріали), будівництва (полегшені конструкції будівель, покращені бетоносуміші), сонячної, космічної, медичної галузей та закінчуючи побутом (нанокриття для збереження чистоти вікон, акваріумів; незабруднювальний та водонепроникний одяг).

Навчальний посібник, призначений для студентів спеціальності «Електронні прилади і пристрої», складається з п'яти розділів, що містять загальну інформацію про нанотехнології і наноматеріали, їх особливі властивості, методи отримання та галузі застосування. Детальна увага приділена приладовим елементам на основі тонких плівок, мультишарів, гранульованих сплавів, спін-вентильних структур, керування якими відбувається за допомогою зовнішнього магнітного поля. Вивчаються алотропні модифікації карбону (графен, фулерени, нанотрубки та ін.), що становлять значний інтерес із точки зору як матеріалознавства, так і електроніки з метою розроблення нових функціональних пристроїв. Наведені сучасні досягнення у сфері мікро- і наноелектромеханічних систем, нанобіоелектроніки, медицини та ін.

# РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОТЕХНОЛОГІЙ І НАНОМАТЕРІАЛІВ

## 1.1. Історія розвитку [1-2]

Розвиток нанотехнологій починається із 1931 року, коли німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний мікроскоп, який уперше дозволив досліджувати нанооб'єкти. Пізніше в 1959 році американський фізик Річард Фейнман (нобелівський лауреат із фізики, 1965 р.) уперше опублікував працю, в якій оцінювалися перспективи мініатюризації під назвою «Там внизу - море місця». Він заявив: «Поки ми вимушені користуватися атомарними структурами, які пропонує нам природа... Але в принципі фізик міг би синтезувати будь-яку речовину за заданою хімічною формулою». Тоді його слова здавалися фантастикою, оскільки не існувало технологій, що дозволили б оперувати окремими атомами на атомарному ж рівні (мається на увазі можливість пізнати окремий атом, узяти його і поставити на інше місце). Фейнман призначив нагороду \$1000 тому, хто вперше зможе помістити текст сторінки з книги на шпильковій голівці, з метою стимулювання інтересу до цієї сфери (ця подія сталася в 1964 р.).

У 1974 році японський фізик Норіо Танігучі ввів термін «нанотехнологія», запропонувавши описувати механізми розміром, меншим одного мікрона.

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

У 1985 році Роберт Керл, Харольд Крото, Річард Смоллі відкрили новий клас сполук – фулерени (Нобелівська премія,

1996 рік).

У 1988 році незалежно один від одного французький та німецький вчені Альбер Ферт і Петер Грюнберг відкрили ефект гігантського магнітоопору (ГМО) (у 2007 р. присуджено Нобелівську премію з фізики), після чого магнітні наноплівки і нанодроти почали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. Відкриття ГМО стало основою для розвитку спінтроніки. З 1997 року компанія ІВМ у промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади - голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО розмірами 10-100 нм.

1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Ііджимою.

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

2004 рік - відкриття графену, за дослідження його властивостей А. К. Гейму та К. С. Новосьолову у 2010 р. присуджена Нобелівська премія з фізики. Відомі фірми ІВМ, Samsung фінансують наукові проекти з метою розроблення нових електронних пристроїв, що змогли б замінити кремнієві технології.

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

**Нанотехнології (НТ)** (грецьке слово «nanos» означає «карлик») - це сукупність методів маніпулювання речовиною на атомному або молекулярному рівні з метою отримання наперед заданих властивостей.

**1 нанометр (нм)** –  $10^{-9}$  метра.

До нанотехнологій відносять технології, що забезпечу-

ють можливість контрольованим чином створювати і модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу. Нанотехнології вміщують: атомне сполучення молекул, локальну стимуляцію хімічних реакцій на молекулярному рівні та ін. Процеси нанотехнології підлягають законам квантової механіки.

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

### **Завдання НТ:**

- отримання наноматеріалів із заданою структурою і властивостями;
- застосування наноматеріалів за певним призначенням із урахуванням їх структури і властивостей;
- контроль (дослідження) структури і властивостей наноматеріалів як у ході їх отримання, так і в період їх застосування.

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

Виробництво на нанорівні відоме як нановиробництво – передбачає масштабні заходи, надійного та економічно ефективного виробництва нанорозмірних матеріалів, конструкцій, пристроїв і систем. Воно передбачає дослідження, розроблення та інтеграцію технологій згори вниз і більш складну - знизу вгору або процеси самоорганізації.

**Наноматеріали (НМ)** – це дисперсні або масивні матеріали (структурні елементи - зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоча б в одному вимірі не перевищують 100 нм і такі, що мають якісно нові влас-

тивості, функціональні й експлуатаційні характеристики, які проявляються внаслідок наномасштабних розмірів.

Усі речовини у початковому стані або після певного оброблення (подрібнення) мають різний ступінь дисперсності, розмір складових частинок можна не побачити неозброєним оком (табл. 1.1).

Об'єкти із розмірами в межах 1-100 нм прийнято вважати **нанооб'єктами**, але такі обмеження є досить умовними. При цьому дані розміри можуть стосуватися як усього зразка (нанооб'єктом є весь зразок), так і його структурних елементів (нанооб'єктом є його структура). Геометричні розміри деяких речовин наведені в табл. 1.2 та на рис. 1.1.

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

*Таблиця 1.1*

**Класифікація речовини залежно від ступеня дисперсності [1]**

| Стан речовини                   | Подрібненість речовини  | Ступінь дисперсності, см <sup>-1</sup> | Число атомів у частинці, шт.     |
|---------------------------------|---|--|----------------------------------|
| Макроскопічний                  | Грубодисперсна  | 10 <sup>0</sup> -10 <sup>2</sup>       | >10 <sup>18</sup>                |
|                                 | Засіб спостереження: неозброєне око   |  |                                  |
| Мікроскопічний                  | Тонкодисперсна  | 10 <sup>2</sup> -10 <sup>5</sup>       | >10 <sup>9</sup>                 |
|                                 | Засіб спостереження: оптичний мікроскоп   |  |                                  |
| Колоїдний                       | Ультрадисперсна   | 10 <sup>5</sup> -10 <sup>7</sup>       | 10 <sup>9</sup> -10 <sup>2</sup> |
|                                 | Засіб спостереження: оптичний ультрамікроскоп, електронний та сканувальний зондовий     |  |                                  |
| Молекулярний, атомний та іонний | Молекулярна, атомна та іонна  | >10 <sup>7</sup>                       | < 10 <sup>2</sup>                |
|                                 | Засіб спостереження: мікроскоп із високою оздільною здатністю (< 0,1 нм) і сканувальний |  |                                  |



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

**Класифікація за розміром.** За розмірною ознакою нанооб'єкти поділяють на три типи: нульвимірні (0D), одновимірні (1D), двовимірні (2D).

**Нанооб'єкти нульвимірні (0D)** – це наночастинки (кластери, колоїди, нанокристали і фулерени), що містять від декількох десятків до декількох тисяч атомів, згрупованих в зв'язки або ансамблі у формі клітини. У цьому випадку частинка має нанометрові розміри в усіх трьох напрямках (рис. 1.2 а, б).

Наночастинка – це нульвимірний нанооб'єкт, у якого всі характерні лінійні розміри мають один порядок величини (до 100 нм). Як правило, наночастинки мають сферичну форму і, якщо вони мають яскраво виражене упорядковане розміщення атомів (чи іонів), то їх називають нанокристалітами. Наночастинки з вираженою дискретністю енергетичних рівнів часто називають «квантовими точками» або «штучними атомами», найчастіше вони мають склад

*Таблиця 1.2*

**Порівняння геометричних розмірів матеріалів**

|           | Приклад                 | Геометричний розмір |
|-----------|-------------------------|---------------------|
| Наносвіт  | Атом водню              | 0,18 нм             |
|           | Переріз молекули ДНК    | 2 нм                |
|           | Довжина видимого світла | 400-700 нм          |
| Мікросвіт | Пил                     | 800 нм              |
|           | Еритроцит (діаметр)     | 7,2 мкм             |
| Макросвіт | Товщина компакт-диска   | 1,2 мм              |
|           | Комахи                  | 4-10 м              |



Рис. 1.1. Приклад об'єктів із нано-, мікро- і макросвітів

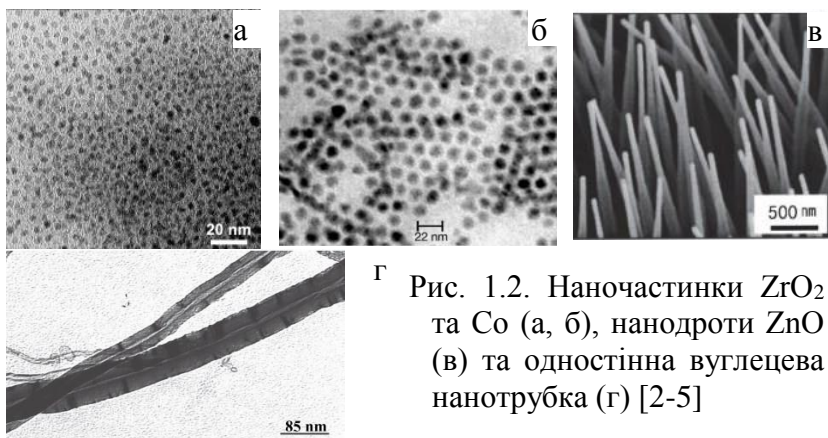
типових напівпровідникових матеріалів.

**Нанооб'єкти одномірні (1D)** – вуглецеві нанотрубки і нановолокна, наностержні, нанодроти, тобто циліндричні об'єкти з одним виміром в декілька мікрон і двома нанометровими. У даному випадку один характерний розмір об'єкта, принаймні на порядок перевищує два інші (рис. 1.2 в, г).

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

### 1.3 Особливі властивості наноматеріалів

У макромасштабі хімічні й фізичні властивості матеріалів не залежать від розміру, але при переході до наномасштабу все змінюється, включаючи колір матеріалу, точку плавлення й хімічні властивості. У нанокристалічних матеріалах істотно змінюються механічні властивості. За певних умов ці матеріали можуть бути надтвердими або надпластичними. Твердість нанокристалічного нікелю при переході до нанорозмірних розмірів збільшується у декілька разів, а міцність на розтягування зростає у 5 разів. Температура



Г Рис. 1.2. Наночастинки  $ZrO_2$  та  $Co$  (а, б), нанодроти  $ZnO$  (в) та одностінна вуглецева нанотрубка (г) [2-5]

плавлення кластерів (більше 1000 атомів) золота стає такою самою як і для об'ємного золота. Додавання наноструктурованого алюмінію в ракетне паливо дуже змінює його швидкість згорання. Теплопровідність моторного мастила істотно зростає при додаванні багаточарових вуглецевих нанотрубок.

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

Експериментальні дані, отримані в різних лабораторіях для нанопорошків, засвідчують, що в більшості випадків чутливість до займання від електричної іскри, зіштовхування або механічного тертя та інтенсивність горіння зростають при зменшенні розміру частинок у пиловій хмарі (і відповідно при збільшенні питомої поверхні).

Якщо металеві частинки мають розміри порядку мкм - нм, то їх мінімальна енергія займання (МЕЗ) значно зменшується і становить менше ніж 1 мДж (це нижня межа чутливості апарата, який зазвичай використовується для вимірювання МЕЗ). Авторами [6] була вивчена залежність розмірів частинок Al, поліетилену та оптичного відбілювача від МЕЗ (рис. 1.3). Результати стосовно вогнебезпечності Al наведені в табл. 1.3. Згідно з отриманими даними, максимальний тиск вибуху  $P_{\max}$  зростає при переході в

Таблиця 1.3

**Вогнебезпечність частинок Al [1]**

| Розмір частинок | $P_{\max}$ , бар | МКЗ, г/м <sup>3</sup> | МЕЗ, мДж |
|-----------------|------------------|-----------------------|----------|
| 40 мкм          | 5,9              | 35                    | 60       |
| 100 нм          | 12,5             | 50                    | < 1      |
| 35 нм           | 7,3              | 40                    | < 1      |

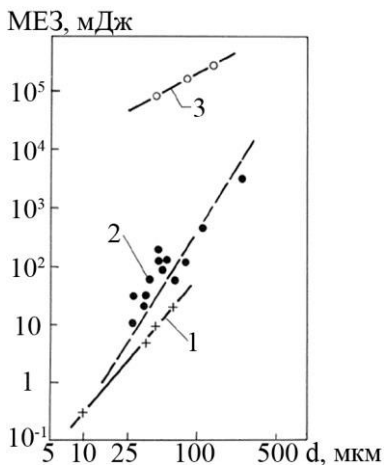


Рис. 1.3. Залежність мінімальної енергії займання (МЕЗ) від середнього розміру частинок Al (1), поліетилену (2) та оптичного відбивача (3) із праці [1]

нанодіапазон, мінімальна концентрація займання (МКЗ) істотно не змінюється, а МЕЗ різко зменшується як мінімум, у 60 разів [7].

Розмірна залежність поверхневої енергії нанокристалів зумовлює відповідну залежність температури плавлення, яка для нанокристалів стає меншою, ніж для макрокристалів. В цілому в нанокристалах спостерігається помітна зміна теплових властивостей, що пов'язано із зміною характеру теплових коливань атомів. У феромагнітних наночастинках при зменшенні розміру нижче деякого критичного значення для системи стає енергетично не вигідним стан розбиття на домени. У результаті наночастинки перетворюються з полідоменних в однодоменні, при цьому отримуючи особливі магнітні властивості.

#### 1.4. Галузі науки, пов'язані з НТ

Міждисциплінарність – це характеристика галузі знань чи наукової проблеми, де успішний результат може бути досягнутий лише при об'єднанні зусиль окремих наук. Інтеграція знань окремих наукових галузей приводить до си-

нергізму - отримання якісно нових знань [8].

НМ, завдяки своїм унікальним властивостям, набули застосування в багатьох галузях знань (рис. 1.4).

**Нанoeлектроніка** – галузь електроніки, яка займається розробленням фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем із характерними топологічними розмірами елементів, менших за 100 нм, та базується на використанні квантових ефектів в наноструктурах.

**Спінтроніка** – напрям галузь сучасної електроніки, яка базується на використанні спінових ефектів та квантових властивостей спіну електронів, що характеризуються двома квантовими станами (спін угору та спін униз). Зміна орієнтації спінів відбувається за рахунок впливу високої густини струму, що проходить через надтонкі феромагнітні структури (сендвічі). Орієнтація спінів залишається незмінною, якщо джерело поляризованого струму вимикається, тому спінтронні пристрої дуже широко використовуються як головки зчитування, пристрої пам'яті на явищі ГМО і тунельному МО, генератори змінної напруги, контрольовані за струмом, транзистори на ефекті поля тощо.

**Нанобіологія** – галузь біології, присвячена вивченню структурних, біологічних, біофізичних процесів у природних біологічних структурах або їх нанобіологічних аналогах.

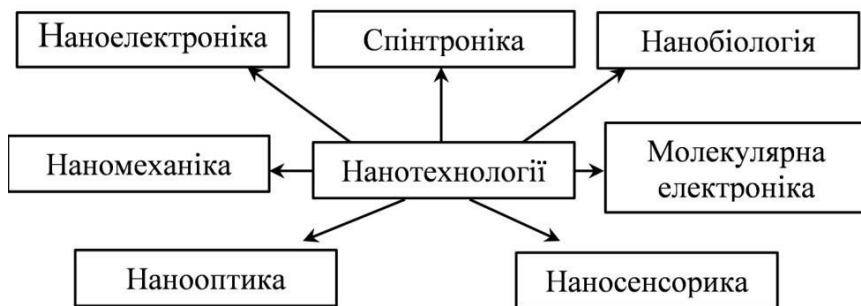


Рис. 1.4. Галузі науки, пов'язані з НТ

законів, яким підпорядковані біологічні системи, створення Пізнання на цій основі діючих наномоделей біологічних структур сьогодні становлять основу нанобіології. Досягнення науки нанобіології складає основу розвитку таких напрямків нанонауки, як біоорганічна нанохімія, нанофармація, наносенсорика, наномедицина тощо.

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

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

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

**Наномеханіка** (наноробототехніка) – галузь техніки, що займається створенням нанороботів, здатних виконувати певні медичні операції в тілі пацієнта (нанокатетери, які дозволяють ефективно здійснювати діагностику й терапію в кровоносних судинах і кишковому тракті, а також дозувальні і розподільні нанопристрої, що забезпечують доставку ліків, потрібних пацієнтам). Крім того, малі розміри мікрокомпонентів роблять їх ідеальними для маніпулю-

вання біологічними зразками на мікроскопічному рівні.

### 1.5. Галузі застосування НТ [9–23]

НТ набувають застосування і можуть використовуватися в усіх промислових галузях, зокрема в електроніці, со- нячній промисловості, енергетиці, будівництві, авто-, авіа- будуванні, екології, медицині та ін.

**Електроніка.** Розвиток технологічного процесу при ви- готовленні транзисторів у комп'ютерній техніці (мікро- процесори) поступово зменшується з 90 до 32 нм, що не є межею (планується до 2018 року його зменшити до 14- 10 нм). Таким чином, на одному дюймі буде розміщувати- ся мільярд транзисторів.

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

Серед напівпровідникових технологій відзначимо лазе- ри, що працюють при низькій температурі, мають малий поріг генерації (до 15 мкА), які набудуть широкого вико- ристання, наприклад, в квантовій криптографії.

Поєднання отриманих новітніх результатів із сфери ма- теріалознавства та електроніки дозволяє створювати при- строї з унікальними гнучкими, волого- та удароміцними властивостями, що мають високий коефіцієнт корисної дії та тривалий термін служби. Застосування нових матеріалів дозволяє створювати високоефективне фотоприймальне обладнання для видимого та інфрачервоного випроміню- вання, використання якого підвищить ефективність моні- торингу ліній електромереж, трубопроводів, охоронних систем.



**Енергетика.** Питання енергозабезпечення завжди є актуальними, вони передбачають два основних завдання – створення приладів з економним споживанням електроенергії та виготовлення зарядних пристроїв на основі нових технологій із покращеними показниками. Освітлювальна техніка модернізується, розжарювальні лампи замінюються на яскраві світлодіоди та матриці на їх основі.

Значна увага приділяється альтернативним видам енергії. Так авторами праці [13] розроблено сонячні елементи, що поглинають енергію в інфрачервоній частині спектра. Це відбувається завдяки технології, що використовує спеціальний виробничий процес нанесення металевих наноантен (крихітних квадратних спіральок) на пластмасову підкладку. Така конструкція дозволяє отримувати до 80 % енергії сонячного світла, тоді як існуючі сонячні батареї можуть використовувати лише 20 %. Сонце випромінює багато теплової енергії, частина з якої поглинається землею та іншими об'єктами і випромінюється упродовж багатьох годин після його заходу; наноантени «влловлюють» це теплове випромінювання з вищою ефективністю, ніж звичайні сонячні батареї.

Створення акумуляторів на основі нановолокон кремнію, які містять іони літію замість вуглецю, приведе до збільшення ємності зарядних пристроїв та розширення діапазону використання. Іонна провідність нанокompозитів твердого електроліту збільшується на декілька порядків, за рахунок чого на його основі можна виготовляти мініатюрні гнучкі батареї.

**Медицина.** Наноструктуризація призводить до зменшення розміру пігулки і підвищення вмісту лікувальної речовини у крові. Це дуже важливо, тому що, наночастинки в майбутньому будуть одним із засобів доставки ліків в уражену ділянку (нанороботи). Наночастинки срібла завдяки своїм бактерицидним властивостям використову-

ються при лікуванні різноманітних ран із метою знезараження. Типовий розмір наночастинок срібла 5-50 нм, їх додають до мийних засобів, зубних паст, вологих серветок, наносять на поверхні кондиціонерів, покривають столові прилади, дверні ручки (в місцях, де велика небезпека поширення інфекцій) і навіть клавіатури і «мишки» для комп'ютерів. Наночастинки золота разом із антитілами можуть знизити шкідливий ефект від опромінення при лікуванні пухлин.

Сучасне обладнання дозволяє «із середини побачити життя» живих клітин, виконувати маніпуляції з молекулами та дає можливість вирощувати або клонувати частини органів. Поєднання біологічних та медичних знань разом із здобутками електроніки дозволяють створювати мікроелектронні пристрої (чіпи) для контролю здоров'я людини або тварини.

### **Питання для самоперевірки**

1. Що називають нанотехнологіями і наноматеріалами?
2. Що означають методи отримання наноматеріалів «згори вниз» та «знизу вгору»?
3. Яка існує класифікація наноматеріалів?
4. В чому відмінність наноматеріалів від масивних матеріалів?
5. Які нові наукові галузі виникли завдяки розвитку нанотехнологій?
6. Галузі застосування нанотехнологій.

### **Список літератури**

- 1.

2. The delivery of nanoparticles / A. A. Hashim. – InTech : Croatia, 2012. – 552 p.
3. Ordering of free-standing Co nanoparticles / G. Leo, Y. Chushkin, S. Luby et al. // Materials science and engineering C. – 2003. – V. 23. – P. 949–952.
4. Wan Q. Semiconducting oxide nanowires: growth, doping and device applications / Q. Wan , J. Sun, H. Liu // Nanowires - implementations and applications. – P. 59-98.
5. Synthesis and properties of the arrays of magnetically functionalized carbon nanotubes / V. Labunov, A. Prudnikava, K. Yanushkevich et al. // Carbon nanotubes applications on electron devices. – InTech, 2011. – P. 71–104.
6. Review of the Explosibility of Nontraditional Dusts / S. M. Worsfold, P. R. Amyotte, F. I. Khan et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. – V. 51 (22). – P. 7651–7655.
7. Проценко І. Ю. Основи матеріалознавства наноелектроніки: навч. посібн. / І. Ю. Проценко, Н. І. Шумакова. – Суми : СумДУ, 2004. – 108 с.

8. Заячук Д. М. Нанотехнології і наноструктури / Д. М. Заячук. – Львів : Львівська політехніка, 2009. – 580 с.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

У вихідному стані НМ можуть являти собою порошок із наночастинок, тонкі плівки/покриття з кристалічною чи аморфною структурою та формені матеріали з поруватою або щільною структурою, що складаються із дрібнодисперсних зерен. В основу методів отримання НМ покладені фізичні або хімічні процеси, які поділяють на[1]:

- порошкові методи;
- методи отримання тонких плівок/покриттів;
- кристалізацію аморфних сплавів;
- методи інтенсивної пластичної деформації;
- комплексні методи – використання декількох підходів.

### 2.1. Отримання нанопорошків [1-4]

Методи отримання нанопорошків повинні відповідати таким загальним вимогам (рис. 2.1):

- високій швидкості утворення центрів зародження частинок;
- повільному росту частинок;
- можливості контролю розміру частинок;
- найбільшому розміру частинок, що не перевищує 100 нм;
- малим значенням дисперсії, стабільності отримання частинок заданого розмірного діапазону;
- повторюваності хімічного і фазового складу частинок;
- контрольованості параметрів процесу отримання.

**Фізичні методи. Осадження з газової фази.** Ці методи отримання нанопорошків відомі вже давно, а тому знабули найбільшого поширення. Це пов'язано з тим, що технології випаровування речовини за допомогою різних високоін-

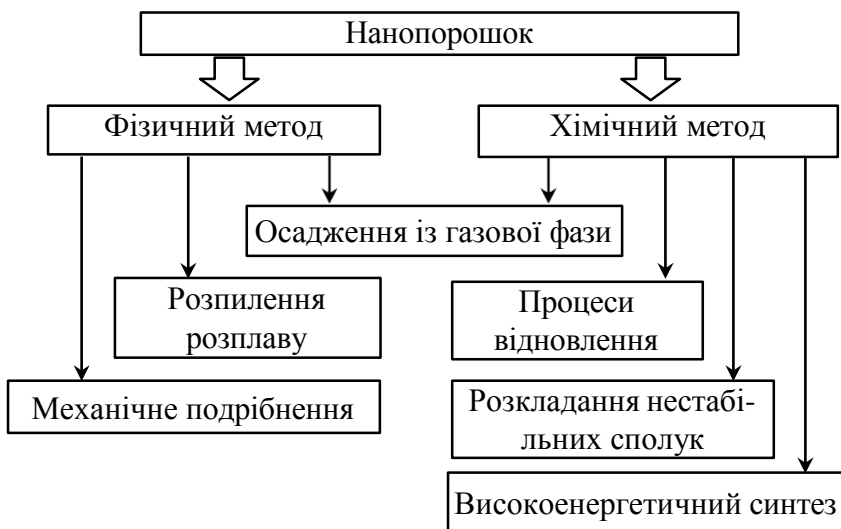


Рис. 2.1. Методи отримання нанопорошків [2]

тенсивних джерел енергії та подальшого осадження її з парової фази є досить відпрацьованими, легко контролюються і забезпечують високі вимоги щодо чистоти порошку, одержується таким чином, особливо при використанні камер із контрольованою атмосферою (вакуумні камери або камери заповнені інертними газами – гелієм, аргоном або ксеноном).

У залежності від типу методу і технологічних параметрів розмір частинок порошку може становити від 5 до 100 нм, класифікація дисперсних матеріалів наведена на рис. 2.2.

Змінюючи інертний газ у камері від гелію до ксенону при підтримці однакового значення тиску (змінюється густина газу), розмір частинок може змінюватися в декілька разів. За однакових умов випаровування частинки, отримані із тугоплавких металів, будуть мати менший розмір.

До методів осадження із газової фази відносять:

- термічне випаровування;

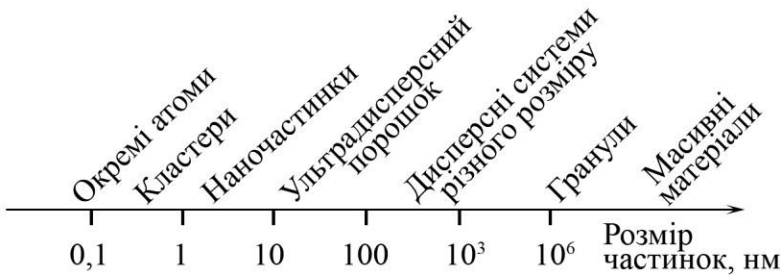


Рис. 2.2. Класифікація дисперсних матеріалів за розміром дисперсної фази [3]

- вибухове випарування;
- випарування в потоці інертного газу (левітаційно-струменевий метод).

**Термічне випарування.** Масивний матеріал розігрівається (резистивним, високочастотно-індукційним, електронно-променевим, електродуговим, плазмовим або лазерним методами).

Формування нанопорошку відбувається за такою схемою: підведення теплової енергії до матеріалу, який необхідно розпилити → переведення його в газову фазу → конденсація на охолоджену підкладку → зчищення порошку в ємність для зберігання. Приклад установки наведено на рис. 2.3. Частинки порошку мають сферичну або ограновану форму і можуть бути металевими, інтерметалідними та неметалевими. Перевагою методу є отримання чистих порошків із вузьким розподілом частинок за розміром, а недоліком – низька продуктивність процесу, через відсутність установок великих розмірів для використання в промисловому виробництві.

**Вибухове випарування** полягає у виділенні дуже великої кількості енергії за малий проміжок часу. При цьому матеріал випаровується, і потім за рахунок швидкого збільшення об'єму охолоджується з формування

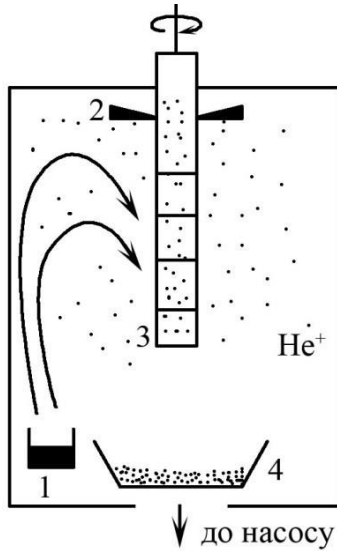


Рис. 2.3. Схема отримання нанопорошків шляхом конденсації матеріалу з парової фази: 1 – тигель з матеріалом; 2 – скребок для зчищення нанопорошку; 3 – стрижень (підкладка), що охолоджується; 4 – контейнер для нанопорошку [2]

частинок малих розмірів (5–10 нм). Недоліками методу є значні витрати енергії, які приводять до високої собівартості порошку, нерівномірність розміру частинок, внаслідок чого виникає необхідність їх сортування. Через те, що частина матеріалу може не встигнути перейти в газову фазу, відбувається формування рідких крапель мікронних розмірів.

**Розпилення розплаву.** Ця група методів базується на швидкому розпиленні та охолодженні розплаву початкового матеріалу. Ця технологія дозволяє отримати порошок розміром 10–500 нм.

Використовуючи методи ударного чи електрогідродинамічного розпилення розплаву частинки порошку станов-



лять 10–50 мкм з аморфною або нанокристалічною структурою, після чого здійснюють їх подрібнення використовуючи механічні методи, що є основним недоліком розпилення з розплаву (рис. 2.4).

**Випаровування в потоці інертного газу** (левітаційно-струминний метод). При цьому методі випаровування металу проводиться в потоці інертного газу, наприклад із краплі розплаву на кінці дротини, що розігрівається високочастотним магнітним полем (рис. 2.5). Розмір сформованих частинок залежить від швидкості потоку газу – зі збільшенням швидкості він може зменшуватися від 500 до 10 нм.

**Механічне подрібнення** використовується для розмелювання (подрібнення) матеріалу на частинки малих розмірів (5–200 нм), із використанням жорен. Розмір частинок залежить від температури плавлення металу і часу подрібнення (від декількох годин до декількох діб). Чим вища температура плавлення металу і більший час розмелювання, тим менший розмір частинок може бути отриманий. Наприклад, за однакових умов подрібнення мінімальний розмір частинок алюмінію (температура плавлення 660 °С) становив 20 нм, а вольфраму (температура плавлення 3395 °С) – 6 нм.

Основний недолік методу – забруднення порошку внаслідок зношення робочих частин устаткування.

**Методи хімічного осадження з парової фази.** Ця група технологій ґрунтується на використанні хімічних реакцій сполук металів, що знаходяться в газовій фазі. В реактивній камері відбувається термічне розкладання сполук із утворенням твердого осаду у вигляді нанопорошку і газо-подібних речовин, при цьому процеси відновлення і розкладання можуть відбуватися декілька разів. Початковою сировиною виступають галогеніди (хлориди) металів, алкільні сполуки, карбоніли, оксихлориди. Розмір

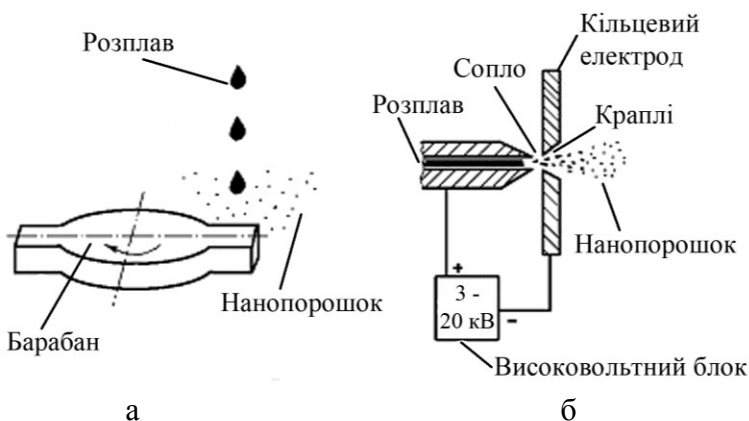


Рис. 2.4. Принципова схема отримання нанопорошку з розплаву: ударне (а) та електрогідродинамічне розпилення матеріалу [2]

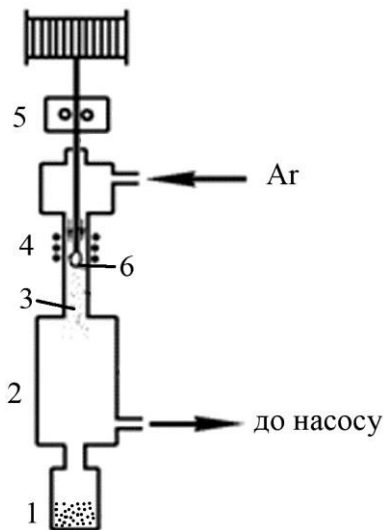
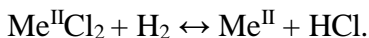
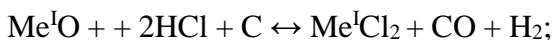
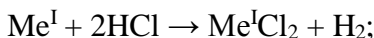


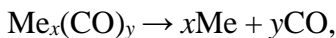
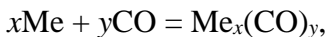
Рис. 2.5. Установа для отримання нанопорошку в атмосфері інертного газу: 1 – контейнер для нанопорошку; 2 – ємність для фільтрування частинок за розміром; 3 – металева пара; 4 – індукційний нагрівач; 5 – механізм для подачі дротини; 6 – крапля розплавленого металу [2]

отримуваних частинок може регулюватися температурою й швидкістю осадження.

У даній групі технологій можна виділити два основні методи: перенесення через газову фазу і відновлення з подальшим розкладанням. Прикладом першого методу може бути процес заснований на послідовності ряду хімічних реакцій за участю хлоридів металів, які повторюються:

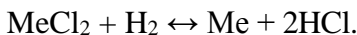


Приклад другого методу – реакції синтезу і подальшого розкладання карбонілів:



де Me – метал, що відновлюється в процесі хімічної реакції.

**Процеси відновлення.** Найбільш відомим із цієї групи є метод водневого відновлення сполук металів (гідроксиди, хлориди, нітрати, карбонати металів), що вступають у реакцію відновлення в потоці водню при температурі приблизно 500 К. Приклад типової реакції:



Використовуючи цей метод, вдається отримувати порошки металів із низьким вмістом домішок і майже однаковими розмірами частинок.

Осадження з розчинів. До розчинів солей металів додають речовину осаджувач, за рахунок чого відбувається осадження металевих оксидних порошоків із відділенням гідрооксидного осаду. Умови осадження регулюють шляхом зміни рН, температури, додавання буферних розчинів. Як осаджувач найчастіше використовують розчини аміаку, вуглекислий амоній, щавлеву кислоту, оксалат амонію. У результаті отримують нанопорошки оксидів (кріохімічний та золь-гель-методи, хімічного осадження і гідротермального синтезу). Основним недоліком методу є використання великих об'ємів, значний вміст домішок у порошок і великий розкид частинок за розмірами.

**Метод розкладу нестабільних сполук** передбачає в себе термічний і радіаційний розклад, в результаті якого частинки порошку мають розміри 20–300 нм. Головною перевагою цього методу є можливість отримання чистих (навіть хімічно інертних) елементів (Pd, Cd).

**Високоенергетичний синтез** заснований на використанні реакцій, що проходять з високою швидкістю в умовах, далеких від рівноважних, під впливом високоенергетичної дії. Для отримання нанопорошків використовують детонаційний і плазмохімічний методи.

При детонаційному синтезі на суміш початкових реагентів діє ударної хвиля з тиском до декілька десятків ГПа. При його використанні отримують алмазний нанопорошок з середнім розміром частинок 4 нм, нанопорошки оксидів Al, Mg, Zr, Zn.

Плазмохімічний синтез здійснюється з використанням низькотемпературної плазми, дугового або тліючого розрядів. За рахунок високої температури плазми (до  $10^5$  К) і високих швидкостей взаємодії забезпечується перехід практично усіх початкових речовин (метали, галогеніди) в газоподібний стан з їх подальшою взаємодією та конденсацією продуктів у вигляді нанопорошку з частинками

правильної форми, що мають розміри від 10 до 200 нм. При використанні активних середовищ, що містять С, N, В або О, отримують нанопорошки карбідів, нітриду, бориду та оксидів різних елементів, а також багатокомпонентні сполук.

## 2.2. Методи отримання тонких плівок/покриттів

Технологічні методи отримання тонких плівок і покриттів умовно можна розділити на методи, зав тоновані на фізичних і хімічних процесах.

До першої групи відносять:

- осадження із газової фази (PVD – Physical Vapour Deposition): термічне випарування, катодне та магнетронне розпилення, іонна імплантація;
- газотермічне (плазмове) напилення;
- лазерні методи: легування або імплантація, аморфізація поверхні з використанням лазерного випромінювання.

Недоліками цієї групи методів є складність розроблення технологічного режиму для конкретного випадку отримання покриття, особливо для одержання покриттів із сполук, де необхідна висока точність хімічного складу; необхідність спеціальної підготовки покриття поверхонь.

**Термічне випарування.** Процес термічного випарування здійснюють у вакуумі при тиску порядку  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  Па. При такому тиску довжина вільного пробігу атомів або молекул становить порядку декількох метрів. Отримана в результаті розігрівання парова фаза речовини вільно осаджується на підкладку, що має температуру набагато нижчу, ніж температура парової фази. Більшість із цих методів розраховано на випарування металевих матеріалів.

До переваг методу термічного випарування належить відносна простота обладнання та контролю процесу, а до недоліків – низька адгезія покриття внаслідок малої енергії

атомів або молекул, що осаджуються на підкладку, і висока чутливість до наявності на поверхні підкладки сторонніх плівок і забруднень. Вплив цих недоліків можна дещо знизити за рахунок використання спеціальних методів підготовки поверхні (ультразвукове очищення поверхні, хімічна або електрохімічна очистка та/або травлення, іонне травлення).

Метод термічного випаровування досить широко використовується під час виробництва жорстких магнітних дисків для комп'ютерів. Підкладкою є алюмінієвий диск із шорсткістю менше 20 нм із нанесеним аморфним нікель-фосфорним підшаром товщиною порядку 20 мкм (для поліпшення адгезії і компенсації відмінностей коефіцієнтів термічного розширення підкладки та покриття). Спочатку напилюється проміжний металевий шар, наприклад Ni-Fe, товщиною 500–1000 нм, а вже потім – основний шар з магнітного матеріалу, наприклад сплаву на основі Co або Co-Cr, товщиною 100–500 нм. Поверх всього покриття наноситься зносостійкий захисний вуглецевий шар товщиною 30–50 нм. Також термічне напилення використовують і при виробництві CD-дисків. На диск з пластмаси наносять алюмінієве основне покриття з товщиною нанометрового діапазону. В обох випадках для забезпечення високої чистоти матеріалів тиск у вакуумній камері становить не менше  $10^{-5}$  Па.

До технологій на основі хімічних процесів належать:

- хімічне осадження із газової фази (CVD – Chemical Vapor Deposition);
- осадження з використанням плазми тліючого розряду;
- світлова та електронна літографія;
- осадження із розчинів;
- хімічне та електрохімічне окиснення (анодування).

Ця група методів базується на осадженні плівок на поверхню нагрітих деталей, де в газоподібному стані перебу-

вають сполуки металів. Найбільш оптимальне проходження хімічних реакцій відбувається найчастіше при температурах 500–1500 °С. Осадження, як правило, проводять у спеціальній камері при зниженому тиску за допомогою використання хімічних реакцій відновлення, піролізу, диспропорціонування. У ряді випадків можуть використовуватися реакції взаємодії основного газоподібного реагенту з додатковим. Найбільш часто використовують сполуки карбонілів, галогенідів, металоорганічні сполуки.

### **2.3. Кристалізація аморфних сплавів [1]**

Аморфні металеві сплави характеризуються відсутністю дальнього порядку атомів, що досягається надшвидким ( $\geq 10^6$  K/c) охолодженням підкладки, на яку спрямовується матеріал в газоподібному, рідкому чи іонізованому стані. Можливість отримання аморфного стану визначається хімічним складом і швидкістю охолодження. Для створення нанокристалічної структури в аморфному сплаві він підлягає спеціальній термообробці. При цьому процес виконується таким чином, щоб виникала велика кількість центрів кристалізації, але швидкість росту кристалітів була низькою.

### **2.4. Методи інтенсивної пластичної деформації [1–2]**

Використовуючи цей метод, можна отримати компактні, щільні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерен 30–500 нм. Суть цього методу полягає у проведенні пластичної деформації, внаслідок чого структура матеріалу сильно фрагментується і стає неупорядкованою, але при цьому зберігає залишкові ознаки рекристалізованого аморфного стану. Використовують деформації кручення під гідростатичним тиском, рівноканальне кутове пресування,

прокатування, всебічне кування, за рахунок яких відбувається сильне подрібнення мікроструктури в металах і сплавах до нанорозмірного діапазону. При використанні цього методу необхідно, щоб деформація відбувалася по всьому зразку для забезпечення стабільності властивостей матеріалу, але були відсутні механічні пошкодження й тріщини.

Ця група методів дозволяє отримувати об'ємні безпористі металеві наноматеріали, але з нерівномірною структурою.

### **Питання для самоперевірки**

1. Методи для отримання наноматеріалів та вимоги до них.
2. Поясніть особливість фізичних і хімічних методів отримання наноматеріалів?
3. Методи отримання нанопорошків з найменшим/найбільшим розміром частинок, переваги і недоліки.
4. Опишіть метод отримання нанопорошку з газової фази.
5. Які фактори впливають на дисперсність матеріалів?
6. Які існують методи отримання тонких плівок/покриттів?
7. Яким чином можна отримати аморфний сплав?
8. Переваги і недоліки методу інтенсивної пластичної деформації.



## РОЗДІЛ 3. ПРИЛАДОВІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ НАНОМАТЕРІАЛІВ

### 3.1. Приладові елементи на основі наноматеріалів

Дослідження плівкових матеріалів на основі металів спрямовані на встановлення особливостей структурно-фазового складу та їх кореляції з електричними і гальваномагнітними властивостями з точки зору практичного застосування таких систем у галузях сучасної магнітоелектроніки, спінтроніки і сенсорної техніки. Для створення нових магнітонеоднорідних плівкових наноматеріалів використовують багатошарові плівкові системи з провідними або діелектричними немагнітними шарами; дво- та трикомпонентні плівкові сплави; гранульовані плівки на основі феромагнітних металів [1–2] та матеріали із перпендикулярною магнітною анізотропією (ПМА), які є перспективними для формування елементів спінтроніки та носіїв інформації із високощільним магнітним записом [3, 4].

Під дією зовнішнього магнітного поля в плівкових матеріалах виникають гальваномагнітні ефекти, до яких відносяться магнітоопір (МО), гігантський магнітоопір (ГМО), ефект Холла, анізотропний магнітоопір, ефекти Етінгсгаузена, Нернста та Рігі – Ледюка.

Нові функціональні магнітні матеріали з покращеними магнітними, електрофізичними та високостабільними фізичними характеристиками використовують для підвищення щільності запису інформації (на сьогоднішній день максимальний обсяг пам'яті жорстких дисків становить 600 Гбіт/од.<sup>2</sup>) та створення чутливих елементів багатофункціональних сенсорів (температури, магнітного поля, тиску тощо).

Схема розвитку технологій виготовлення магнітних носіїв [5] наведена на рис. 3.1. Основна увага дослідників

магнітних властивостей функціональних матеріалів приділяється самовпорядкованим системам (FePd, FePt, CoPd, та ін.), в яких реалізується ПМА [6, 7] і можливе зменшення розмірів елементарної комірки, з точки зору їх застосування як запам'ятовувальних пристроїв [8].

Анізотропія – відмінність властивостей середовища у різних напрямках. Відповідно в магнітних середовищах існують осі легкого і важкого намагнічування.

Під час розроблення пристроїв на базі таких матеріалів необхідно враховувати, що зменшення товщини окремих шарів мультишару приводить до активних процесів утворення т. р. біля інтерфейсів і можливого часткового переходу  $\alpha$ -Fe у немагнітну фазу. Проблему суперпарамагнітної межі – зміни магнітних властивостей під впливом термічного дрейфу та високого значення коерцитивної сили – можна вирішити використовуючи матеріали, що складаються шарів феромагнетик, розділених тонким немаг-

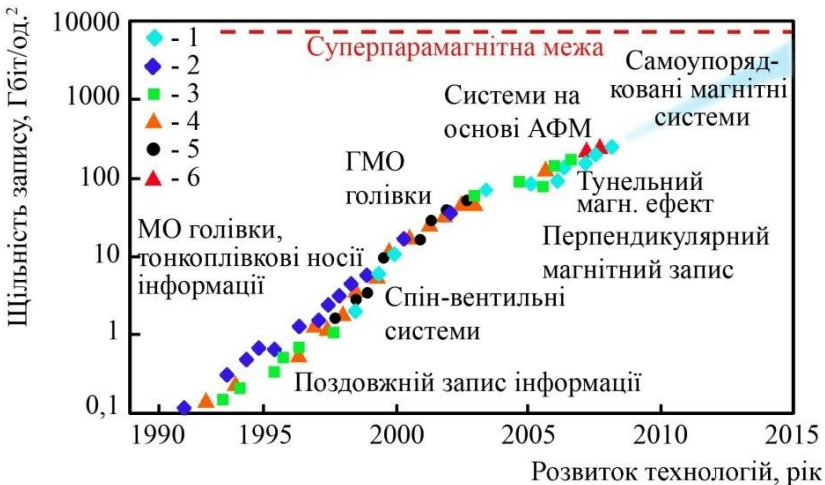


Рис. 3.1. Тенденція збільшення щільності магнітних носіїв інформації. Світові фірми-виробники: 1 – Hitachi; 2 – IBM; 3 – Seagate; 4 – Toshiba; 5 – Fujitsu; 6 – Samsung [8]

нітним із прошарком [9], зміна товщини якого приводить до осциляційної залежності МО. Вищезазначений ефект спостерігається у мультишарах, що складаються із по чергово нанесених феромагнітного (Co, Fe, Ni) і немагнітного шарів (Cu, Cr, Ag), де має місце антиферомагнітна взаємодія, що проявляється у ГМО [10–11].

### **3.2. Магніторезистивний ефект**

Під дією зовнішнього магнітного поля траєкторія електронів провідності змінюється внаслідок дії сили Лоренца. У випадку тонкоплівкових матеріалів відбувається зміна середньої довжини вільного пробігу електронів (СДВП), коефіцієнтів дзеркальності, відбиття, проходження межі зерна та інтерфейсу. Як наслідок, на величину МО і ГМО впливають поверхневе та зерномежове розсіювання електронів, поведінка яких відрізняється від електронів за відсутності зовнішнього магнітного поля.

Явище ГМО-ефекту полягає у зміні електричного опору внаслідок переорієнтації магнітних моментів феромагнітних шарів під дією зовнішнього магнітного поля (рис. 3.2), не залежить від напрямку прикладеного магнітного поля, а відбувається при зміні напрямку намагніченості в магнітних шарах від антипаралельного (антиферомагнітна взаємодія) до паралельного (феромагнітна взаємодія) під дією зовнішнього магнітного поля. Явище ГМО спостерігається не лише в мультишарах, а й у гранульованих сплавах, у т. ч. плівкових.

Електронна зонна структура, ймовірно, найбільш важлива і визначає спін-залежну провідність, а також відповідає за ГМО-ефект у багатошарових структурах із магнітним упорядкуванням.

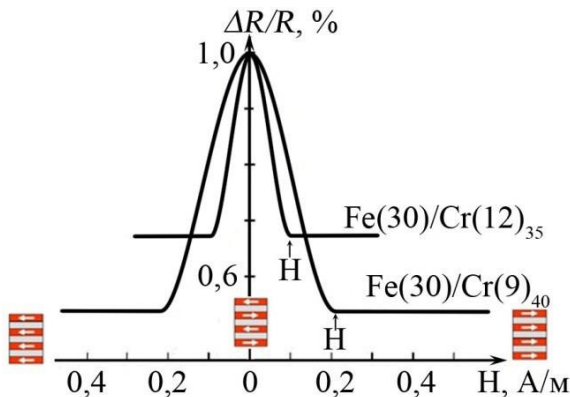


Рис. 3.2. Ефект ГМО, що реалізується в плівковій системі  $\text{Fe}(30 \text{ \AA})/\text{Cr}(x)_n/\Pi$ :  $x = 9, 12 \text{ \AA}$

Фізичний механізм ГМО пов'язаний із спин-залежним розсіюванням електронів на домішках, наприклад, Cr на межах поділу в системі Fe/Cr. Розсіювання залежить від орієнтації спіну електрона щодо магнітних моментів атомів. Звичайно передбачається, що електрони провідності мінімально взаємодіють з атомами, чий магнітний момент має паралельний напрямок відносно їх спіну, і максимально, якщо вони антипаралельні. Взаємодія також буде сильною в парамагнітному стані, в якому магнітні моменти атомів спрямовані хаотично, без виділеного напрямку намагніченості. Для хороших провідників таких як золото або мідь, рівень Фермі знаходиться всередині гібридизованої  $sp$ -зони, а  $d$ -зона повністю заповнена. У феромагнетиках спостерігається інша ситуація, у них зонна структура являє собою  $s$ - і  $d$ -зони, що перекриваються при енергії, яка дорівнює енергії Фермі. В результаті обмінної взаємодії у феромагнітних металах  $d$ -зона для електронів із протилежно спрямованими спінами розщеплюється, внаслідок цього щільність станів для спінів спрямованих вниз, буде відрізнятися від щільності станів для спінів, спрямованих вгору, як це схематично показано на рис. 3.3. Рівень Фермі

для основного напрямку спіну знаходиться всередині  $sp$ -зони та рух електронів у феромагнетик у подібний до руху в немагнітному металі. Спін-залежне розсіювання у феромагнетиках відбувається при переходах електронів провідності між нерозщепленою  $4s$  і розщепленою  $3d$  зонами. Для неосновного напрямку спінів електронів  $sp$ - і  $d$ -зони є гібридизованими, а рівень Фермі лежить усередині  $d$ -зони. Гібридизована  $spd$ -зона феромагнетиків характеризується високою щільністю станів, що приводить до зменшення СДВП електронів із неосновним напрямком спіну порівняно з основним [12].

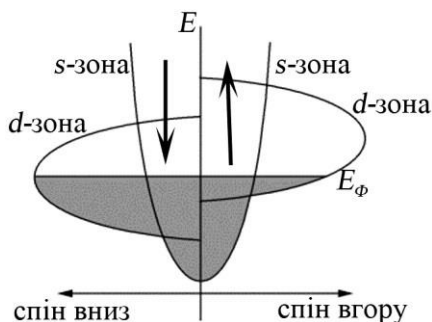


Рис. 3.3. Схематичне зображення щільності електронів станів Fe при різній орієнтації спінів

Взаємна орієнтація магнітних моментів двох сусідніх магнітних шарів залежить від товщини проміжного немагнітного шару і коливається від паралельної (феромагнетик) до антипаралельної (антиферомагнетик) як функція товщини немагнітного шару. Це явище називається осцилюючою обмінною взаємодією. У результаті такого зв'язку МО коливається при зміні товщини немагнітного шару. Ефект ГМО має місце лише для тих значень товщини немагнітного шару, для яких обмінна взаємодія з проміжним шаром достатня для переорієнтації магнітних моментів магнітних

шарів у антипаралельний стан. Зі збільшенням величини магнітного поля МО поступово зменшується. Це пов'язано з тим, що магнітне поле, яке має тенденцію вирівнювати магнітні моменти феромагнітних шарів, повинно подолати обмінну взаємодію, спрямовану на антипаралельне розміщення моментів (для даної товщини немагнітного шару). Повна орієнтація магнітних моментів в одному напрямку досягається лише в області поля насичення. В таблиці 3.1 наведені значення величини ГМО-ефекту, що відбувається в мультишарах на основі різних металів.

На рис. 3.4 проілюстровано механізм збільшення опору тришарової плівкової системи при зміні орієнтації векторів намагніченості в магнітних шарах. У разі паралельної орієнтації векторів намагніченості магнітних шарів (рис. 3.4 а) при проходженні струму електрони із спінами, орієнтованими паралельно вектору намагніченості, не будуть зазнавати значного розсіювання при проходженні інтерфейсу та об'єму шарів, а будуть розсіюватись електрони із спінами, спрямованими антипаралельно вектору намагніченості. При антипаралельній орієнтації векторів намагніченості магнітних шарів (рис. 3.4 б) розсіювання будуть зазнавати всі електрони, тому опір плівки збільшиться порівняно з попереднім випадком.

Таблиця 3.1

**Залежність ГМО від матеріалів плівкової системи [13]**

| Зразок     | $\Delta\rho/\rho\uparrow$ , (%) |
|------------|---------------------------------|
| Fe/Cr      | 108                             |
| Co/Cu      | 115                             |
| NiFe/Cu/Co | 50                              |
| FeCo/Cu    | 80                              |
| NiFeCo/Cu  | 35                              |
| Ni/Ag      | 26                              |
| Co/Au      | 18                              |

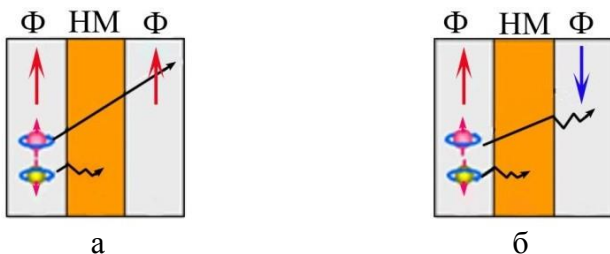


Рис. 3.4. Спін-залежне розсіювання в тришаровій плівковій системі при паралельній орієнтації векторів намагніченості магнітних шарів (а) та антипаралельній (б). Ф – ферромагнітний матеріал; НМ – немагнітний матеріал

Товщину шарів, як правило, вибирають виходячи з того, щоб у кожному шарі відстань, на якій електрон зберігає певну орієнтацію спіну, була набагато більшою за товщину цього шару. Така умова звичайно добре виконується при товщинах менших 10 нм і визначається експериментальним шляхом. Електрон повинен пройти через кілька плівкових шарів, перш ніж орієнтація його спіну зміниться. Кожна магнітна межа поділу може діяти як фільтр для спіну і чим буде більша кількість меж поділу, на яких електрони будуть розсіюватися, тим сильніше відбуватиметься ефект фільтрування. За рахунок цього і відбувається збільшення ефекту ГМО при збільшенні кількості розділюючих шарів у мультишарі, що проілюстровано на рис. 3.5.

Спін-залежне розсіювання електронів на межі поділу обумовлене також неузгодженістю ґраток контактуючих матеріалів, а крім цього залежить від ступеня узгодженості рівнів Фермі та зон провідності на цих межах. На рис. 3.6 приведена залежність величини МО від товщини немагнітного прошарку Cr та Cu для мультишарів Cr(5)/[Cr( $d_{Cr}$ )/Fe(2)]<sub>n</sub>/Cr(10)/Si(111) та [Fe(1,5)/Cu( $d_{Cu}$ )]<sub>60</sub>/П, з якого бачимо, що при збільшенні немагнітного прошарку обмінна взаємодія між шарами заліза поступово

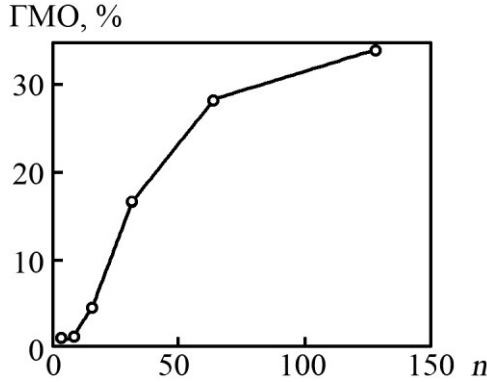


Рис. 3.5. Залежність ГМО ефекту від кількості фрагментів ( $n$ ), що повторюються в мультишарі  $[\text{Co}(1)/\text{Cu}(1)]_n$ , отримана при  $T = 4,2 \text{ K}$  [14]

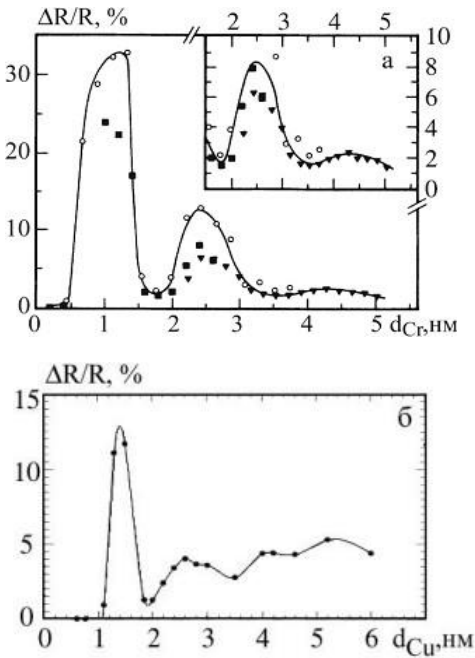


Рис. 3.6. Осцилююча залежність величини МО від товщини Cr (а) та Cu (б) для зразків:

$\text{Cr}(5)/[\text{Cr}(d_{\text{Cr}})/\text{Fe}(2)]_n/\text{Cr}(10)/\text{Si}(111)$  отриманих при  $\blacktriangledown, \blacksquare$  -  $40^\circ\text{C}$  ( $n = 30$ ),  $\circ$  -  $125^\circ\text{C}$  ( $n = 20$ ) [15], та  $[\text{Fe}(1,5)/\text{Cu}(d_{\text{Cu}})]_{60}/\text{П}$  при  $T = 4,2 \text{ K}$  [16], відповідно (в дужках товщина в нм)



зменшується, а сама залежність має загасальний осциляційний характер.

Отримані результати авторами [17], які досліджували плівкову систему  $[\text{Fe}(x)/\text{Pd}(0,3 \text{ нм})]_{100}$ , свідчать також про осциляційну залежність намагніченості від товщини шару Fe: при значеннях  $x = 0,124$  і  $0,193$  нм спостерігалися максимуми намагніченості; при  $x = 0,9; 1,4 - 1,7$  та  $2, 3$  нм – мінімуми, які пояснюються квантовими розмірними ефектами в електронній структурі мультишару. Великих значень ГМО-ефекту не було отримано, але на відміну від попередніх систем, в усіх зразках двокомпонентної плівкової системи під дією температури та зміни концентрації відповідно до стехіометричного складу [18] спостерігалася ПМА вздовж осі легкого намагнічування  $c$  у фазі  $L1_0$  [19, 20].

Величину ГМО прийнято вимірювати у відсотках і розраховувати за формулою:

$$\text{ГМО} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad \text{або} \quad \text{ГМО} = \frac{R_{\uparrow\uparrow} - R_{\uparrow\downarrow}}{R_{\uparrow\downarrow}},$$

де  $R(H)$  та  $R(0)$  – опір зразка у зовнішньому магнітному полі та при його відсутності;  $R_{\uparrow\downarrow}$  та  $R_{\uparrow\uparrow}$  – електричний опір плівкової системи, коли магнітні моменти феромагнітних шарів є антипаралельно намагніченими та орієнтованими вздовж магнітного поля відповідно.

Вимірювання МО проводиться за дво- або чотириточковою схемою, остання дозволяє уникнути додаткового опору провідників (рис. 3.7).

МО можна вимірювати в двох геометріях, коли електричний струм проходить у площині зразка паралельно шарам (СПВП або СІР (англ.)) та перпендикулярно до плівкової системи (СПП або СРР (англ.)) (рис. 3.8). У плівкових системах із перпендикулярною геометрією спостерігається більший ефект МО (ГМО) завдяки усуненню струму

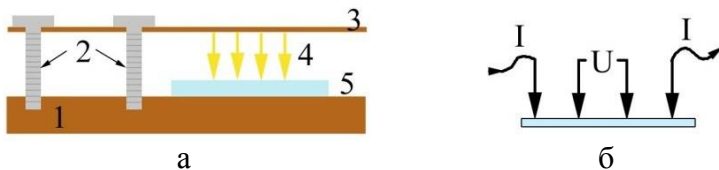


Рис. 3.7. Схематичне зображення столику для вимірювання МО (а) та схема ввімкнення (б) відповідно: 1 – мідна пластина, що забезпечує тепловідведення; 2 – притисні гвинти; 3 – гнучка текстолітова пластина; 4 – позолочені контакти; 5 – зразок

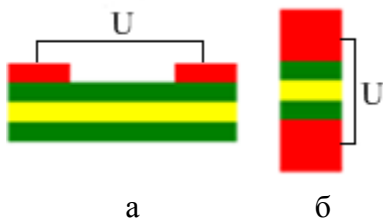


Рис. 3.8. Схема вимірювання МО: а – СПВП; б – СПП

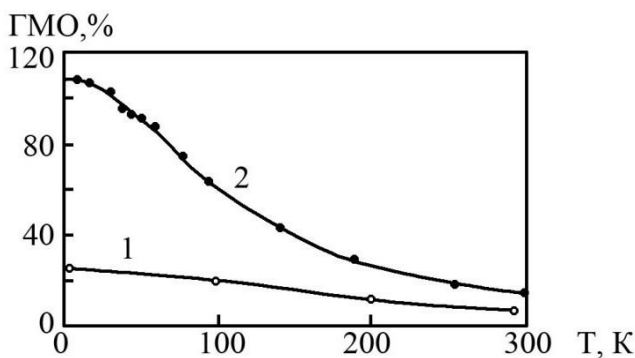


Рис. 3.9. Температурна залежність ГМО мультишару  $[Fe(3)/Cr(1)]_{100}$  для різних геометрій вимірювання: СПВП (1) та СПП (2) [15]. (U дужках товщина в нм)

шунтування, що проходить через немагнітні шари, які розділяють феромагнітні. У цьому випадку всі носії відчувують спін-залежне розсіювання при перетинанні кожної межі поділу багат шарової структури. На рис. 3.9 наведена залежність величини ГМО для різних геометрій вимірювання та зміни температури навколишнього середовища.

Ефект ГМО є різновидом МО, поряд із ним існують також анізотропний (АМО), тунельний (ТМО), колосальний (КМО) магнітоопір.

Подібним до ГМО є ТМО, що спостерігається в магнітних тунельних переходах, в яких феромагнітні металеві шари розділені тонким ізолюючим шаром, наприклад  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Електропровідність існує внаслідок квантового тунелювання через ізолятор. Величина тунельного струму між двома магнітними шарами модулюється кутом між векторами намагнічування у двох шарів. Магніторезистивна залежність для системи  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  наведена на рис. 3.10. На величину всіх МО-ефектів істотно впливає значення температури, в табл. 3.2 наведені експериментальні дані величини ТМО при низьких (4,2 К) кімнатних (300 К) температурах.

Ефект КМО може становити дуже великі величини, внаслідок чого відбувається зміна опору на кілька порядків. Це

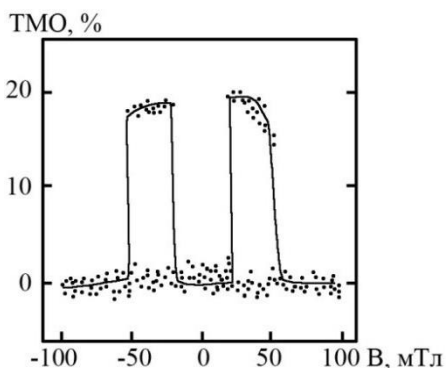


Рис. 3.10. Залежність ТМО від системи  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$  при  $T = 4,2 \text{ К}$  [15]

Таблиця 3.2

**Вплив температури на ТМО плівкових систем [15]**

| Система   | ТМО, %              |                     |
|---|---------------------|---------------------|
|   | $T = 4,2 \text{ K}$ | $T = 300 \text{ K}$ |
| CoFeB/MgO/CoFeB   | 1010                | 500                 |
| Co <sub>2</sub> Cr <sub>0,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> /MgO/Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>                        | 317                 | 109                 |
| Co <sub>2</sub> FeAl <sub>0,5</sub> Si <sub>0,5</sub> /MgO/ Co <sub>2</sub> FeAl <sub>0,5</sub> Si <sub>0,5</sub> | 390                 | 220                 |
| Co <sub>2</sub> MnGe/MgO/ Co <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>   | 376                 | 160                 |

явище спостерігається у сполуках із структурою перовскиту  $\text{Re}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$ , де Re – тривалентні іони La, Pr, Y, Nd та ін., а Me – двовалентні іони Pb, Sr, Ca, Ba та ін. В основі КМО лежить перехід метал-діелектрик в межах температури Кюрі, при цьому магнітні поля становлять до декількох тесла. Остання властивість робить застосування матеріалів КМО досить обмеженим.

**3.3. Спін-вентильні структури**

Спінтроніка – сучасна галузь електроніки, яка вивчає теорію і практику створення приладів, принцип дії яких побудований на ефекті ГМО і магнітному тунелюванні. Основний функціональний елемент спінтроніки – плівкова спін-клапанна структура, зміна станів електронних елементів якої відбувається за рахунок зміни провідності під дією зовнішнього магнітного поля.

Структури, в яких спостерігається ГМО-ефект, являють собою магнітні багатошарові системи та мультишари, псевдо спін-вентильні структури, спінові вентиля та гранульовані тонкі плівки (рис. 3.11).

Мультишар складається з почергово нанесених тонких шарів феромагнітного матеріалу, розділених немагнітним шаром. За відсутності зовнішнього магнітного поля магнітні моменти феромагнітних шарів орієнтуються антипара-

лельно, як показано пунктирними і суцільними стрілками (рис. 3.11 а). При певній величині магнітного поля вони орієнтуються паралельно вздовж поля (суцільні стрілки).

Псевдоспін-вентиль (його ще називають спін-вентиль із незакріпленим шаром) – це сандвіч із магнітожорстких і магнітом’яких магнітних шарів (рис. 3.11 б). За рахунок того, що їх значення коерцитивної сили мають різну величину, то й перемикання (перемагнічення феромагнітних шарів) відбувається при різних магнітних полях.

Спін-вентиль (рис. 3.11 в, 3.12 а) являє собою плівкову систему, у якої магнітний момент верхнього (або нижнього) феромагнітного шару закріплений антиферомагнетиком (FeMn, IrMn, NiO, PtMn). Його дія не поширюється на нижній (верхній) шар, внаслідок чого його називають вільним. Типові спін-вентильні залежності МОКЕ та магнітоопору наведені на рис. 3.12 (б, в). Спін-вентильні структури із незакріпленим верхнім шаром використовуються як кутові датчики.

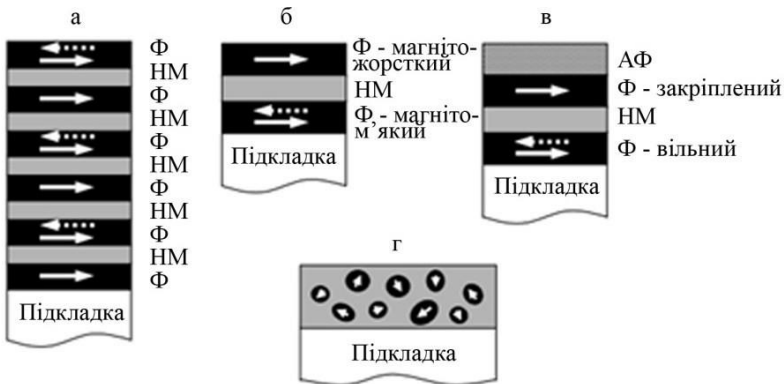


Рис. 3.11. Плівкові системи в яких спостерігається ГМО ефект: мультишар (а), псевдоспін-вентиль (б), спін-вентиль (в) і гранульовані сплави (г) (із праці [21])

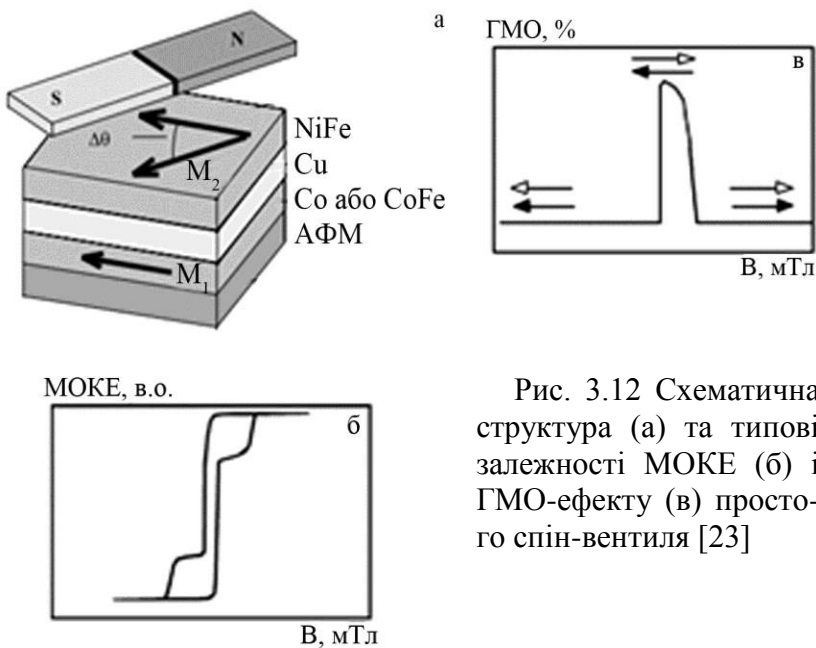


Рис. 3.12 Схематична структура (а) та типові залежності МОКЕ (б) і ГМО-ефекту (в) простого спін-вентилля [23]

При формуванні магнітних металевих гранул в немагнітній матриці відбувається утворення гранульованих плівок. За відсутності зовнішнього поля магнітні моменти гранул орієнтовані випадковим чином (рис. 3.11 г), при його появі вони орієнтуються в певному напрямку. Найбільш дослідженими є системи Fe-Ag, Co-Cu та Co-Ag (рис. 3.13). У гранульованих магнітних наноплівках механізм ГМО пов'язаний зі спін-залежним розсіюванням електронів на магнітних нанокластерах, розміщених у немагнітній матриці. Їх структура являє собою діаманітну (Cu, Bi, Ag, Au, Pb) або парамагнітну (Pt, Pd, Re, Al) матрицю, що містить включення феромагнітного матеріалу (Co, Fe, Ni). Наноплівки на основі гранульованих сплавів являють собою цікаві об'єкти через наявність у них ГМО-ефекту, а також через малий рівень шумів, відсутність доменних стінок, порівняно з феромагнітними сплавами.

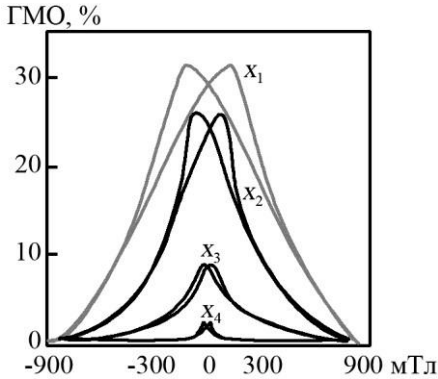


Рис. 3.13. Залежність ГМО ефекту від концентрації Со у плівковому сплаві  $\text{Co}_x\text{Ag}_{100-x}$ , де  $x_{1,2,3,4} = 26, 41, 52$  та  $82$  ат.%, відповідно, ( $T = 10 \text{ K}$ ) [22]

Узагальнювальні дані стосовно величини магніторезистивного ефекту та прикладеного зовнішнього магнітного поля, при якому спін-вентильна структура повністю перемагнічується, наведені в табл. 3.3.

Успішно застосовуються плівкові спін-вентильні структури для створення сенсорів кута повороту, швидкості обертання і амплітуди коливань об'єктів. До таких об'єктів достатньо закріпити досить мініатюрний постійний магніт, що буде змінювати намагніченість верхнього магнітного шару спін-вентильної структури датчика, розміщеного під ним. Сигнал, зчитуваний з датчика, буде змінюватися залежно від напрямку магнітного моменту верхнього магнітного шару. Плівкові структури, в яких реалізується ГМО

Таблиця 3.3

**Порівняння магніторезистивних залежностей різних ГМО структур [15]**

| ГМО структура       | Величина ГМО, % | Поле насичення $B_s$ , мТл |
|---------------------|-----------------|----------------------------|
| Мультишар           | 10-70           | 10-500                     |
| Псевдо спін-вентиль | 8-20            | 2-8                        |
| Спін-вентиль        | 4-14            | 1-4                        |
| Гранульований сплав | 8-40            | 20-1000                    |

ефект, використовуються також як датчики магнітного поля, що ефективно можна застосовувати в низько- та високочастотному діапазонах при кімнатній температурі.

У комп'ютерній техніці на основі спін-вентильної структури були розроблені головки для запису/зчитування магнітної інформації. Надзвичайна їх чутливість при зменшених розмірах дозволила зменшити фізичний розмір біта інформації при вже існуючих технологіях створення функціонального покриття жорстких дисків.

Компанією Motorola були розроблені комірки оперативної пам'яті, вони являють собою спін-вентильні плівкові структури, що потребують мінімальних енергозатрат для запису та зберігання інформації.

На сьогоднішній день крім простого спін-клапана, що може бути аналогом будь-якого діодного елемента, розроблені, наприклад, ізолюючі структури або такі більш складні активні елементи, як спіновий транзистор (розроблені в 1990 році С. Даттою і Б. Дасом [23]) чи спінові ємнісні накопичувачі [24]. Крім того, досягнення спінтроніки набувають багато інших застосувань, наприклад при виробництві персональних відеорекодерів (тюнєрів для захоплення відеосигналу з аналогових приладів), апаратури телебачення високої чіткості (HDTV), DVD-приводів з інтерференцією в ближньому полі (NFR).

### **Питання для самоперевірки**

1. Яка тенденція розвитку магнітних носіїв інформації?
2. У чому різниця між МО і ГМО?
3. Що називається спін-залежним розсіюванням електронів? Чи може воно спостерігатися в одношаровій плівці?
4. За рахунок чого виникає осцилююча залежність МО?
5. Поясніть явища АМО, ТМО, КМО.
6. Що називається спін-вентильними структурами?



7. Які фактори впливають на величину ГО ефекту?
8. Области застосування пристроїв, що керуються зовнішнім магнітним полем.

### Список літератури

1. Одноворець Л. В. Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових матеріалів в умовах фазоутворення : монографія / Л. В. Одноворець, С. І. Проценко, А. М. Чорноус; за заг. ред. проф. І. Ю. Проценка. – Суми : СумДУ, 2011. – 203 с.
2. Ferromagnetic resonance and damping in granular Co–Cr films with perpendicular anisotropy / P. Krivosik, S. S. Kalarickal, N. Mo et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 052509.
3. Srinivasan K. Thermal effects on the magnetization reversal process and its interpretation in perpendicular magnetic recording media / K. Srinivasan, B. R. Acharya, G. Bertero // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 113912-1 – 113912-7.
4. Distinguishing the ultrafast dynamics of spin and orbital moments in solids / C. Boeglin, E. Beaurepaire, V. Halte et al. // *Nature.* – 2010. – V. 465. – P. 458 – 462.
5. New R. The future of magnetic recording technology / SPRING 2007–2008 seminar/public lecture series Topics in International Advanced Technology Research «Novel memory technologies and their applications».
6. Fe-Pd thin films as a model system for self-organized exchange coupled nanomagnets / T. Schied, A. Lotnyk, C. Zamponi et al. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108. – P. 033902-1-6.
7. Perpendicular magnetic tunnel junctions using Co-based multilayers / Z.R. Tadisina, A. Natarajarathinam, B.D. Clark et al. // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 107. – P. 09C703-1-3.
8. Wood R. Future hard disk drive systems / R. Wood // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. – V. 321. – P. 555–561.
9. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic super-

lattices / M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 61, № 21. – P. 2472 – 2476.

10. Дехтярук Л. В. Гігантський магнеторезистивний ефект у магнітних полікристалічних мультишарах / Л.В. Дехтярук, І. Ю. Проценко, А. М. Чорноус // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2008. – Т. 6, № 1. – С. 1–8.

11. Vovk V. Thermal stability of a Co/Cu giant magnetoresistance (GMR) multilayer system / V. Vovk, G. Schmitz // *Ultramicroscopy* – 2009. – V. 109 – P. 637–643.

12. Shinjo T. *Nanomagnetism and Spintronics* / T. Shinjo. – Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2009. – 344 p.

13. Monsma D. J. *The Spin-valve Transistor* / D. J. Monsma. – Drukkerij Wormgoor BV : Almelo, 1998. – 191 p.

14. Parkin S. S. P. Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr / S. S. P. Parkin, N. More, K. P. Roche // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 64. – P. 2304–2308.

15. Oscillatory interlayer exchange and magnetoresistance in Fe/Cu multilayers / F. Petroff, A. Barthelemy, D. H. Mosca, et al. // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44. – P. 5355–5357.

16. Kottcamp E. H. *Alloy Phase Diagrams* / E. H. Kottcamp, E. L. Langer. – USA : ASM International, 1992. – V. 3. – 200 p.

17. Lukaszew R. A. Highly ordered FePt and FePd magnetic nano-structures : Correlated structural and magnetic studies / R. A. Lukaszew, A. Cebollada, C. Clavero // *Physica B.* – 2006. – V. 384. – P. 15–18.

18. Magnetic anisotropy in  $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$  ( $x = 0.30, 0.44, 0.55, 0.67,$  and  $0.78$ ) alloy film grown on  $\text{SrTiO}_3(001)$  and  $\text{MgO}(001)$  by molecular beam epitaxy / C. F. Wang, K. M. Kuo, C. Y. Lin et al. // *Solid. State Commun.* – 2009. V. 149. – P. 1523–1526.
19. Ehrenreich H. Published in *Solid State Physics* / H. Ehrenreich, F. Spaepen // Academic Press. – 2001. – V. 56. – P. 113–237.
20. GMR in co-evaporated Co-Ag granular thin films / M.M.P. de Azevedo, G.N. Kakazei, A.F. Kravetz et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – V. 196–197. – P. 40–42.
21. Design and performance of GMR sensors for the detection of magnetic microbeads in biosensors / J. C. Rife, M. M. Miller, P. E. Sheehan et al. // *Sens. Actuat. A.* – 2003. – V. 107. – P.209–218.
22. Daughton J. M. GMR applications / J. M. Daughton // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – № 192. – P. 334–342.
23. Основи спітроніки : матеріали, прилади та пристрої / Куницький Ю. А., Курилюк В. В., Одноворець Л. В. та ін. – Суми : Сумський державний університет, 2013. – 127 с.

## РОЗДІЛ 4. АЛОТРОПНІ МОДИФІКАЦІЇ КАРБОНУ

**Карбон (C)**? або вуглець – хімічний елемент 4-ї групи головної підгрупи 2-го періоду періодичної системи Менделєєва, порядковий номер 6, атомна маса – 12 а. о. м. Карбон є одним із поширених елементів земної кори, складаючи близько 0,1 % її маси. Сполуки вуглецю є основою всіх живих організмів.

Простої речовини під назвою вуглець не існує, але він має декілька алотропних модифікацій у залежності від типу гібридизації ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ), які у свою чергу, мають свої власні назви (табл. 4.1).

Алотропні модифікації карбону за своїми властивостями найбільш радикально відрізняються один від одного, від м'якого до твердого, непрозорого до прозорого, абразивного до мастильного, недорогого до дорогого.

**Гібридизація орбіталей** – суперпозиція різних, але близьких за енергією орбіталей цього атома, з виникненням тієї самої кількості числа нових гібридних орбіталей, однакових за енергією. Гібридизація атомних орбіталей відбувається при виникненні ковалентних зв'язків між атомами.

Таблиця 4.1

### Алотропні модифікації карбону залежно від типу гібридизації

| Карбон  |   |        |                  |
|---|---|--------|------------------|
| $sp^3$  | $sp^2$  | $sp$   | $sp^3/sp^2$      |
| Алмаз (кубічний), лонсдейліт (гексагональний алмаз) | Графіт, графен, фулерени, астралени, нанотрубки, нановолокна, скловуглець | Карбін | Аморфний вуглець |

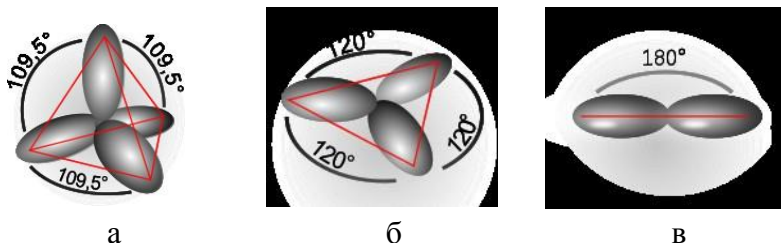


Рис. 4.1. Види гібридизації електронних оболонок: а –  $sp^3$ ; б –  $sp^2$ ; в –  $sp$

$sp^3$ -гібридизація відбувається при змішуванні однієї  $s$ - і трьох  $p$ -орбіталей (рис. 4.1. а). Виникає чотири однакові орбіталі, розміщеня одна щодо іншої під кутами тетраедрів  $109^\circ 28'$ . Прикладом  $sp^3$ -гібридизації є кристалічна ґратка типу алмазу.

$sp^2$ -гібридизація відбувається при змішуванні однієї  $s$ - і двох  $p$ -орбіталей (рис. 4.1. б). Утворюється три гібридні орбіталі з осями, розташованими в одній площині й спрямованими до вершин трикутника під кутом  $120^\circ$ . Негібридна  $p$ -атомна орбіталь перпендикулярна до площини і, як правило, бере участь в утворенні  $\pi$ -зв'язків. Прикладом  $sp^2$ -гібридизації є графіт.

$sp$ -гібридизація відбувається при змішуванні однієї  $s$ - і однієї  $p$ -орбіталей (рис. 4.1. в). Утворюються дві рівноцінні  $sp$ -атомні орбіталі, розміщені лінійно під кутом  $180^\circ$  і спрямовані в різні боки від ядра атома. Дві інші негібридні  $p$ -орбіталі розміщені у взаємно перпендикулярних площинах. Прикладом  $sp$ -гібридизації є карбін або насичені полімери.

Ці основні типи гібридизації є лише наближеним якісним уявленням. Для конкретної молекули чи конкретного кристала співвідношення між атомними орбіталами в складі молекулярних орбіталей та кути між хімічними зв'язками визначаються конкретними квантово-хімічними розрахунками та симетрією хімічних структур.

**Алотропія** – існування одного й того самого хімічного елемента у вигляді двох і більше простих речовин, різних за будовою і властивостями, – так званих алотропічних (алотропних) модифікацій або форм. Явище алотропії обумовлено або різним складом молекул простої речовини (алотропія складу), або способом розміщення атомів чи молекул у кристалічній ґратці (алотропія форми).

Розглянемо алотропні модифікації карбону, що становлять значний інтерес з точки зору їх застосування в електроніці.

#### 4.1. Алмаз

Алмаз – кристалічна речовина, прозора, сильно переломлює промені світла, дуже тверда, не проводить електричного струму, погано проводить тепло,  $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$ ;  $T_{\text{пл.}} = 3730 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}} = 4830 \text{ }^\circ\text{C}$ . У структурі алмазу кожний атом вуглецю знаходиться в стані  $sp^3$ -гібридизації і має чотирих сусідів, які розташовані у вершинах правильного тетраедра, весь кристал являє собою тривимірний каркас, з цим пов'язана висока твердість алмазу, найвища серед природних речовин. Кристалізується у вигляді двох поліморфних модифікацій – кубічної і гексагональної (рис. 4.2). Алмаз – найтвердіша з відомих у природі речовин.

Елементарна комірка просторової кристалічної ґратки алмазу є гранецентрований куб з 4 додатковими атомами, розташованими всередині куба, на  $1/4$  великих діагоналей. Розмір ребра елементарної комірки  $a_0 = 0,357 \text{ нм}$  (при  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $P = 1 \text{ атм}$ ). Найкоротша відстань між двома сусідніми атомами  $c = 0,154 \text{ нм}$ . Атоми вуглецю в структурі алмазу утворюють міцні ковалентні зв'язки з чотирма сусідніми атомами, спрямованими під кутом  $109^\circ28'$  один відносно одного.

Теплопровідність чистої міді становить  $380\text{-}390 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,

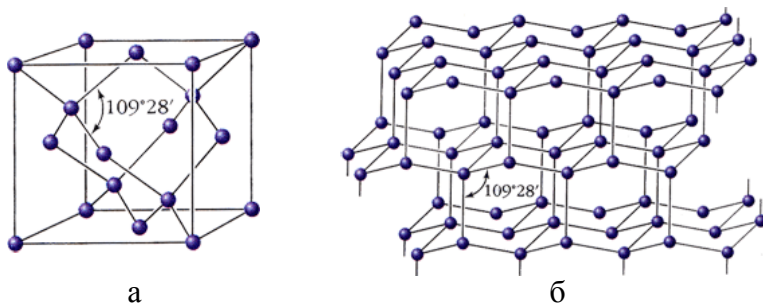


Рис. 4.2. Кристалічна ґратка кубічного (а) та гексагонального алмазу (б) [1]

а аналогічний показник для алмазу – від 1000 до 2600 Вт/(м·К), залежно від чистоти кристалів.

Виняткова твердість алмазу (алмазний порошок як відхід при обробці природного алмазу, так і отриманий штучно) набуває застосування у промисловості: його використовують як абразив, для виготовлення ножів, свердел, різців, точильних дисків і тому подібних виробів, тому що вони ріжуть швидше і служать довше. Деякі застосування алмазних матеріалів наведені у табл. 4.2.

Алмази використовують для створення покриттів, застосовуваних у реактивних літаках і космічних кораблях, включаючи станцію Pioneer, запущену в 1978 році з метою вивчення Венери, яка повинна була витримувати екстремальні температури і умови.

Перспективне використання алмазу в елементах мікроелектроніки, особливо у пристроях із потужними струмами і високовольтній електроніці через високі значення пробивної напруги і теплопровідності. При виготовленні напівпровідникових приладів на основі алмазу використовуються легований бором алмаз, що має *p*-тип провідності, або фосфором – *n*-тип. Через велику ширину забороненої зони алмазні світлодіоди працюють в ультрафіолетовій області спектра.

Таблиця 4.2

**Застосування алмазних матеріалів [2]**

| Технічне застосування                   | Тип алмазного матеріалу               | Імплантація |
|---|---------------------------------------|-------------|
| Зносостійкі покриття                    | Алмазні або алмазоподібні плівки      |             |
| Тепловідводи                            | Монокристали, полікристали, плівки    |             |
| Діоди, транзистори                      | Синтетичний алмаз, епітаксійні плівки | +           |
| Лавинно-пробитні діоди                  | Кристали ідеальної структури          | +           |
| Детектори частинок и квантів, дозиметри | Природний і синтетичний алмаз, плівки | +           |
| Ультрафіолетові випромінювачі           | Монокристали і плівки                 | +           |
| Інфрачервоні випромінювачі              | Всі види алмазів                      | +           |
| Термістори                              | Монокристали малих розмірів           | +           |

Крім того, до високотехнологічних галузей застосування технічних алмазів відносять прецизійну механічну обробку з малими допусками керамічних деталей для аерокосмічної промисловості, радіаторів для електронних ланцюгів, лінз для устаткування лазерного випромінювання; полірування кремнієвих пластин і дисководів; ряд операцій в комп'ютерній промисловості. Алмази, отримані методом CVD, можна застосовувати для виготовлення дуже потужних лазерів. Алмазні комп'ютерні чіпи більш довговічні, тому що вони можуть працювати при температурі до 1000 °С, у той час як кремнієві комп'ютерні чіпи виходять із ладу приблизно при 150 °С. Це означає, що алмазні



комп'ютерні чіпи, ймовірно, зможуть працювати на більшій тактовій частоті або швидкості і зможуть перебувати у навколишньому середовищі з високою температурою.

## 4.2. Карбін

Про карбін та його властивості відомо небагато, в природі його сліди були зафіксовані в деяких метеоритах та хмарах міжзоряного пилу, а в лабораторних умовах вдалося синтезувати ланцюги карбіну з максимальною довжиною 44 атоми. Карбін представляє собою білий порошок, що складається з ланцюгів з'єднаних атомів вуглецю подвійним або чергуванням потрійного та одинарного зв'язків. Група вчених на чолі з Мінгджі Луї встановила, що молекули карбіну майже не розтягуються, є гнучкими, міцними  $6,0-7,5 \cdot 10^7$  Н·м/кг, що майже вдвічі більше за графен ( $4,7-5,5 \cdot 10^7$  Н·м/кг), та хімічно стійкими. Установлено, що при вигинанні ланцюга карбіну, внаслідок появи додаткових напружень між атомами вуглецю, змінюється ширина забороненої зони, і в ньому проявляються напівпровідникові властивості. Використовуючи таку особливість даний матеріал може застосовуватися при виготовленні різних мікроелектромеханічних систем, наприклад датчика положення. Можна створити ефективні сховища для водню, синтезуючи атоми кальцію з карбіном. Подібно до графену карбін має велику питому поверхню, оскільки його товщина становить один атом вуглецю, внаслідок цього він може використовуватися в пристроях збереження електричної енергії – акумуляторних батареях, суперконденсаторах тощо [3, 4].

### 4.3. Графіт

Графіт – м'яка речовина сірого кольору зі слабким металевим блиском, добре проводить електричний струм і тепло, має густину  $\rho = 2,09\text{--}2,23 \text{ г/см}^3$ .

Як і в алмазі, у графіті кожен атом вуглецю утворює один з одним чотири зв'язки. Однак ці зв'язки не однакові. Три з них є  $\sigma$ -зв'язками, утвореними в результаті перекривання  $sp^2$ -орбіталей атомів вуглецю. Усі вони розміщуються в одній площині під кутом  $120^\circ$ , утворюючи безперервну плоску сітку, що складається з правильних шестикутників, у кутах яких знаходяться атоми вуглецю. Четвертий  $p$ -зв'язок утворюється за рахунок перекривання пелюстків  $p$ -орбіталей вище і нижче від площини, у якій розташовані атоми вуглецю (рис. 4.3).  $\pi$ -зв'язок утворює суцільну електронну хмару по всьому шару атомів вуглецю, як і у випадку металевого зв'язку. Вуглецеві шари графіту пов'язані дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Ці особливості будови графіту й обумовлюють такі його властивості, як електропровідність, шаруватість тощо.

Графіт є сильно анізотропним твердим тілом. Міжплощинна відстань між шарами становить  $0,335 \text{ нм}$  порівняно з відстанню між атомами  $0,142 \text{ нм}$ .

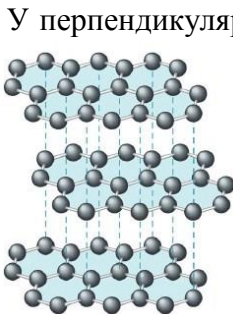


Рис. 4.3. Кристалічна ґратка графіту

У перпендикулярному напрямку до моношарів вуглецю графіт має напівпровідникові властивості, провідність якого визначається позитивно зарядженими дірками. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку відносно шарів приблизно на два – три порядки перевищує провідність, ніж у перпендикулярному. У монокрystalі графіту тепло перено-

ситься, головним чином, уздовж шарів атомів вуглецю, що приводить до анізотропії теплопровідності. Електропровідність і теплопровідність графіту мають різну природу. Остання визначається тепловими коливаннями ґраток монокристала.

Графіт широко використовується у радіотехнічній промисловості при виготовленні плівкових і об'ємних резисторів, в основу яких покладений високий питомий опір графіту. Цей тип резисторів успішно застосовується в широкому спектрі промислової і побутової електроніки, починаючи від джерел живлення і закінчуючи професійними підсилювачами і телекомунікаційним обладнанням.

З графіту виготовляють тиглі, човники для виробництва надтвердих сплавів. Він на дотик слизький (жирний) і завдяки такій властивості він використовується як суха змащувальна речовина, яка покращує антифрикційні властивості і до того ж має гарні електропровідні властивості [5].

#### 4.4. Графен

Графен – представляє собою двовимірну гексагональну кристалічну решітку товщиною в 1 атом, тобто це шар атомів вуглецю у структурі графіту (рис. 4.4). Без опори графен має тенденцію згортатися, але може бути стійким на підкладці. А. К. Гейму і К. С. Новосьолову у 2010 році була присуджена Нобелівська премія з фізики за «передові досліді з двовимірним матеріалом – графеном», який

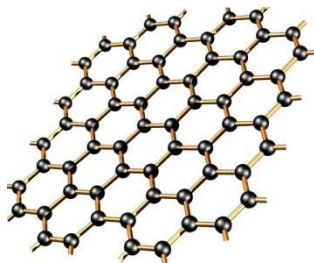


Рис. 4.4. Схематичне зображення графену

був відкритий у 2004 році.

При отриманні графену виникають труднощі у тому,

щоб отримати саме один шар атомів вуглецю. У домашніх умовах такий експеримент також можна провести, для цього треба клейка стрічка (скотч) і графіт (стержень звичайного олівця).

Приклеївши скотч до поверхні графіту, ви отримаєте на ньому сірий відбиток, у якомусь місці буде моношар атомів вуглецю, тобто графен. Цей метод отримання графену називається методом липкої стрічки або мікромеханічного розшарування, але для промислового виробництва такий спосіб не підходить. Один із методів отримання – термічне розкладання карбіду кремнію (SiC) при температурах близько 3070 К, що робить сам процес енергозатратним і вимагає особливих термостійких матеріалів. Також можна використовувати метод радіочастотного плазмохімічного осадження з газової фази або осадження при високому тиску й температурі (для отримання плівок великої площі). За рахунок того, що графен легко відшаровується, створення на його базі комп'ютерів буде, можливо, подібне до друку документів на струменному принтері. Саме такий підхід до створення графенових схем запропонували дослідники з Кембриджського університету (Великобританія). Але пошуки ідеального технологічного процесу виготовлення графену ще тривають.

Завдяки своїм унікальним властивостям графен може набути широкого використання при створенні нових матеріалів інноваційної електроніки, тому що він – найтонший об'єкт, який був коли-небудь отриманий, має високу міцність, пружність і теплопровідність, оптичну прозорість, добре проводить електричний струм, а носіями заряду в ньому є безмасові ферміони Дірака [6]. Графен у зовсім недалекому майбутньому цілком може стати базою наноелектроніки, яка прийде на зміну кремнієвій електроніці – потенціали для зростання «продуктивності» кремнію вже вичерпуються, тому зміна поколінь, можливо, вже не за

горами. Використання графену як ключового матеріалу транзисторів та інших напівпровідникових приладів має величезний потенціал для того, що б його можна було розглядати як гідну заміну кремнієвим технологіям. Саме цей потенціал і перспективи привертають увагу таких виробників напівпровідникової продукції, як IBM, Samsung, Texas Instruments і Intel.

Наприклад, компанія Samsung Electronics проводить розробки зі створення на його основі гнучких екранів (графен замінить оксиди індію та олова). Такий екран зможе змінатися практично необмежену кількість разів, не втрачаючи своїх властивостей.

Однак найперспективніший напрямок використання графену – створення надшвидких графенових транзисторів і процесорів на їх основі.

Новий польовий транзистор був розроблений на основі графену командою вчених Манчестерського університету, яку очолюють лауреати нобелівської премії професори А. Гейм і К. Новосьолов (рис. 4.5). Він складається з двох шарів графену, що розділені шаром діелектричного матеріалу (нітрид бору або дисульфід молібдену). Вийшов керований тунельний діод, у якому електрони від одного шару графену проходять крізь шар діелектрика на інший шар за допомогою тунельного ефекту. При прикладенні до

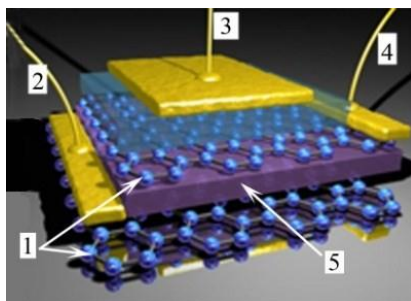


Рис. 4.5. Схематичне зображення вертикального польового транзистору на основі графену: 1 – шари графену; 2 – стік; 3 – керувальний електрод; 4 – витік; 5 – відокремлювальний шар діелектрика (BN або MoS<sub>2</sub>). Із роботи [7]

поверхні графенової плівки електричного потенціалу певної величини відбуваються сильні зміни величини енергетичного бар'єра тунелювання електронів. У результаті чого вийшов вертикальний польовий транзистор, що працює при кімнатних температурах, що в майбутньому зможе підвищити ступінь інтеграції електронної техніки [7]. Відомості інших вчених свідчать про створені графенові транзистори, які здатні працювати на частотах від 100 до 300 ГГц, з рухливістю носіїв заряду більше ніж  $10^6 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при низьких температурах [6].

Проблемою розроблених графенових транзисторів є те, що вони пропускають високі значення електричних струмів, тому не можуть монтуватися на кристали сучасних комп'ютерних мікросхем, через те що кристали чіпів розплавляються менш ніж за 1 секунду. Іншою перешкодою для використання графену як альтернативи кремнієвій електроніці є відсутність енергетичної щільності між зоною провідності і валентною зонами, що розсіювання потужності у вимкненому стані [8].

Вуглець не має рівних собі як провідного матеріалу із настільки тонкою і жорсткою структурою, особливо у формі графену та деяких типів нанотрубок. Поєднання двох видів дасть величезний потенціал таким електронним компонентам, як суперконденсатори, оскільки завдяки масивній площі поверхні він може зберігати величезні обсяги енергії у невеличкому об'ємі. Авторами [9] були вирощені нанотрубки на шарі графену (рис. 4.6), кріплення яких відбувається за рахунок кілець із семи атомів, таким чином було створено новий гібридний матеріал – безшовний провідник. Цей гібрид може бути найкращим можливим матеріалом для багатьох приладів збереження енергії та електроніки (електродів для акумуляторів та приладів).

Вирощений ліс нанотрубок може становити до 120 мкм у висоту, за рахунок чого дуже зростає загальна площа

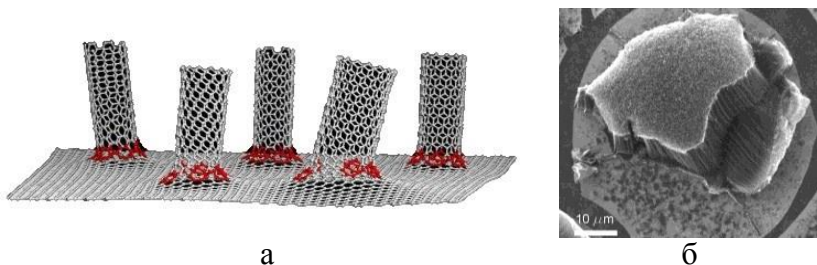


Рис. 4.6. Схематичне (а) та електронно-мікроскопічне (б) зображення нанотрубок вирощених на шарі графену з використанням безшовної технології [9]

поверхні (рис. 4.6 б).

Також графен можна використовувати як підкладки при проведенні біологічних досліджень за допомогою просвічуочної мікроскопії.

На основі графену отримані нові матеріали – графан і флюорографен, в яких упорядковано розміщуються атоми водню та фтору. Велика щільність атомів водню у графані, які знаходяться з обох сторін графенової площини, при цьому  $sp^3$ -гібридизовані атоми вуглецю зміщуються в площині вгору та вниз (рис. 4.7 а), привертає увагу вчених з метою розроблення засобів для зберігання водню [10].

Авторами роботи [11] були проведені дослідження графану з приєднаними атомами літію, натрію і калію. Отримано, що на атомах металів може адсорбуватися молекулярний водень (рис. 4.7 б). Проблема агрегування (зв'язування) атомів металів у кластери на графані відсутня, оскільки кожен атом вуглецю зв'язаний з воднем, що обмежує рух металу по поверхні графану.

Було показано, що така структура може утримувати до 6,1 вагового відсотка водню, що становить 0,074 кілограми молекулярного водню на 1 літр.

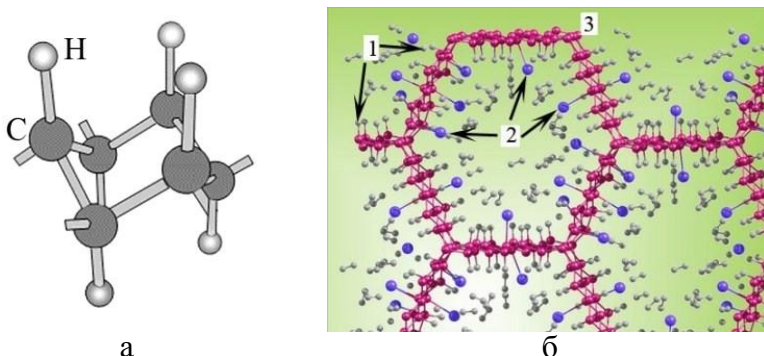


Рис. 4.7. Схематичне зображення кристалічної структури графтану (а) та пористий матеріал на основі графтану з приєднаними атомами лужних металів: 1 – атоми водню; 2 – атоми металу; 3 – вуглець (б). Із робіт [10] та [11] відповідно

#### 4.5. Властивості фулеренів, їх застосування та методи отримання

У 1985 році група дослідників – Роберт Керл, Харолд Крото, Річард Смоллі, Хіс і О’Брайєн (у 1996 р. присуджена Нобелівська премія з хімії) – досліджували мас-спектри парів графіту, отриманих при лазерному опроміненні (абляції) твердого зразка, і виявили піки з максимальною амплітудою, що відповідали кластерам з 60 і 70 атомів вуглецю. Вони припустили, що ці піки відповідають молекулам  $C_{60}$  і  $C_{70}$  і висунули гіпотезу, що молекула  $C_{60}$  має форму зрізаного ікосаедра симетрії  $I_h$  (рис. 4.8). Для молекули  $C_{70}$  була запропонована структура з більш витягнутою еліпсоїдальною формою симетрії  $D_{5h}$ . Такі з’єднання отримали назву фулеренів, а найбільш поширена молекула  $C_{60}$  – бакмінстерфулерену, на ім’я американського архітектора Річарда Бакмінстера Фулера, який застосовував для спорудження куполів своїх будівель п’яти- і шестикутники, які є



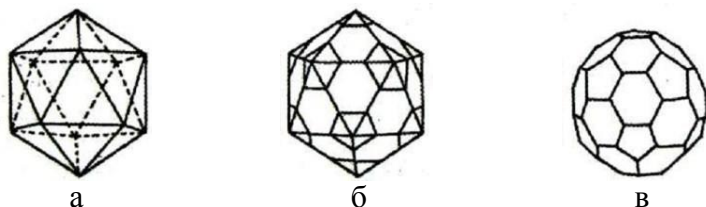


Рис. 4.8. Прозорий ікосаедр (а), ікосаедр із лініями відсікання вершин (б) та фулерен (в) [12]

основними структурними елементами молекулярних каркасів усіх фулеренів.

**Фулерени (бакмінстерфулерени, бакіболи, футболе-ни)** – це молекулярні сполуки, які належать до класу алотропних форм вуглецю і представляють собою опуклі замкнуті багатокутники, що складаються з парного числа трьохкоординованих атомів вуглецю (рис. 4.9).

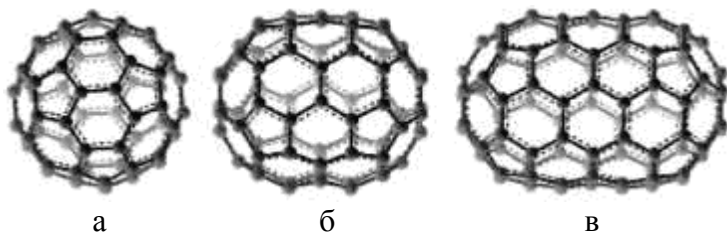


Рис 4.9. Зовнішній вигляд фулеренів: а –  $C_{60}$ , б –  $C_{70}$ , в –  $C_{90}$

У молекулах фулеренів атоми вуглецю розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, з яких складається поверхня сфери або еліпсоїда. Самий симетричний і найбільш повно вивчений представник сімейства фулеренів – фулерен  $C_{60}$ , в якому вуглецеві атоми утворюють зрізаний ікосаедр, що з складається із 20 шестикутників і 12 п'ятикутників (тобто кожен атом вуглецю фулерену  $C_{60}$  належить одночасно двом шести- і одному п'ятикутнику) і

нагадує футбольний м'яч. Сполуки, що складаються із менше ніж 60 атомів вуглецю є нестійкими. Радіус молекули  $C_{60} = 0,3512$  нм. У молекулі  $C_{60}$  атоми вуглецю зв'язані між собою ковалентним зв'язком, і мають два типи: подвійний (C = C) – сторона між двома шестикутниками ( $0,144 \pm 0,001$  нм) та одинарний (C-C) – сторона між п'ятикутником і шестикутником ( $0,139 \pm 0,001$  нм). П'ятикутники між собою не з'єднуються, а шестикутники дещо відрізняються від правильних.

Фулерен  $C_{60}$  має чорний колір, в інертному середовищі стійкий до 1200 К, густина  $1,69$  г/см<sup>3</sup> (для порівняння у графіту –  $2,3$  г/см<sup>3</sup>, алмазу –  $3,5$  г/см<sup>3</sup>), ширина забороненої зони 1,5 еВ, має низьку теплопровідність та нерозчинний у воді.  $C_{60}$  після обробки високим тиском має високі значення твердості, у декілька разів більшу твердості алмазу.

Наступним за поширеністю є фулерен  $C_{70}$ , що відрізняється від фулерену  $C_{60}$  вставкою з 10 атомів вуглецю в екваторіальну область  $C_{60}$ , в результаті чого молекула  $C_{70}$  виявляється витягнутою і нагадує своєю формою м'яч для гри в регбі або диню. Складається із 25 шестикутників і 12 п'ятикутників.

Фулерени малорозчинні у воді і розчиняються в ряді органічних розчинників. Установлено, що фулерени  $C_{60}$  і  $C_{70}$  погано розчиняються в полярних розчинниках (типу спиртів), в ацетоні і т. п., однак мають високий показник розчинності в толуолі, тетрахлоретані та в інших розчинниках. Із підвищенням температури розчинність фулеренів знижується [13].

Так звані вищі фулерени, що містять більшу кількість атомів вуглецю (до 400), утворюються в значно менших кількостях і часто мають досить складний ізомерний склад. Серед найбільш вивчених вищих фулеренів можна виділити  $C_n$ ,  $n = 74, 76, 78, 80, 82, 84, 90, 94$  і  $96$ .

$C_{60}$  при кристалізації із розчину або газової фази утворюють молекулярний кристал під назвою **фулерит** (має модифікації – ГЦК з  $a = 1,417$  нм, гексагональну, ОЦК і ПК (рис. 4.10)).

Кристалічна ґратка м'яка і може подібно до графіту, стискатися. Між молекулами фулерену в кристалі існує слабкий ван-дер-ваальсівський зв'язок, обумовлений тим, що в електрично-нейтральній молекулі негативний заряд електронів і позитивний заряд ядра рознесені в просторі. У результаті, молекули можуть поляризувати одна одну, тобто приводити до зміщень у просторі центри позитивного і негативного зарядів, що обумовлює їх взаємодію.

При кімнатних температурах кристал  $C_{60}$  має ГЦК решітку (стала ґратки  $a_1 = 1,415$  нм), а при зниженні температури відбувається фазовий перехід першого роду ( $T_{кр} \approx 260$  К) і кристал  $C_{60}$  змінює свою структуру на просту кубічну ( $a_2 = 1,411$  нм) [14]. При температурі  $T > T_{кр} = 260$  К молекули  $C_{60}$  хаотично обертаються навколо свого центру рівноваги з частотою  $10^{12} \text{ с}^{-1}$  [15], а при її зниженні до критичної дві осі обертання заморожуються. Повне заморожування обертань відбувається при 165 К. При  $T = 86$  К

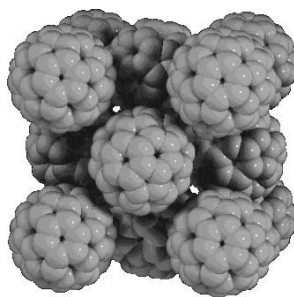
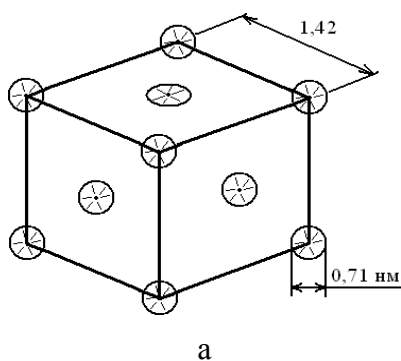


Рис. 4.10. Кристалічна ґратка фулериту: а – схематичне зображення; б – об'ємний вигляд

в результаті фазового переходу кристал стає склоподібним.

Кристалічна будова  $C_{70}$  при температурах порядку кімнатної має ОЦК-ґратку з невеликою домішкою гексагональної фази [16].

Твердий фулерит є напівпровідниковим матеріалом з шириною забороненої зони 1,5 eV і може використовуватися в оптоелектронних приладах, оскільки реагує навіть на видиме світло.

Фулерени хімічно-нейтральні, і можуть лише вступати в реакції приєднання. В середину молекули  $C_{60}$  можуть поміститися деякі атоми металів (La, Gd, Be, Ca) та інертних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe), такі молекули називаються **ендофулеренами** (ендоендральне з'єднання, ендоендрал) – це фулерен, що містить в середині себе один або кілька атомів або молекул [17]. Синтезовані ендофулерени мають сегнетоелектричні, парамагнітні, і діамагнітні властивості, завдяки чому вони застосовуються в електроніці.

Поєднання фулеренів із металами називається **фулеридами** (позначаються  $M@C_{60}$ ). В результаті взаємодії металу із вуглецевим каркасом, метал має позитивний заряд та зміщений відносно центру фулерену. Лужні метали утворюють  $MC_{60}$ ,  $M_3C_{60}$ , де M – атом лужного металу, при високих тисках формуються  $M_4C_{60}$  і  $M_6C_{60}$ , із перебудовою кристалічної структури. У 1991 р. було встановлено, що легування твердого  $C_{60}$  невеликою кількістю лужного металу призводить до утворення матеріалу із металічною провідністю, який при низьких температурах переходить в надпровідник. Легування проводять парами металів при високих температурах, при цьому формується структура типу  $M_3C_{60}$ . Першим таким металом був K, перехід сполуки  $K_3C_{60}$  у надпровідний стан відбувається при температурі 19 K, це рекордне значення для молекулярних надпровідників. Структура  $RbCs_2C_{60}$  стає надпровідною вже при 33 K, а сплав  $RbTlC_{60}$  – при 42,5 K [15]. Але такі фулериди дуже

чутливі до впливу атмосферного повітря та пари води.

Приєднання до  $C_{60}$  радикалів, які містять метали платинової групи, дозволяє отримати феромагнітні матеріали на основі фулерену.

**Гіперфулерени** – високосиметричні фулерени  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{960}$ , які містять всередині себе більш дрібні фулерени  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , та інші. Такі сполуки називають «матрьошка», «цибулина», а також «екзофулерен». Позначаються  $C_{60}@C_{240}$ .

Чудові можливості надають **гідрофулерени** (різні типи сполук фулерену з воднем). Завдяки компактному і безпечному зберіганню водню в цих матеріалах стає можливим перехід до епохи сонячно-водневої енергетики. Гідрофулерени дають можливість безпосереднього перетворення сонячної енергії та застосування водню як екологічно чистого палива та енергоносія.

Теоретично фулерен можна нагідризувати до 7,7 мас.%  $H_2$ . На практиці отримують з'єднання  $C_{60}H_{2-48}$ , що містять 0,28–6,25 мас.%  $H_2$ . Гідрофулерени  $C_{60}H_{10-26}$  – це коричневий порошок з ГЦК-граткою, збільшення кількості водню приводить до формування ОЦК-гратки, що являє собою білий порошок [18].

#### 4.6. Методи отримання фулеренів

При формуванні  $C_{60}$  вважали, що відірвані від шару графіту при абляції плоскі шари із шестикутною структурою згортаються в чашечки – половинки фулерену  $C_{60}$ , які з'єднуються з меншими фрагментами графіту в цілий фулерен.

Проведені експерименти показали, отримання  $C_{60}$  за всіма різними умовами (згоряння бензолу, абляція полімерів, вищих оксидів вуглецю та  $C_2H_2$ ) свідчать про наявність інших шляхів синтезу  $C_{60}$ . Вирішальним став експеримент



Рис. 4.11. Схема отримання фулеренів із графіту [19]

із локальним упродовженням аморфного ізоотопу  $C_{13}$  у графітові електроди, в результаті якого було отримано однорідне перемішування ізоотопів вуглецю в новоутворених фулеренах. Це свідчить про утворення фулеренів з атомів та іонів, добре перемішаних у каналі дуги або в крапельній фазі [20]. Загальна схема формування фулеренів подана на рис. 4.11.

Для отримання фулеренів найчастіше використовують наступні методи: розпилення (сублімація) графіту та розкладання матеріалів (газів), що у своєму складі містять вуглець.

Для того щоб розпилити графіт, його необхідно нагріти до температур вищих за 2000 К, для цього використовують такі методи нагрівання:

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

Найбільш ефективний спосіб отримання фулеренів ґрунтується на термічному розкладанні графіту. За оптимальних умов генерації молекул фулеренів нагрівання графіту повинне бути помірним, у результаті чого продукти його розпаду будуть складатися з фрагментів, що є елементами структури молекул фулерену. При цьому руйнуються зв'язки між окремими шарами графіту, але не відбувається розкладання вуглецю, що випаровується, на окремі атоми. За цих умов отримані фрагменти включають в себе шестикутні конфігурації атомів вуглецю, з яких і відбувається складання молекули  $C_{60}$  та інших фулеренів [21].

Найбільш зручний і широко розповсюджений метод екстракції фулеренів з продуктів термічного розкладання графіту (фулереновмісної сажі), а також подальшої сепарації та очищення фулеренів базується на використанні розчинників і сорбентів з використанням рідкої хроматографії. Цей метод має кілька стадій. На першій стадії сажа, що містить фулерени, обробляється за допомогою неполярного розчинника, для чого використовується бензол, толуол та інші речовини. При цьому фулерени, що мають значну розчинність в зазначених розчинниках, відокремлюються від нерозчинної фракції, вміст якої становить близько 70–80 %. Типове значення розчинності фулеренів у розчинах, що використовуються для їх синтезу, становить декілька десятих часток мольного відсотка.

Випарювання отриманого таким чином розчину фулеренів приводить до утворення чорного полікристалічного порошку, що являє собою суміш фулеренів різного гатунку. Типовий мас-спектр подібного продукту показує, що екстракт фулеренів на 80–90 % складається з  $C_{60}$  і на 10–15 % – з  $C_{70}$ . Крім того, є невелика кількість (соті відсотків) вищих фулеренів, виділення яких з екстракту є досить складним технічним завданням [21].

## 4.7. Застосування фулеренів

Велике майбутнє чекає фулерени як новий клас напівпровідникових матеріалів. Дослідження в цьому напрямку вже дозволили створити надпровідні (52 К) дірково-леговані структури, що нагадують польовий транзистор.

Молекулярний кристал фулерену є напівпровідником з шириною забороненої зони  $\sim 1,5$  eV і його властивості багато в чому аналогічні властивостям інших напівпровідників. Тому низка досліджень була пов'язана з питаннями використання фулеренів як нового матеріалу для традиційних програм в електроніці: діод, транзистор, фотоелемент і т. п. Їх перевагою порівняно з традиційним Si є малий час фотовідгуку (одиниці наносекунд). Проте істотним недоліком виявився вплив кисню на провідність плівок фулеренів і, отже, виникла необхідність у захисних покриттях. У цьому сенсі більш перспективно використовувати молекулу фулерену як самостійний нанорозмірний пристрій і, зокрема, як підсилювальний елемент.

Під дією видимого ( $> 2$  eV), ультрафіолетового і більш короткохвильового випромінювання фулерени полімеризуються, і в такому вигляді не розчиняються органічними розчинниками. Із використанням фулеренового фоторезиста було отримано структуру із субмікронною роздільною здатністю до 20 нм при травленні Si електронним пучком через маску з полімеризованої плівки C<sub>60</sub>.

Введення фулеренів в органічні системи приводить до зміни структурних, спектральних, фотопровідних, мас-спектрометричних та нелінійнооптичних властивостей органічних матричних матеріалів. Знаходження кореляції в змінах зазначених властивостей дозволяє істотно розширити сфери використання фулеренів і матеріалів на їх основі [13].



На сьогодні оперативна пам'ять має значні габарити та є досить енергозатратною, тому дослідники спробували вирішити цю проблему шляхом використання польових транзисторів на основі фулеренів, але і тут були перешкоди. По-перше, фулерен при роботі в атмосферному повітрі втрачав свою структуру і окиснювався. По-друге, зразки з високою рухливістю електронів вдалося отримати лише при вирощуванні епітаксійних фулеренових транзисторів при 520 К. Але електронні компоненти при цьому виходили не гнучкі. Тому дослідник Elad Mentovich з Тель-Авівського університету (Ізраїль) запропонував оточити молекули  $C_{60}$  шаром молекул оксиду вуглецю. Їх основне завдання – не дозволити атомам кисню дістатися до фулеренового шару. Таким чином, на основі фулеренів  $C_{60}$  зроблено транзистор, що здатний виконувати функції оперативної пам'яті та накопичувати енергію, подібно до конденсатора. Цей молекулярний транзистор розміром кілька нанометрів здатний зберігати і передавати інформацію на досить високій швидкості [22].

Авторами S. Ami та C. Joachim з Centre d'Elaboration des Materiaux et d'Etudes Structurales (Тулуза, Франція) була запропонована конструкція польового транзистора з використанням скануючого тунельного мікроскопу (рис. 4.12). Транзистор представляє собою два точкових наноконтакти, що розміщуються по боках молекули  $C_{60}$  на відстані 1–5 нм.

Один з електродів є витоком, інший –стоком. Третій контакт – кантилевер або маленький п'єзоелектричний кристал. Вістря голки мікроскопа розміщують над фулереном. Завдяки властивостям молекули  $C_{60}$  така конфігурація виявляється надчутливою до переміщення кантилеверу. Спочатку, при наближенні голки до молекули фулерену, струм зростає експоненційно, через що посилюється перекриття хвильових функцій. При більш тісному контакті

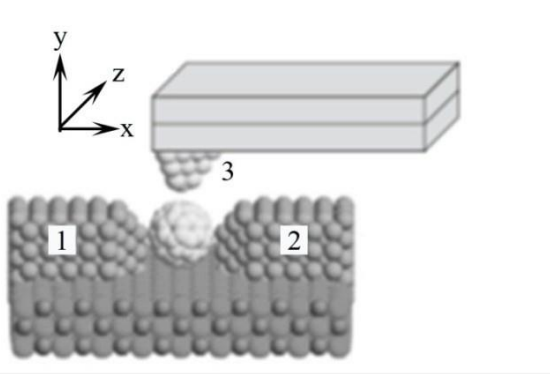


Рис. 4.12. Схематичне зображення польового транзистора з використанням молекули фулерену: 1 – стік; 2 – витік; 3 – кантилевер, що виконує функції затвора [23]

$C_{60}$  відчуває ефективне стиснення, що приводить до розщеплення електронних станів і до додаткового зростання тунельного струму. Крім того, частина підсилення виникає через позитивний зворотний зв'язок через голку кантилевера. У результаті схема забезпечує зростання тунельного струму на два порядки при переміщенні кантилеверу на 0,1 нм. Очікувані переваги цього елемента – малі розміри, короткий час прольоту електронів в тунельному режимі та високі значення швидкодії активного елемента. Розглядається можливість інтеграції, тобто створення більше ніж одного активного елемента на молекулу  $C_{60}$ . Але і на сьогодні залишаються проблемні питання стосовно роздільної здатності нанолітографії, мікроманіпулювання молекулами [20].

Відбувається створення матеріалів і мікроелектронних виробів спеціального призначення: високоякісні алмазоподібні плівки, зносостійкі тонкоплівкові захисні покриття, матеріали мікросенсорів, субмікронні резистори.

Фулерени використовують як каталізатори при вирощуванні алмазів. Фазовий перехід графіт – алмаз відбувається

при дуже високих температурах і тисках, проте експериментальні результати показали, що додавання незначної кількості фулеренів до графіту істотно знижує показники переходу, і на виході фіксується більша кількість алмазів за коротший проміжок часу. Фулерени утворюють центри кристалізації, на яких відбувається ріст кристалів алмазів, при цьому джерелом вуглецю залишається графіт [24].

Фулерени застосовують для створення нових конструкційних матеріалів з унікальними властивостями для використання в будівництві інженерно-технічних споруд і при виготовленні засобів індивідуального захисту: матеріали з тканини спеціального призначення (стрічки, волокна, вітрила, канати, надміцні нитки тощо) на основі полімерних молекул, модифікованих фулеренами; радіозахисні матеріали на основі графітів, модифікованих фулеренами; бетонополімери підвищеної міцності; надміцні (вище твердості алмазу) насадки і покриття для спеціального інструменту.

Поліпшення експлуатаційних характеристик транспортних засобів та інших спеціальних механізмів: присадки до олив змащення, різко підвищують зносостійкість деталей тертя в машинах і механізмах. Композити тормозних колодок швидкісних транспортних засобів наземного та повітряного транспорту з підвищеною тепловіддачею і зносостійкістю. Думка про те, що фулерени є ідеальним твердим мастилом, експериментально не підтвердилася. Коефіцієнти тертя плівки  $C_{60}$  на кремнії виявилися досить великими (0,55 – 0,80). Для порівняння: коефіцієнт тертя дуба об дуб близький до 0,4, заліза об латунь – 0,2 [25].

Додавання фулеренів дозволяє отримувати нові композиційні матеріали електротехнічного призначення – елементи надпровідних конструкцій на основі фулеренових інтеркаляторів (оборотне впровадження молекул (іонів або атомів) між молекулами або групами (шарами) атомів іншого типу), оптики і радіоелектроніки – матеріали захис-

них екранів для технології «Стелс», матеріали розгалужувачів у волоконно-оптичних мережах, модулятори світла.

Металевий сплав із додаванням фулеренів нейтралізує дію ударної хвилі, він міцніший від сталі у 4 – 5 разів та має кращі показники бронезилетів, при виготовленні яких використовуються карбід кремнію та карбід бору. Проведені дослідження показали, що під час обстрілювання зразка кулями, які летіли зі швидкістю 1,5 км/с, тиск, що виникає, становив близько  $250 \text{ т/см}^2$ , але матеріал не деформувався і залишився неушкодженим [26].

Фулерени  $C_{60}$  застосовують для створення найбільш енергоємних акумуляторів, для синтезу противірусних і протиракових препаратів. Однак їх дослідження і застосування стримує висока ціна фулеренів, у зв'язку з цим їх досліджують ті самі вчені, що отримують.

Сферична структура молекули  $C_{60}$  у поєднанні зі своїм розміром може протистояти вірусу грипу, виконуючи механічну перепону для потрапляння уражених клітин до організму. Похідна  $C_{60}$ /полівінілпіролідон запобігає репродукції вірусу грипу впродовж усього циклу вірусу та його модифікаціям.

Молекула фулерену має високу хімічну активність завдяки великій кількості вільних зв'язків, що здатні приєднувати різноманітні радикали, в тому числі і біологічно активні. Але початкові фулерени розчиняються лише в невеликій кількості органічних розчинників, що ускладнює їх введення в живий організм [24].

На основі фулеренів розробляють високоефективні сорбенти, антибактеріальні, антигрибкові та противірусні засоби, препарати – «пастки» для радіонуклідів, засоби для швидкого виведення з організму отруйних речовин. Завдяки значній концентрації вуглецю фулерени можуть функціонувати як стимулювальні антиоксиданти, що підтримують активність нейронів головного мозку, допомагають

при лікуванні розсіяного склерозу та в 10–100 разів більш ефективніші за вітамін Е [27]. Унікальні механічні властивості вуглецевих наноматеріалів дозволяють на порядок збільшити термін використання протезів у травматології, ортопедії та поліпшити їх зносостійкість.

#### 4.8. Нанотрубки

Технологія отримання вуглецевих волокон діаметром до 10 нм була розроблена в 70-х роках минулого століття, але систематизація методів отримання відбулася пізніше. До відкриття нанотрубок, були відкриті фулерени в 1985 р. Г. Крото, Р. Смоллі, а в 1991 р. С. Іджима використовуючи електронний просвічуючий мікроскоп із високою роздільною здатністю відкрив нові вуглецеві наноструктури, які були порожні в середині, такі утворення отримали назву багат шарові вуглецевих трубок (БВНТ). У 1993 р. дві наукові групи на чолі із С. Іджимою і Д. Бетюном паралельно отримали одношарові (одностінні) вуглецеві нанотрубки (ОВНТ).

Важливість відкриття ОВНТ полягала в їх особливих властивостях, стінки яких склалися із одного шару графіту. Подібність таких структур із фулеренами полягає в розміщенні на кінці трубки фулереноподібних напівсфер.

**ОВНТ** – це безшовні циліндри графену, що закінчуються фулереноподібною півсферою. Відмінними рисами ОВНТ є простота їх будови, менша кількість дефектів і, як наслідок, високі механічні і фізико-технічні характеристики. Разом із тим необхідно зазначити, що практичне застосування цих наноструктур обмежується електронікою і приладобудуванням, де потрібна порівняно невелика кількість вуглецевих нанотрубок високої якості. Отримані нанотрубки майже завжди є кривими і переплутаними одна

з одною, формуючи при цьому по-різному заплутані клубки (рис. 4.13).

Ідеальна ВНТ являє собою згорнуту в циліндр графітову площину з півсферами («шапочками») по краях (рис. 4.14 а). Графітова сітка складається із гексагональних комірок (на бічній поверхні циліндра і його півсферах) і пентагональних комірок, що знаходяться по краям в напівсфер. Діаметр і довжина ВНТ коливаються в межах 0,3–5 нм та 1–500 мкм відповідно [28].

У залежності від хіральності в них можуть проявлятися металеві або напівпровідникові властивості. Термін **хіральність** означає, що два предмети знаходяться у відповідності один до одного як ліва і права руки, тобто являють собою дзеркальне зображення, які не збігаються при спробі їх суміщення у просторі. Наприклад, права рука не збігається зі своїм дзеркальним відображенням, як і сторінка з надрукованим текстом, літери на якій завжди дивляться «в інший бік». Будь-яку геометричну фігуру, яку не можна з'єднати з її відображенням, називають хіральною. Хіральними можуть бути молекули (природна винна кислота  $\text{HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH}$ ) або кристалічна структура (двоокис кремнію – природний кварц рис. 4.14 б) [29].

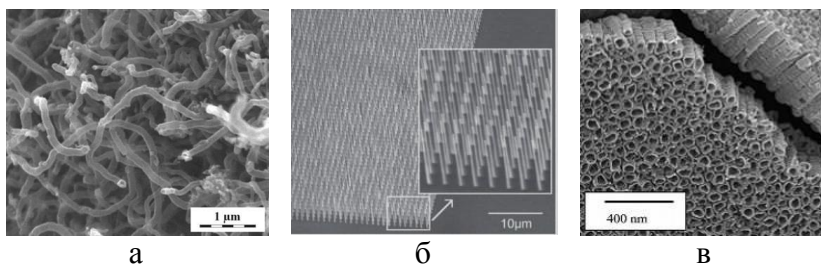


Рис. 4.13. Електронно-мікроскопічне зображення ВНТ (а) та їх «ліс нанотрубок» (б, в) [5]

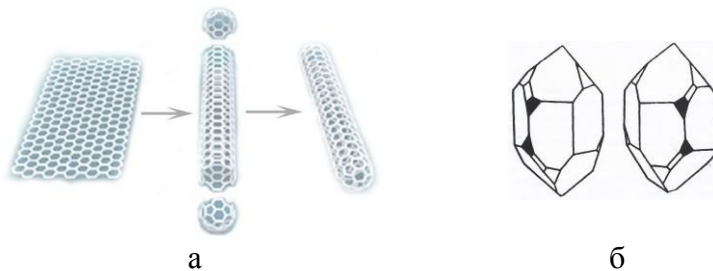


Рис. 4.14. Схематичне формування закритої нанотрубки (а) [5] та зображення правого і лівого кристалів кварцу [29] (б)

Хіральність нанотрубок визначається набором символів  $(n, m)$ , що позначають координати шестикутника, який у результаті згортання площини повинен збігатися з шестикутником, що знаходиться на початку координат. Інший спосіб позначення хіральності полягає у зазначенні кута  $\Theta$  між напрямом згортання ВНТ і напрямом, в якому сусідні шестикутники мають спільну сторону. Від значення кута хіральності залежать фізико-хімічні властивості ВНТ, зокрема, її електричні характеристики. При зміні  $0^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$  електропровідність ОВНТ змінюється від напівпровідникової до металеві [30].

Базис графітового шару визначається за векторами  $a_1$  і  $a_2$  (рис. 4.15), а вектор хіральності ( $C_h$ ) можна подати сумою:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

де  $n$  і  $m$  – цілі числа (індекси хіральності).

Зв'язок між індексами хіральності  $(n, m)$  і кутом  $\Theta$  має такий вигляд:

$$\sin \Theta = \frac{3m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}.$$

Залежно від кута хіральності розрізняють такі типи вуглецевих нанотрубок (рис. 4.16):

- ахіральні зигзагоподібні ( $\Theta = 0^\circ$ ,  $C_h = (n, 0)$ );
- ахіральні кріслоподібні (armchair) ( $\Theta = 30^\circ$ ,  $C_h = (n, n)$ );
- хіральні ( $0 < \Theta < 30^\circ$ ,  $C_h = (n, m)$ ).

З урахуванням обмеження кута хіральності  $0^\circ < \Theta < 30^\circ$ , кут  $60^\circ$  буде еквівалентний  $\Theta = 0^\circ$  для зигзагоподібної нанотрубки через наявність площини симетрії.

У випадку повного опису геометрії нанотрубки необхідно зазначити її діаметр. Індокси хіральності одношарової нанотрубки ( $n, m$ ) визначають її діаметр  $D$ :

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

де  $d_0 = 0,142$  нм – відстань між сусідніми атомами вуглецю у графітовій площині. Діаметр ОВНТ знаходиться в діапазоні 0,3–5 нм.

Радіус ВНТ ( $n, 0$ ) визначається рівнянням  $r = 0,0392 \cdot n$ , а радіус ВНТ ( $n, n$ ) –  $r = 0,0678 \cdot n$  (нм).

Щодо величини мінімального діаметра нанотрубки не існує однозначних даних, але оскільки вона закінчується півсферою фулерену, то їх діаметри повинні збігатися.

Найбільш мінімально-стійким фулереном є  $C_{60}$  з  $d = 0,7$  нм. Нанотрубки мають властивості напівпровідника із забороненою зоною від кількох десятих до одиниць еВ. Причому, чим менший діаметр нанотрубки, тим більша ширина забороненої зони.

**Багатошарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ)** відрізняються від одношарових більш широкою різноманітністю форм і конфігурацій, які проявляються як у поздовжньому, так і в поперечному напрямку. БВНТ, як правило, складаються з одношарових нанотрубок діаметром, що поступово





зростає, розміщених у вигляді концентричних циліндрів, та містять у собі від декількох до десятків ОВНТ, усталених коаксіально одна в одну.

За своєю структурою їх поділяють на БВНТ типу «матрьошка», шестикутна призма – сукупність вкладених один в одного коаксіальних призм та типу «згорток» (рис. 4.17).

Для всіх структур відстань між сусідніми графітовими шарами близька до величини 0,344 нм, подібна до величини міжплощинної відстані кристалічного графіту, у якого  $d_{hkl} = 0,35\text{--}0,365$  нм. Для дефектних БВНТ ця відстань може становити 0,40–0,50 нм.

Відстань між шарами в бездефектних БВНТ залежить від початкового діаметра нанотрубки ( $D_{\text{тр}}$ ) і зменшується в міру його збільшення:

$$d_c = 0,344 + 0,1 \cdot e^{-\frac{D_{\text{тр}}}{2}},$$

де  $d_c$  – відстань між шарами в БВНТ.

Порівняння деяких механічних властивостей одношарових та багатшарових нанотрубок наведені в табл. 4.3.

**Функціоналізовані нанотрубки** утворюються внаслідок зміни складу і структури вихідних нанотрубок за допомогою різних хімічних або фізичних методів. Виділяють три основні методи функціоналізації ВНТ (рис. 4.18) [32]:

- часткове заміщення атомів вуглецю на атоми іншого сорту (легування) або введення у стінки нанотрубок різних дефектів;
- інкапсулювання атомів або молекул в середину нанотрубки, в простір між сусідніми стінками БВНТ або в проміжки між сусідніми нанотрубками, що сформували клубок (пучок);
- приєднання інерідних атомів або молекул до зовнішніх

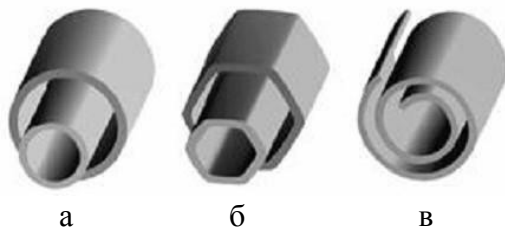


Рис. 4.17. Поперечний переріз БВНТ: а – матрешка; б – шестикутна призма; в – згорток

Таблиця 4.3

**Порівняння механічних властивостей ОВНТ та БВНТ**

| Матеріал                      | Модуль Юга, ТПа | Межа міцності при розтягуванні, ГПа | Відносне подовження при розриві, % |
|-------------------------------|-----------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| ОВНТ <sup>Е</sup>             | 1–5             | 13–53                               | 16                                 |
| Крісло ОВНТ <sup>Т</sup>      | 0,94            | 126,2                               | 23,1                               |
| Зигзаг ОВНТ <sup>Т</sup>      | 0,94            | 94,5                                | 15,6–17,5                          |
| БВНТ <sup>Е</sup>             | 0,2–0,8–0,95    | 11–63–150                           | –                                  |
| Нержавіюча сталь <sup>Е</sup> | 0,186 –0,214    | 0,38–1,55                           | 15–50                              |
| Кевлар*                       | 0,06–0,18       | 3,6–3,8                             | ~ 2                                |

Примітка: <sup>Е</sup> Експериментальні спостереження. <sup>Т</sup> Теоретичні дані. \* Кевлар – синтетичне волокно, що має високу міцність (у п'ять разів міцніше сталі, межа міцності  $\sigma_0 = 3620$  МПа)

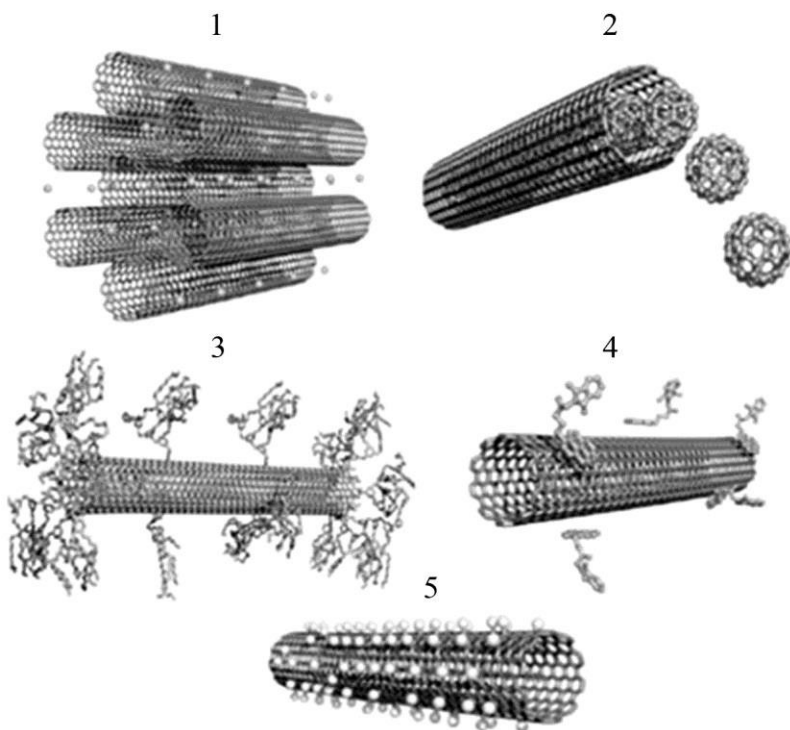


Рис.4.18. Функціоналізовані нанотрубки: 1 – інерідні атоми в пучку нанотрубок; 2 – інкапсулювання частинок усередину ВНТ (піпод – фулерени в нанотрубці); 3, 4 – ковалентна (3) та нековалентна (4) функціоналізація трубок; 5 – атомно-модифіковані нанотрубки (ВНТ модифікована атомами фтору) [32]

стінок нанотрубок, їх кінцевих атомних кілець у випадку відкритих або до «шапочок» (закритих) нанотрубок.

Функціоналізація ВНТ відкриває нові перспективи для подальшого маніпулювання ними у водному або органічному середовищах для їх подальшого використання [33]. Атомне модифікування ВНТ дозволяє отримувати наноматеріали з унікальними властивостями. Наприклад, модифіковані фтором ВНТ використовуються як армовані домішки в композити, матеріали для нанодротів і транзисторів в електронних пристроях, катоди літійових батарейок, компоненти твердих мастил, нових біологічно сумісних матеріалів, необхідних для медицини. Перспективними матеріалами для збереження водню стають ВНТ покриті атомами лужних, лужноземельних або d-металів.

#### **4.9. Механізм росту, розділення та очищення нанотрубок**

ВНТ утворюються в результаті хімічного перетворення вуглецевмісних матеріалів при підвищених температурах. Існує дуже багато моделей щодо механізму росту ВНТ, оскільки на їх формування впливає велика кількість факторів: температура, загальний тиск, джерело газової суміші вуглець-водень та його парціальний тиск, природа каталізатора і його характеристики та ін. Найбільшого поширення, при отриманні нанотрубок методом хімічного осадження, знайшла модель дифузії-осадження, що була запропонована Бейкером. Її суть полягає в наступному. На підкладці з високою температурою формуються сферичні або півсферичні наночастинки каталізатора; їх каталітична активність збільшується внаслідок росту та розкладання летких вуглецевих сполук; атоми вуглецю швидко дифундують через металевий кластер, після його насичення, вони осідають на поверхні частинки [34]. Якщо доставка

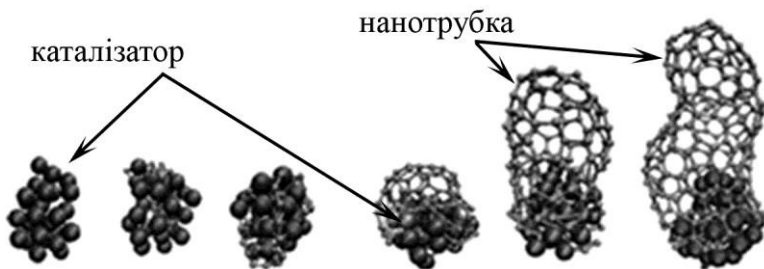


Рис.4.19. Процес формування нанотрубки на каталітичній частинці [34]

вуглецю не припиняється, то на каталітичній частинці формується нанотрубка (рис. 4.19).

Для виготовлення ВНТ підходять майже всі речовини, що в своєму складі містять вуглець, але найчастіше джерелом вуглецю при хімічному синтезі ВНТ використовують метан, ацетилен, етиловий спирт, етилен та моно оксид вуглецю.

Каталізатор – це хімічна речовина, що сприяє прискоренню реакції, але при цьому не входить до продуктів реакції. Як каталізатори найчастіше виступають перехідні метали Fe, Co та Ni, які накопичують вуглець і сегрегують його у вигляді ВНТ або нановолокон, що обумовлено гарною розчинністю вуглецю в цих металах [33]. Їх властивості впливають на формування упорядкованого вуглецю, що обумовлено такими факторами:

- їх каталітична активність у розкладанні нестабільних вуглецевих сполук;
- здатність формування метастабільних (нестійкої рівноваги) карбідів, що не зв’язані один з одним та осідають між атомами металів;
- можливість вуглецю швидко дифундувати через метал;
- здатність формування графітових структур [34].

Останнім часом ряд металів каталізаторів значно розширився – Au, Cu, Ag, Pd, Pt, Mn, Mo, Cr, Sn, Mg, Al, Si, SiC, Ge, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наночастинки алмазу [33].

Для підвищення виходу нановуглецевих матеріалів разом з каталізатором використовують промотировані агенти, наприклад, сульфур, форсфор та їх сполуки (тиофен, сірчистий водень, трифенілфосфін) [33].

Значну роль при створенні ВНТ також відіграє підкладка. У результаті експериментальних досліджень було встановлено, що великий ступінь упорядкованості ВНТ, що вирощуються методом хімічного осадження, спостерігається у випадку використання пористої підкладки з максимальною однорідністю отворів. При цьому бажано, щоб діаметри частинок каталізатора і пор збігалися, а сам металевий порошок містився безпосередньо в порожнинах. Якщо пори мають достатню глибину, а їх поверхнева щільність достатньо велика, нанотрубки ростуть майже строго перпендикулярно до поверхні підкладки і характеризуються високим ступенем однорідності. Цим умовам відповідають наступні матеріали: леговані каталізатором мезопористі пластини оксиду кремнію, мембрани із анодованого оксиду алюмінію, мікропористі кристали AlPO<sub>4</sub> [34].

Усі відомі методи синтезу одношарових, і багатшарових нанотрубок приводять до утворення неоднорідних матеріалів: нанотрубки мають різні діаметри, за рахунок ван-дер-ваальсівської взаємодії збираються в пучки, містять включення інших алотропних модифікацій карбону (аморфний вуглець, фулерени, графітові наночастинки та ін.), кластери металу, що використовувався як каталізатор. Методи очищення фулеренів у випадку нанотрубок не спрацьовують, оскільки продукти термічного розкладу графіту не розчиняються в органічних розчинниках.

Очищення та розділення нанотрубок можна поділити на декілька етапів [35]:

- відділення ВНТ від металевих наночастинок каталізатору та оксидів;
- розділення пучків нанотрубок на окремі об'єкти;
- видалення вуглецевих компонентів продуктів синтезу;
- розділення нанотрубок за розмірами.

Основні технологічні прийоми, що використовуються для очищення і розділення ВНТ:

- розмочування вихідних матеріалів у спеціальних поверхнево-активних розчинниках;
- ультразвукове диспергування колоїдних розчинів;
- фільтрування і центрифугування отриманих суспензій;
- хроматографія;
- окислення на повітрі або кисневій камері;
- оброблення у кислотах;
- високотемпературне відпалювання у вакуумі.

Із вищезазначеного бачимо, що розділення ВНТ є досить клопітливою роботою, при цьому кожен етап обробки впливає на якість та властивості нанотрубок. Так, через ультразвукове диспергування ОВНТ стають коротшими, оскільки для розділення пучків ВНТ необхідно прикладати велику енергію. Внаслідок функціоналізації змінюються початкові електричні та оптичні властивості, використання поверхнево-активних речовин потребує ретельного вимивання, а отже, і додаткових методів обробки [33].

#### **4.10. Властивості нанотрубок та їх застосування**

До основних властивостей ВНТ відносять можливість змінювати тип провідності – від напівпровідникової до металевої та здатність до надпровідності при певних умовах; велику площу поверхні; високу механічну міц-



ність, у тому числі на стискання і на розрив; гнучкість; сумісність з біологічними тканинами; анізотропну теплопровідність; термостабільність; можливість наповнювати ВНТ різними матеріалами (ліками або наночастинками металів); здатність випромінювати щільний потік електронів за дуже низької напруги і флуоресціювати в ближньому інфрачервоному діапазоні [36].

Існують нанотрубки з високою електронною провідністю, що перевищують показники для визнаних провідників (Cu, Ag), а з іншого боку більшість з них - це напівпровідники із шириною забороненої зони від 0,1 до 2,0 еВ. Тому, керуючи їх зонною структурою, можна створити різні електронні прилади.

Авторами роботи [37] були виготовлені голки із БВНТ для скануючої зондової мікроскопії з високою роздільною здатністю: 2–6 нм у площині поверхні зразка і 0,2–0,3 нм по вертикалі. Отримані голки із додаванням БВНТ стійкі до силового впливу, потенційно можливого при підведенні голки до зразка і скануванні поверхні, і лише у 10 % голок спостерігалось подвоєне вістря.

На основі ВНТ можна формувати високоефективні холодні катоди, плоскі дисплеї, основою яких буде матриця із ВНТ (розмір елемента зображення – 1 мкм), пристрої для запису та зчитування інформації з високою густиною. Сучасні методи дозволяють отримувати не лише окремі нанотрубки, але й упорядковані пучки (снопи), колонії і триси. Вони вже використовуються як голки для атомно-силових мікроскопів, якими можна підхоплювати атоми або молекули і переносити їх із місця на місце.

Нанотрубки виявились надзвичайно міцним матеріалом як на розтягання, так і на вигинання. Як показують результати експериментів, модуль Юнга ОВНТ досягає величини в декілька ТПа, що на порядок більше, ніж у сталі (див. табл. 4.3). І якщо в майбутньому вдасться вирощувати на-

нотрубки необмеженої довжини, то такий «трос» товщиною менше людської волосини, що складатиметься з декількох нанотрубок, здатний буде витримувати вантаж масою сотні кілограм.

Як уже зазначалося, завдяки своїм унікальним властивостям нанотрубки знаходять все більше застосування в мікроелектроніці. Наприклад, вигнута нанотрубка за своїми електричними властивостями подібна до діода. Якщо у нанотрубці замінити один із шестикутників на п'ятикутник, а з протилежного боку впровадити семикутник, то в результаті на її кінцях буде фіксуватися різний тип провідності. Наприклад, з одного боку, щодо вигину може бути металева провідність, а з іншого – напівпровідникова. У цьому випадку така нанотрубка зі зломом буде являти собою структуру типу «метал – напівпровідник» з односторонньою (як і у діода Шотткі) провідністю (рис. 4.20).

Інше, не менш цікаве застосування нанотрубок, – це створення польових транзисторів, в яких вони виконують роль каналу провідності (рис. 4.21). Польові нанотранзистори мають менші розміри порівняно із кремнієвими, для яких теоретична межа мініатюризації компонент становить 12 нм, і виготовляють методом нанесення на кремнієву пластину двох електродів (стік і витік транзистора), між якими розміщують нанотрубку, що виконує роль затвора. Швидкодія такого транзистора набагато перевищує швидкодію кремнієвих транзисторів. За деякими оцінками, нанотрубка може працювати на частоті в 1 ТГц, що в сотні разів більше від швидкості сучасних комп'ютерів. В даний час вже створені пристрої на основі нанотрубок, що працюють на частотах до 30 ГГц. Це досягається за рахунок високої рухливості електронів в нанотрубках (в кремнії цей параметр становить  $1400 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , а в нанотрубках - близько  $10^5 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ ).

У транзисторах на основі ВНТ висока рухливість носіїв

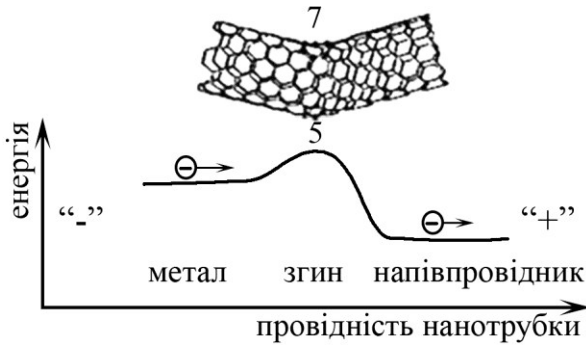


Рис. 4.20. Зміна типу провідності нанотрубки внаслідок її деформації шляхом впровадження в графітову сітку п'яти- і семикутника [14]

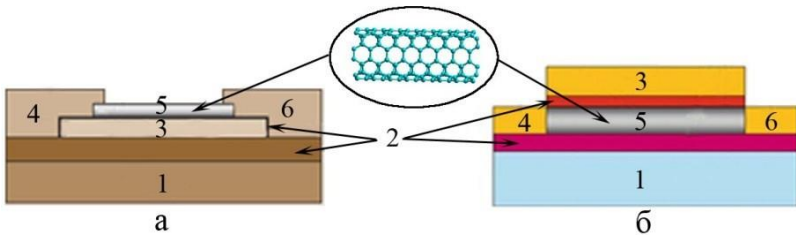


Рис. 4.21. Схематичне зображення польового транзистора на основі нанотрубки, з різним положенням затвору (а, б): 1 – підкладка (Si); 2 – ізолюючий шар; 3 – керуючий затвор; 4 – стік; 5 – нанотрубка; 6 – витік [38, 39]

заряду, але й великий гістерезис на залежності струм стоку від напруги на затворі. Ця особливість була врахована авторами [40], які на основі польового транзистора створили елемент пам'яті, що здатен витримувати більше 10 000 циклів запису/видалення з часом доступу до 100 нс.

Процес виробництва транзисторів на основі ВНТ можна значно спростити завдяки технології друку транзисторів фарбою, що складається з вуглецевих нанотрубок. Крім того, можливий синтез Y-подібних нанотрубок, які самі по собі вже можуть виконувати функції транзистора, без будь-яких додаткових елементів.

Ідеальною в плані геометрії є циліндрична форма транзистора. Один циліндр, виконує функції каналу провідності, області стоку і витоку, який оточений співвісним порожнистим циліндром з діелектричного матеріалу, а зверху розміщений ще один співвісний металевий циліндр, що виконує функції затвора. Таким чином, у моделі ідеального транзистора передбачено використання поєднання діелектрика з металевим затвором. Ця геометрія дозволяє мінімізувати струми витоку і поліпшити всі характеристики транзистора [41].

Маніпулювати окремими ОВНТ досить складно, оскільки виникає проблема їх розміщення в потрібному місці з необхідною орієнтацією, ці фактори стають істотною перешкодою при масовому виготовленні приладів. Проте у деяких випадках можна використовувати пучки нанотрубок у вигляді тонкої плівки. Однорідність властивостей плівки з ОВНТ досягається шляхом статистичного усереднення властивостей окремих нанотрубок із пучка. За рахунок цього відбувається більша повторюваність результатів порівняно з окремими ОВНТ, властивості яких залежать від їх хіральності. Використовуючи такий підхід створюються діоди, транзистори, елементи логічних схем, сонячні батареї, дисплеї та інші датчики [33].

Японськими дослідниками запропоновано для відведення тепла із середини кристала мікросхеми використовувати ВНТ (рис. 4.22), теоретична теплопровідність яких становить від 3000 до 3500 Вт/м·К, що приблизно в десять разів вище, ніж теплопровідність Cu (400 Вт/м·К). При цьому коефіцієнт теплового розширення ВНТ менший, ніж у Cu, тому нанотрубки будуть створювати менші механічні напруження в кристалі Si внаслідок теплового розширення.

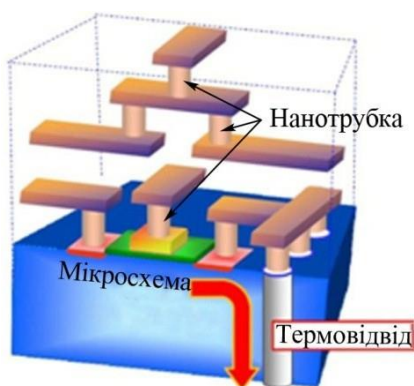


Рис. 4.22. Відведення тепла від Si кристалу за допомогою нанотрубок [42]

Але експериментально отримані значення теплопровідності (на 2012 р.) нанотрубок становлять 170–260 Вт/м·К [43]. Для вирощування ВНТ використовувалася методика під назвою «STEP», що дозволила отримати графен при відносно низькій температурі, а за рахунок зміни її показники за спеціальною схемою створити умови для зникнення дефектів у сформованій плівці, щоб на виході отримати графен із заданими властивостями [44].

Нанотрубки з великою питомою поверхнею використовуються як електроди для електролітичних конденсаторів із великою питомою потужністю [21].

Електрофізичні параметри нанотрубок дуже чутливі до наявності різних газів. Авторами [45] був розроблений макетний зразок наносенсору на основі БВНТ як чутливого елемента для аналізу багатокомпонентних газових сумішей, що може розпізнавати:  $\text{H}_2$  з концентрацією 0,001–1 %;  $\text{CO}$  – 0,0001–1 %;  $\text{CO}_2$  – 0,0001–1 %;  $\text{CH}_4$  – 0,001–1 %. Сенсор являє собою мікросхему розміром 10 x 10 мм, що включає в себе чотири модулі: резистивний, терморезистивний, ємнісний та іонізаційний. Такий підхід дозволяє фіксувати одразу чотири електрофізичні параметри (деякі наведені на рис. 4.23), що підвищує точність і час спрацювання датчика.

Завдяки своїй ефективності, економічності та дешевизні напівпровідникові плівки  $\text{SnO}_2$  знайшли широке застосування як твердотільні датчики газу. Їх принцип роботи базується на модуляції поверхневої провідності полікристалічного напівпровідника при взаємодії з газами. Експериментальні дослідження показали, що додавання невеликої кількості (1,72 %) БВНТ приводить до покращення газової чутливості ( $S = R_a/R_g$ , де  $R_a$ ,  $R_g$  – електричний опір на повітрі та при напущеному газі відповідно) датчиків газу на основі  $\text{SnO}_2$  (табл. 4.4) [46].

Нанотрубку можна заповнювати різними речовинами,

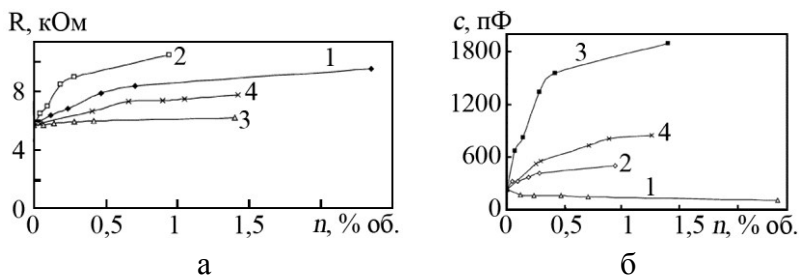


Рис. 4.23. Характеристики резистивного (а) та ємнісного (б) модуля сенсора від концентрації газів [35]: 1 –  $\text{CH}_4$ ; 2 –  $\text{CO}_2$ ; 3 –  $\text{H}_2$ ; 4 –  $\text{CO}$

Таблиця 4.4

**Вплив додавання БВНТ на чутливість газового датчика  
[36]**

| Матеріал             | етанол              |      | ацетон              |      | пропанол            |     |
|----------------------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|-----|
|                      | $T, ^\circ\text{C}$ | $S$  | $T, ^\circ\text{C}$ | $S$  | $T, ^\circ\text{C}$ | $S$ |
| $\text{SnO}_2$       | 120-400             | 1,55 | 260                 | 1,43 | 330                 | 1,7 |
| $\text{SnO}_2$ :БВНТ | 330                 | 8    | 360                 | 12,5 | 320                 | 17  |

при цьому вона може бути носієм матеріалу або ізольованою оболонкою, з метою запобігання електричного контакту з речовиною та її хімічної взаємодії з оточуючими об'єктами. Капілярні властивості зберігають свою природу та у випадку трубок з манометровим діаметром. За рахунок капілярного ефекту нанотрубки можна заповнювати легувальними матеріалами, для цього необхідно, щоб один її кінець був «відкритий» (видалити одну з півсфер). Розплавлений метал при змочуванні внутрішньої поверхні легко проникає в нанотрубку, наприклад, діаметр найтоншого дроту зі свинцю становить 1,5 нм [24].

### Питання для самоперевірки

1. Які особливі властивості вуглецю?
2. Назвіть основні алотропні модифікації карбону.
3. Завдяки чому вуглець широко використовується в електроніці?
4. Історія виникнення фулеренів та їх властивості.
5. Кристалічна структура фулеритів.
6. Области застосування фулеренів.
7. Методи отримання та виділення фулеренів.
8. Одношарові та багатошарові нанотрубки.
9. Поняття хіральності нанотрубок.

## 10. Застосування ВНТ.

### Список літератури

1. <http://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/> – Мишенина Л. Н. Неорганическая химия / Л. Н. Мишенина, Томск, 2006.
2. <http://www.extremetech.com/extreme/163997-carbyne-a-new-form-of-carbon-thats-stronger-than-graphene> – Carbyne a new form of carbon thats stronger than graphene.
3. Marulanda J. M. Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices / J. M. Marulanda. – Croatia : InTech, 2011. – 556 p.
4. Field-effect tunneling transistor based on vertical graphene heterostructures / L. Britnell, R. V. Gorbachev, R. Jalil et al. // Science. – 2012. – V. 335, № 6071. – P. 947–950.
5. A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material / Y. Zhu, L. Li, C. Zhang et al. // Nat. Commun. – 2012. – V. 3. – P. 1225.



6. High hydrogen-adsorption-rate material based on graphane decorated with alkali metals / L. Yu. Antipina, P. V. Avramov, S. Sakai et al. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86. – P. 085435.
7. Orientational disorder in solvent-free solid C<sub>70</sub> / Vaughan G. B. M., P. A. Heiey, D. E. Luzzi et al. – *Science.* – 1991. – V. 254, № 5036. – P. 1350–1353.

8. Фулерени: перспективи практичного застосування в медицині, біології та екології / Д. В. Щур, З. А. Матисіна, С. Ю. Загинайченко та ін. // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. – 2012. – Вип. 20, Т. 1. – С. 139–145.
9. Popov V. N. Research to nanotechnology carbon nanotubes: from basic / V. N. Popov, P. Lambin. – Bulgaria : Springer, 2006. – 253 p.

10. Bhushan B. Springer handbook of nanotechnology / B. Bhushan. – German : Springer science+Business media, Inc., 2007. – 1916 p.
11. Baleanu D. New Trends in nanotechnology and fractional calculus applications / D. Baleanu, Z. B. Güvenç, J. A. Tenreiro Machado. – Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2010. – 531 p.
12. High-speed memory from carbon nanotube field-effect transistors with high- $\kappa$  gate dielectric / M. Rinkio, A. Johansson, G.S. Paraoanu et al. Nano Lett. – 2009. – V. 9. – P. 643–647.

13. Improved thermal conductivity by vertical graphene contact formation for thermal TSV / M. Nihei, A. Kawabata, T. Murakami et al. // 2012 IEEE International Electron Devices Meeting. – P. 113.

## РОЗДІЛ 5. МІКРО- І НАНОЕЛЕКТРОМЕХАНІЧНІ СИСТЕМИ

Одним із найбільш перспективних напрямків сучасної мікроелектроніки є так звані мікроелектромеханічні системи (МЕМС) (англ. Microelectromechanical systems (MEMS)). МЕМС – це технологія точного пристрою, який інтегрує в собі механічні елементи, датчиків, приводів електроніки на кремнієвій підкладці за допомогою мікротехнологій, тобто це технології і пристрої, які об'єднали в собі мікроелектронні та мікромеханічні компоненти (рис. 5.1). Оскільки МЕМС розвиваються на межі різних галузей науки і техніки, то для їх розроблення необхідні фахівці найрізноманітніших галузей знань, які могли б ефективно взаємодіяти. Внаслідок поєднання трьох галузей науки: оптики, електроніки та механіки формуються мікрооптоелектронномеханічні системи (МОЕМС).

Від класичних механічних систем макросвіту пристрої МЕМС відрізняються розмірами – матеріали в такому масштабі поведуться трохи інакше, ніж в об'ємному вигляді, хоча мікросистеми ще підкоряються законам класичної фізики, на відміну від наносистем. Типові розміри

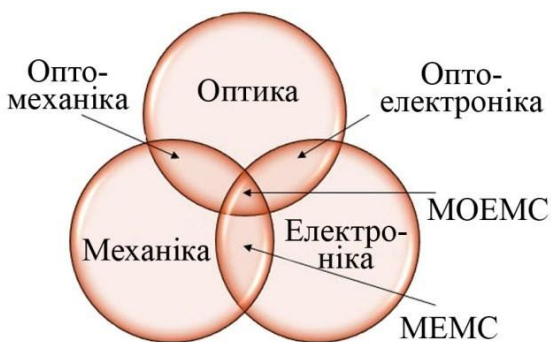


Рис. 5.1. Формування нових галузей внаслідок поєднання оптики, електроніки та механіки [1]

мікромеханічних елементів лежать в діапазоні від 1 до 100 мкм, тоді як розміри кристала МЕМС мікросхеми вже мають розміри від 20 мкм до одного міліметра. Основним завданням мікроелектромеханіки є створення мікроконструкцій різного призначення. Основою служать досягнення сучасних мікроелектронних технологій [2].

МЕМС являють собою тривимірні мікрооб'єкти і мікромашини: мотори, насоси, турбіни, мікророботи, мікродатчики або цілі аналітичні мікролабораторії, виконані на кремнієвій підкладці. Їх розміри можуть бути меншими сірникової голівки, і тому використання МЕМС дозволить різко зменшити масу і об'єм традиційної електронної техніки, а також значно знизити її вартість.

Різновидом МЕМС є наноелектромеханічні системи (НЕМС) (англ. Nanoelectromechanical systems (NEMS)). Їх граничні розміри варіюються від кількох сотень до одиниць нанометрів. Нові фізичні властивості, що з'явилися завдяки малим розмірам, відіграють провідну роль в операціях, що виконуються цими пристроями, тому для їх виготовлення потрібні нові підходи. В даний час можна виділити дві основні тенденції у створенні НЕМС: зменшення розміру існуючих МЕМС та розроблення принципово нових молекулярних двигунів і молекулярних електромеханічних пристроїв. Перший підхід пов'язаний з великими труднощами, оскільки методи, що використовуються для створення МЕМС (електронна літографія, іонне травлення та ін.) мають обмежену роздільну здатність, тому їх проблемно використовувати для створення нанооб'єктів. Як очікується, НЕМС зроблять революцію в галузі метрології, особливо – при вимірюванні надзвичайно малих сил і зсувів на молекулярному рівні. Вже в даний час на основі НЕМС створені нанорезонатори з фундаментальною частотою коливальності вище 10 ГГц, що ще не так давно здавалося недосяжним. Такі резонатори вже знайшли застосування

як кантилевери скануючої зондової мікроскопії, нановагів і наносенсорів біологічних молекул і ДНК. Іншою очевидною перевагою НЕМС є їх надзвичайно низьке енергоспоживання.

До МЕМС відносять:

- мініатюрні деталі: гідравлічні й пневмоклапани, струменеві сопла принтерів, пружини для підвіски голівки жорсткого диску;
- мікроінструменти: скальпелі та пінцети для роботи з об'єктами мікронних розмірів;
- мікромашини: мотори, насоси, турбіни розмірами з горошину;
- мікророботи;
- мікродатчики і виконавчі пристрої.

У найзагальнішій формі МЕМС складаються з механічних мікроструктур, мікросенсорів і мікроелектроніки і всі ці компоненти інтегруються на одному кристалі кремнію (рис. 5.2).

Як правило МЕМС ділять на два типи: сенсори – вимірювальні пристрої, які переводять ті чи інші фізичні впливи в електричний сигнал, і актюатори (виконавчі пристрої) – системи, які займаються зворотним завданням, тобто

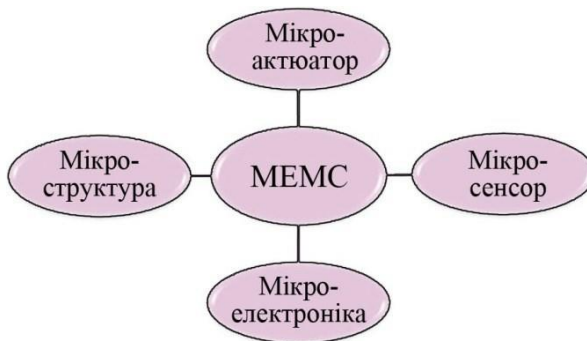


Рис. 5.2. Складові елементи МЕМС

переведенням сигналів у ті чи інші дії.

**Актюатор** (мікро-, наноактюатор) (складова частина МЕМС) – це пристрій, який перетворює енергію у керований рух, їх розміри від декількох квадратних мікрометрів до одного квадратного сантиметра. Діапазон застосування актюаторів надзвичайно широкий і різний, і він постійно зростає. Вони використовуються в робототехніці, в керувальних пристроях, в космічній галузі, в біомедицині, дозиметрії, у вимірювальних приладах, у розважальних технологіях, автомобілебудуванні та в домашньому господарстві.

Основні методи для отримання активації (рух, деформація, приведення в дію) в таких пристроях можуть бути зведені до таких: електростатичний, магнітний, п'єзоелектричний, гідравлічний і тепловий. Найбільш перспективними методами вважаються п'єзоелектричні та гідравлічні, хоча й інші мають важливе значення.

**Електростатична активація** застосовується приблизно в третій частині актюаторів, і, ймовірно, це найбільш загальний і добре розроблений метод, його головні недоліки це знос і злипання.

**Магнітні актюатори**, як правило, вимагають відносно великого електричного струму (тобто багато енергії), також на мікроскопічному рівні при використанні електростатичних методів активації, вихідний сигнал, що отримується, на відносну одиницю розмірності краще, ніж при використанні магнітних методів, тобто при одному і тому самому розмірі електростатичний пристрій видає більш якісний вихідний сигнал.

**Теплові актюатори** теж споживають відносно велику кількість електричної енергії, і головний їх недолік в тому, що згенероване тепло розсіюється. На цей час розробляються актюатори, що базуються на ефекті пам'яті форми,



які можуть бути мініатюризованими до субмікронних розмірів.

Якщо для вчених створення НЕМС є складним завданням, рішення якої, мабуть, стане справою найближчого майбутнього, природа вже впродовж мільйонів років легко створює різні наномеханічні пристрої. Багато відомих біологічних систем – віруси, бактерії, одноклітинні мікроорганізми та інші – мають різні засоби пристосування, що дозволяють їм переміщуватися залежно від поведінки у довкіллі, в тому числі під дією електричних імпульсів нейронів. Тому одним із актуальних напрямків у сфері створення НЕМС є не розробка принципово нових, а наслідування вже відомим природним молекулярним моторам. Хімічне керування такими наноактюаторами здійснюється за допомогою зміни складу навколишнього середовища, її кислотності та інших факторів. Іноді використовують світло, яке, впливаючи на молекули, приводить актюатор у рух. До хімічних наноактюаторів відносять і так звані біологічні молекулярні мотори.

При виготовленні та експлуатації МЕМС спостерігається велика кількість особливостей і проблем, обумовлених малими розмірами, – наприклад, проблема сухого тертя, чи небезпека пошкодження (вихід з ладу) через сили поверхневого тяжіння. Тому проектування мікросистем надзвичайно важливий процес.

З одного боку, сила тертя приводить до втрат, які є причиною погіршення функціонування елементів, з іншого боку, тертя приводить до зносу деталей, що негативно впливає на функціональну поведінку і викликає швидке старіння і, в кінцевому підсумку спричиняє поломку компонентів. Тертя є ключовим фактором, який визначає не тільки ефективність, але і довговічність, однак воно не завжди супроводжується зношуванням, можливо також і тертя без зношування. Для мікромоторів як підшипник

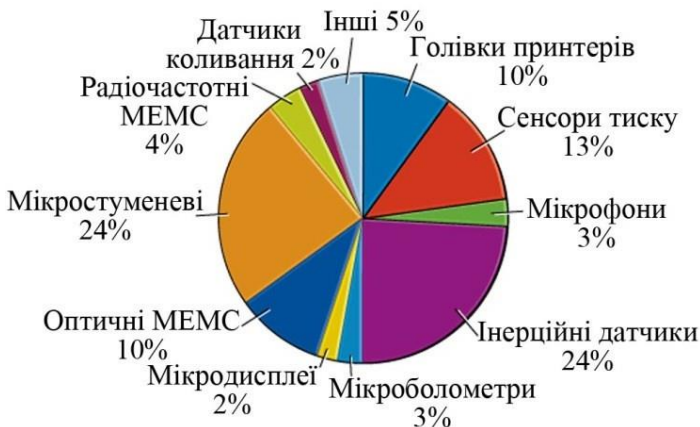


Рис. 5.3. Поширення MEMS пристроїв на 2016 рік [3]

ковзання використовують підшипники сухого тертя, які, однак, можуть бути забезпечені молекулярними змащувальними плівками для зменшення тертя і зносу. У цьому випадку характеристики мастила і контактної поверхні стають головними чинниками. Характеристики матеріалів для мастильних плівок молекулярної товщини змінюються. Необхідно зауважити, що на сьогоднішній день ще не існує загальноприйнятих методів застосування молекулярних плівок товщиною в кілька нанометрів. У цьому випадку шорсткість поверхні відіграє важливішу роль, ніж товщина плівки, що використовується в мікросистемах, яка має розміри від декількох десятків до декількох сотень нанометрів.

Згідно із статистичними даними розвиток MEMS технологій на 2016 рік буде мати наступний вигляд рис. 5.3.

### 5.1. Матеріали і методи для виготовлення MEMS та NEMS пристроїв

При створенні мікросистем, фактично, виділяють дві

групи матеріалів:

1. Конструкційні (скло, монокристалічний, полікристалічний, пористий кремній, діоксид та нітрид кремнію, поліамід, вольфрам, нікель, мідь, золото, алмазоподібний вуглець), що використовуються для формування: несучих конструкцій, струмопроводів, мастила.

2. Функціональні (нікель / титан, пермалой, кварц, оксид цинку, п'єзокераміка, матеріали групи  $A_3B_5$ ,  $A_4B_6$ ), що виконують за рахунок електростатичних, електромеханічних, п'єзоелектричних, магнітних, оптичних явищ і ефекту пам'яті форми функції: джерел руху; механізмів передачі руху; сенсорних і активуючих середовищ.

При створенні мікросистем різного функціонального призначення на основі композицій різних матеріалів повинні враховуватися наступні параметри:

- кристалохімічна сумісність;
- термомеханічна сумісність;
- теплова стійкість (допустиме теплове навантаження, що враховує температуру Дебая, точку Кюрі, а для напівпровідників і температуру переходу в стан, коли концентрація власних носіїв заряду близька до домішкової; здатність речовини віддавати енергію в довкілля за рахунок теплопровідності, а при високих температурах і за рахунок випромінювання);
- електрична стійкість;
- механічна стійкість;
- механічна втома.

Світовий досвід виготовлення МЕМС заснований на широкому використанні кремнію – дешевого і доступного матеріалу. Однак технологій кремнієвої мікромеханіки і обробки інформації на кремнії (КМОП-схеми), недостатньо для успішного розвитку МЕМС. Тому велике значення мають системи, в яких поряд із кремнієм та іншими напів-

провідниковими матеріалами використовуються полімери, кераміка, метали.

Для виготовлення мікросистем головним чином використовується групова технологія. При використанні подібної технології одночасно обробляється велика кількість елементів, при чому ручне втручання або взагалі не потрібно, або воно незначне, наприклад, осадження плівок, оптична літографія, гальваніка або травлення. Більшість з цих технологій беруть свій розвиток з напівпровідникової технології.

Мікросистеми мають малі розміри, а тому і витрати на матеріали незначні, а це означає, що виробничі витрати низькі, незважаючи на те, що накладаються особливі вимоги на необхідну чистоту матеріалів. Але вартість заводів з виробництва висока, оскільки виробниче обладнання вимагає дуже високої точності (чисте приміщення, покриття та ін.), крім того, високі витрати вимагають обслуговування і контролю (наприклад, керування виробничим процесом, контроль над нанесенням покриття).

**Об'ємна мікрообробка** – це виробничий процес, що проходить від поверхні кремнієвої пластини вглиб, при якій хімічним травленням послідовно видаляються непотрібні ділянки кремнію, внаслідок чого залишаються необхідні деталі механізмів. За допомогою фоторезисту на пластині формується рисунок, що захищає ті ділянки, які необхідно зберегти. Потім пластини занурюються в рідкий протравлювач (гідроксид калію), який витравлює зайві ділянки кремнію. Технологія об'ємної мікрообробки відносно проста і недорога, і добре підходить для не дуже складних деталей.

Практично всі датчики тиску виготовляються сьогодні з використанням об'ємної мікрообробки (рис. 5.4). Вони перевершують традиційні датчики тиску за своїми параметрами, і є більш дешевими, надійними з гарною відтворюва-

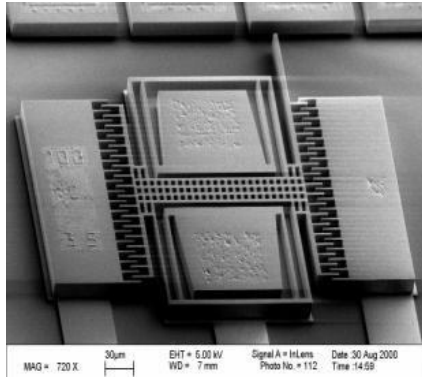


Рис. 5.4. Датчик тиску для особливо надійних авіаційних і промислових застосувань

ністю характеристик.

**Поверхнева мікрообробка** – це виробничий процес, що складається із послідовного нарощування шарів матеріалу на кремній. Щоб створити рухливі, функціонуючі механізми, в шарах чергують тонкі плівки конструкційного матеріалу (як правило це кремній) і заповнювача, який називають абляційним (жертвним) матеріалом (як правило, двоокис кремнію). З конструкційного матеріалу утворюються механічні елементи, а абляційний матеріал заповнює порожнини між ними. На останньому етапі заповнювач видаляється травленням, і конструкційні елементи набувають рухливості і функціональності.

Поверхнева мікрообробка вимагає більшої кількості технологічних операцій, ніж об'ємна, і відповідно вона дорожча, але її використання дозволяє отримувати більш складні механічні елементи. Цей метод призначений для створення тонких пристроїв (менше 2 мкм), тому на підкладку можна нанести лише тонкі плівки. Цей клас технологічних процесів більш перспективний і поширений для створення датчиків руху (рис. 5.5).

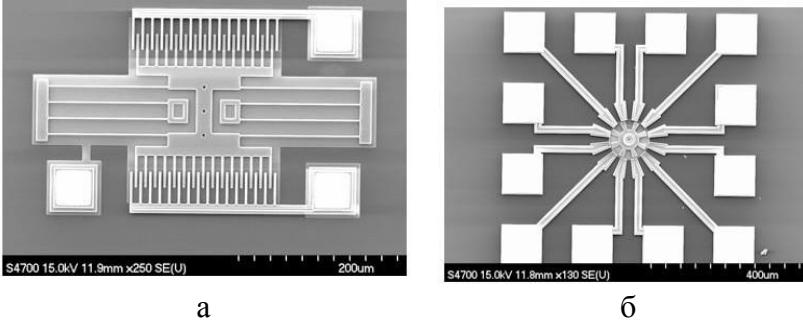


Рис. 5.5. Полікремнієвий резонатор (а) та мікромотор (б) виготовлені методом поверхневої мікрообробки

**LIGA технологія** (Lithographie, Galvanofornung, und Abformung) – дозволяє виготовляти 3D-структури в діапазоні від 10 мкм до одиниць міліметрів, а товщина/висота деталей може становити від 10 мкм до одиниць міліметрів (рис. 5.6), використовуючи різноманітні матеріали – метали, полімери, кераміку, скло. Вона є альтернативою об'ємної та поверхневої мікрообробок, що являє мікроліття, у процесі якого мікроструктура виготовляється з використанням спеціальних масок, для того щоб структурний шар осаджувався лише в тих місцях, де він потрібен, без подальшого травлення.

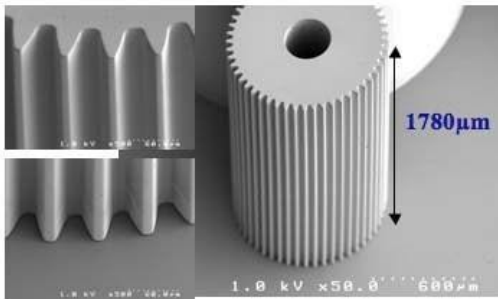


Рис. 5.6. Висока шестерня, що створена за допомогою технології LIGA

Для отримання необхідної деталі потік високопаралельних рентгенівських променів, що генерується синхротроном, падає на маску з матеріалу, що має підвищену здатність до поглинання рентгенівського випромінювання. Проникаючи крізь відкриті області в масці, рентгенівські промені засвічують фоторезист, нанесений на електропровідну підкладку з металу або металевих сплавів. Засвічені гальваностегії (процес електролітичного осадження) утворюють об'ємні металеві деталі. Після цього потрібно лише видалити залишки фоторезиста, і тривимірні мікродеталі з металу готові.

Поряд із рентгенівським випромінюванням в технології LIGA використовується також ультрафіолетове. З особливостей цього процесу можна відзначити – керування шириною профілю і сумісність з технологією тонких плівок.

**MUMPs** – аббревіатура означає багатокористувацька МЕМС технологія – це дуже відома комерційна програма, яка надає розробникові рентабельний доступ до поверхневої механічної обробки. MUMPs – це процес тришарової полікристалічної поверхневої мікрообробки, який успішно поєднує в собі основні стадії більш простих процесів.

**Інтегровані МЕМС технології.** Оскільки для створення МЕМС використовується те ж обладнання і ті ж технології, що і для виготовлення інтегральних схем, ніщо не заважає формувати електронні схеми на одному кристалі з мікромеханізмами. Це дозволяє забезпечувати мікромашини інтелектом і створювати різноманітні пристрої.

Розміри МЕМС деталей залежать від розмірів масок, що використовуються, а для виготовлення останніх, найбільш часто, використовуються методи літографії, які мають свої межі роздільної здатності (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

**Способи перенесення зображення на поверхню  
підкладки**

| Метод   | Практична<br>межа отри-<br>мання | Теоретич-<br>на межа |
|---|----------------------------------|----------------------|
| Ультрафіолетова контактна<br>фотолітографія                             | 2 500 нм                         | 125 нм               |
| Ультрафіолетова проєкційна<br>фотолітографія                            | 150 нм                           | 50 нм                |
| Дальня ультрафіолетова<br>проєкційна фотолітографія<br>(м'який рентген) | 90 нм                            | 30 нм                |
| Рентгенівська літографія 1:1  | 20–70 нм                         | 10 нм                |
| Іонний пучок  | 30–50 нм                         | 10–20 нм             |
| Електронний пучок   | 40–50 нм                         | 7–20 нм              |
| Проєкційний електронно-<br>променевий пучок                             | 90 нм                            | 25 нм                |
| Імпринт (затвердіння)   | 20–40 нм                         | 5–10 нм              |
| Контактний імпринт  | 30–50 нм                         | 10 нм                |
| Скануючий мікроскоп   | 15 нм                            | 0,5 нм               |



## 5.2. Застосування МЕМС технологій

Мікросистемні пристрої сьогодні є частиною вже багатьох продуктів: мікрофони, акселерометри, гіроскопи, дисплеї інтегруються в автомобільні, медичні, телекомунікаційні, промислові та портативні електронні пристрої та ін. (табл. 5.2).

У МЕМС датчиках тиску і руху (акселерометрах, гіроскопах) проводиться моделювання процесів, параметри яких вимірюються, мікромеханічною структурою. Ці пристрої не мають рухомих частин, пов'язаних з об'єктом, тому вони класифікуються як безконтактні пристрої. У тому випадку, якщо рухлива структура ретельно спроектована і повністю захищена корпусом датчика, мініатюрні датчики високо надійні і можуть забезпечувати функціональні характеристики в умовах різних середовищ і фазових станах, перепадів температур, вібрацій, ударних хвиль, вологості, забруднень, електромагнітних завад, радіаційного впливу. Причому надійна і точна робота забезпечується не в статичних або квазістатичних, а в динамічних умовах, тобто, що характеризуються швидкими, стрибкоподібними, періодичними, аперіодичними змінами параметрів. Мікродвигуни, радіочастотні перемикачі, радіопередавачі функціонують в аналогічних умовах – з тією різницею, що їх рухлива структура виконує електромеханічні перетворювальні функції [4].

На сьогоднішній день найбільш популярні датчики руху, що ґрунтуються на конденсаторному принципі (рис. 5.7). Рухома частина системи – невеличкий вантаж, що спеціальним чином підвішений. При наявності прискорення вантаж зміщується щодо нерухомої частини акселерометра. Обкладка конденсатора, що прикріплена до вантажу, зміщується відносно обкладки на нерухомої частини. Ємність змінюється, при незмінному заряді змінюється напруга – цю зміну можна виміряти і розрахувати зміщення

Таблиця 5.2

## Приклади приладів МЕМС

| Технологічне застосування                       | Прилад  |
|---|---|
| Інерційні датчики                               | Акселерометри (прилад, яким вимірюють прискорення або перевантаження, що виникають під час випробування різних машин та їхніх систем), сенсори швидкості і вібрацій для транспорту і машинобудування                            |
| Навігаційна апаратура                           | Гіроскопи (пристрій, здатний реагувати на зміну кутів орієнтації пов'язаного з ним тіла відносно інерціальної системи координат)  |
| Мікроструменеві і хімічні дослідження / процеси | Хімічні сенсори, лабораторії на чіпі, контролери потоків, мікросопла і мікроклапани, дозатори, мікрореактори  |
| Оптичні МЕМС (ОМЕМС)                            | Дисплеї, адаптивна оптика, оптичні перемикачі   |
| Вимірювання тиску і рівнів                      | Сенсори для транспорту, медицини, енергетики, промисловості   |
| НВЧ-мікротехніка                                | Перемикачі, фільтри, конденсатори, котушки індуктивності, антени, фазообертачі, скануючі системи зі змінною апертурою   |
| Інші  | Актюатори, мікрореле, сенсори вологості, пристрої зберігання даних, сенсори забруднень, компоненти мікросупутників, підричники, наукова апаратура, акустичні прилади, болометри (прилад для вимірювання енергії випромінювання) |

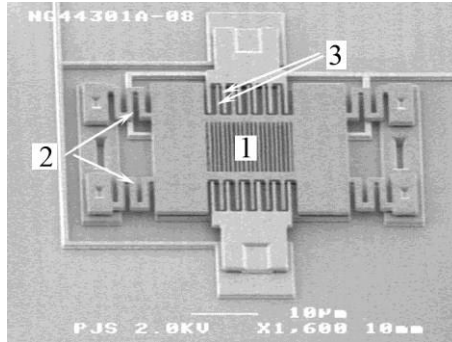


Рис. 5.7. Мініатюрний МЕМС-акселерометр фірми Sandia Labs: 1 – вантаж; 2 – кріплення вантажу; 3 – обкладки конденсатора [5]

вантажу. Звідки, знаючи його масу і параметри підвісу, легко знайти і прискорення.

Крім конденсаторних датчиків, існують МЕМС-акселерометри, базууються на явищі п'єзоелектричності. Замість зміщення обкладок конденсатора, в акселерометрах такого типу відбувається тиск вантажу на п'єзокристал. Основний принцип той же, що і в п'єзозапальничках – під впливом деформації п'єзоелемент виробляє струм. Зі значення напруги, знаючи параметри системи, можна знайти силу, з якою вантаж тисне на кристал, – і відповідно розрахувати прискорення.

Інший пристрій з ряду МЕМС технологій – мікроскопічний мікрофон. Такий мікрофон складається із двох мембран, які виступають як пластини конденсатора – тонкої гнучкої і трохи товстішої нерухомої. Під впливом тиску повітря мембрана зміщується, що приводить до зміни ємності між пластинами – при постійному заряді змінюється напруга. Ці дані перелічуються в амплітуді і частоті звукової хвилі. Щоб мінімізувати вплив тиску повітря на нерухому мембрану вона перфорується. Крім того, під нею

робиться порівняно велика ніша з обов'язковим вентиляційним отвором. Подібні мікрофони можуть використовуватися як датчики тиску [4].

MEMS технології використовуються в струменних принтерах, відповідно до цього існує два методи розпилення чорнила: п'єзоелектричний метод (рис. 5.8) та метод газових пухирців (рис. 5.9). Для першого методу характерним є те, що у кожному розпилювачі п'єзоелектричного вузла встановлено плоский п'єзоелемент, що зв'язаний з діафрагмою. Під час друкування він стискає й розтискає діафрагму, викликаючи розпилення чорнил через розпилювач. При попаданні потоку аерозолу на носій, друкується точка (використовується в моделях принтерів фірм Epson, Brother).

При методі газових пухирців, кожен розпилювач обладнано нагріваючим елементом. Якщо через цей елемент проходить мікросекундний імпульс току, чорнила нагріваються до температури кипіння, і утворюються бульбашки, які витискують чорнила з розпилювача, що утворюють

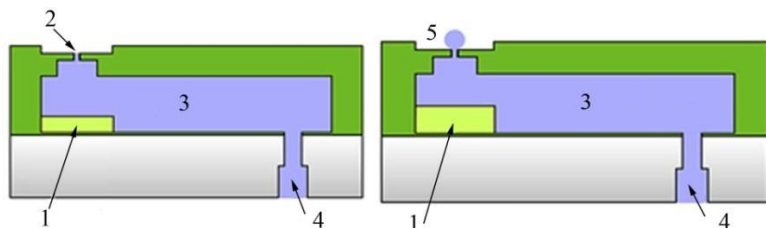


Рис. 5.8. Розпилення чорнил п'єзоелектричною голівкою: 1 – п'єзоелемент; 2 – дюза (сопло); 3 – ємність з чорнилами; 4 – отвір для подачі фарби; 5 – крапля чорнила

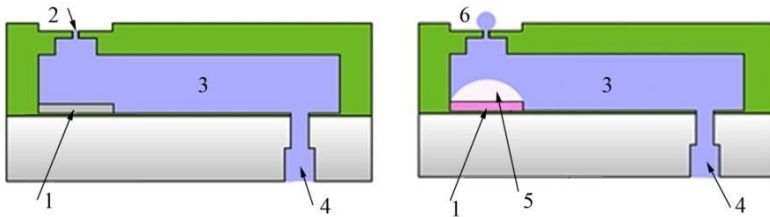


Рис. 5.9. Принцип роботи термоструменної принтерної голівки: 1 – нагрівальний елемент; 2 – дюза; 3 – ємність з чорнилами; 4 – отвір для подачі чорнил; 5 – бульбашка; 6 – крапля чорнил

відбитки на носії (використовується в моделях принтерів фірм Hewlett Packard, Canon і Lexmark).

**Мікроробототехніка** – це спеціалізована область МЕМС, яка займається розробкою інтелектуальних мікророботів спеціального, в тому числі військового застосування. Конструктивна частина мікророботів виконується на базі технологій МЕМС, для збирання використовується спеціальний інструментарій. Для пересування мікророботів застосовуються різні двигуни – п’єзоелектричні, електромеханічні, електромагнітні. П’єзомотор складається з тонких керамічних пластин, які згинаються при подачі живлення і повертаються до первісної форми при його відключенні. Подібна технологія застосовується, наприклад, для створення вібрації в телефоні. П’єзомотор дуже ефективний (понад 90 % електроенергії перетворює в механічну).

«Мозком» робота є спеціальна мікросхема, що керує подачею напруги на п’єзокристал і зчитує показання численних датчиків, встановлених на його тілі. Мікродатчики призначені для отримання інформації про параметри власного руху робота та параметрах зовнішнього середовища (тиск, температура, візуальна інформація, інформація про стан досліджуваних ними об’єктів).

У медицині використовується хірургічне обладнання: скальпель, керований п'єзоелектричним мікроактюатором, кроковий двигун дозволяє точно керувати його положенням; ультразвуковий різальний інструмент – п'єзоелектричний матеріал приєднується до ріжучого інструменту для резонансу кінчика пристрою в ультразвуковій частоті. Лише коли пристрій приведено в дію він буде швидко і легко різати навіть жорсткі тканини (наприклад застиглий очний кришталік пацієнта з катарактою) [6].

### 5.3. Нанобіоелектроніка

**Нанобіотехнології** (синонім біонанотехнологій) – розділ нанотехнології, що займається вивченням і впливом об'єктів нанометрових розмірів на біологічні об'єкти і їх використання для розвитку наномедицини, що займається створенням наноліків, діагностичних систем на основі наночастинок, розробленням медичних нанороботів і створенням медичних наноматеріалів.

**Наномедицина** – стеження, виправлення, конструювання та контроль над біологічними системами людини на молекулярному рівні з використанням нанопристроїв і наносистем.

Виділяють ряд напрямків нанотехнології в біомедицині:

- інженерія живих тканин і регенеративна медицина;
- біологічні наноструктури;
- інкапсуляція ліків та адресна доставка ліків;
- молекулярна візуалізація;
- біофотоніка;
- біосумісні імплантанти;
- біоаналітичні мембрани;
- молекулярні біосенсиори;
- біочіпи і лабораторії на чіпі (lab-on-a-chip);

– функціональні молекули: перемикачі, насоси, транспортні засоби.

**Нанороботоконструювання** – мультидисциплінарна галузь, в якій зосереджені спільні зусилля фізиків, хіміків, біологів, програмістів, інженерів та інших фахівців для отримання позитивних результатів для створення нанороботів.

**Нанороботи** або наноботи – керовані пристрої розмірами з молекулу (в деяких випадках допускається – до мікронних розмірів), складені з нанорозмірних компонентів, що мають функції руху, обробки і передачі інформації, а також виконання програм. При створенні мікророботів використовуються технології МЕМС, що складаються з мільярдів атомів, у той час як нанороботи, ймовірно, будуть виготовлятися шляхом складання індивідуальних атомів або молекул.

Медичні нанороботи є кібернетичними пристроями нанометрових розмірів, виготовлених з атомарною точністю. Вони здатні функціонувати в організмі людини, проводячи корекцію молекулярних і клінічних процесів, наприклад, пристрої для контролю рівня глюкози в крові і для вироблення інсуліну.

Типовий медичний наноробот має мікронні розміри, які дають можливість рухатися по капілярах, і буде виготовлений (на базі сьогоденних поглядів) з високоміцних і хімічно-інертних матеріалів на основі вуглецю і його похідних. Основним джерелом енергії передбачається використовувати локальні запаси глюкози й амінокислот, що знаходяться в організмі, який досліджується. Лікування буде полягати у введенні нанороботів в організм (людське тіло) для аналізу ситуації і прийняття рішення про вибір методу лікування. Для комунікації нанороботів в рідких середовищах можуть бути використані акустичні сигнали, світлове (електромагнітне) випромінювання, хімічні процеси.

Хімічні реакції можуть бути використані для ближньої орієнтації та комунікації нанороботів, акустичні сигнали переважають на далеких відстанях, а оптичний зв'язок, хоча і є досить швидким, але споживає значну кількість енергії.

Залежно від виконуваних функцій медичні роботи класифікують на мікрофагоцити, респіроцити, клотоцити, васкулоїди та інші [7].

*Мікрофагоцити* є штучними імунними клітинами, призначеними для очищення крові від шкідливих мікроорганізмів, забезпечення згортання крові, транспорту кисню і вуглекислого газу і розширення можливостей імунної системи. Мікрофагоцити будуть знаходити в організмі людини чужорідні елементи і переробляти їх в нейтральні з'єднання.

*Респіроцити* – аналоги еритроцитів (червоних кров'яних тілець, що доставляють кисень до клітин), які повинні мати більшу функціональність, ніж природні еритроцити.

*Клотоцити* – аналоги тромбоцитів (клітин, що беруть участь у згортанні крові). Ці машини дозволять швидко припиняти кровотечі. Їх функція полягає в оперативній доставці до місця кровотечі в'язучих компонент, які повинні затримувати кров'яні клітини, зупиняючи потік крові. Час і місце травми задається зовнішніми сигналами або визначається за парціальним тиском газу.

*Васкулоїд* – механічний протез, створений на основі мікрофагоцитів, респіроцитів і клотоцитів, і входить до складу проекту по створенню робототехнічної крові («Roboblood», розроблений К. Феніксом і Р. Фрайтасом). У цьому проекті описаний комплекс медичних нанороботів, здатних жити і функціонувати в тілі людини, виконуючи всі функції природної кровоносної системи.

Для маніпуляції клітинами, тканинами та іншими біологічними об'єктами, використовують мікроманіпулятори, які повинні керуватися мікроактиваційними механізмами, здат-



ними працювати в провідному розчині: магнітна, пневматична, теплова і сплавів пам'яті форми активація.

Біологічні мікро електромеханічні системи (**БіоМЕМС**) спрямовані на діагностику біо-, медичних приладів, виявлення ДНК, вірусів, білків та інших біологічно отриманих молекул. Нанорозмірні БіоМЕМС можуть в режимі реального часу виявити та зробити аналіз функціонування клітини та сповістити про її стан досліднику.

На сьогоднішній день всі розробки в галузі наномедицини та нанобіології залишаються на стадії розробки та тестування, але спектр їх можливого використання дуже широкий.

Доставка ліків до уражених клітин дозволяє медикаментам потрапляти лише у хворі органи, уникаючи здорові, яким ці ліки можуть завдати шкоди. Наприклад, променева терапія і хіміотерапевтичне лікування знищують хворі клітини, але разом із тим гублять здорові. Вирішення цієї проблеми може полягати у створенні керованого «транспорту» для ліків, варіанти якого вже запропоновані деякими університетами і науковими організаціями. Як транспортні засоби для постачання лікарського препарату в уражену область використовуються полімери, дендримери, кремнієві структури, біологічні молекули, вуглецеві структури (у тому числі, фулерени), металеві наночастинки в оболонці і т. д. Наприклад, до порожнистих металевих наночастинок (золото, срібло, платина і паладій) ліки приєднуються методами силанізації або електростатичним способом. У необхідному місці здійснюють нагрів наночастинок (інфрачервоним випромінюванням або змінним електромагнітним полем), в результаті якого відбувається вивільнення препарату.

Автори роботи [8] розробили противірусний засіб, який назвали вірусна «липучка» і за своїм принципом дії нагадує липкий папір. Схема отримання наведена на рис. 5.10.

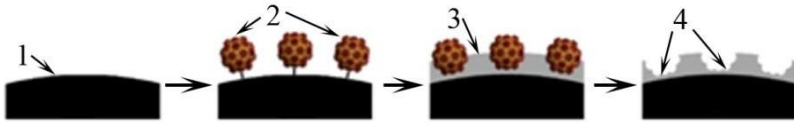


Рис. 5.10. Схематичне отримання вірусної «липучки»: 1 – силіконова наночастинка; 2 – вірус; 3 – полімер; 4 – відбитки від вірусів [7]

Спочатку на силіконові наночастинки осаджували віруси, після чого їх наполовину покривали шаром полімеру так, щоб від них можна було позбутися. Потім, за допомогою ультразвуку вірусні об'єкти видалялися і в результаті виходили нанокірки вкриті полімером з відбитками вірусів. Якщо вірус потрапляв у такий відбиток-пастку, він вже не міг звільнитися. Оптимізувавши товщину липкого полімерного шару, вчені перевірили «липучку» у вірусному розчині, помістивши її у сироватку людської крові, що містила віруси. За півгодини на ній знаходилося 88% вірусів, хоча їх концентрація була низькою, а у водному розчині ефективність виявилася ще вищою.

Поява нанотехнологічних розробок у біомедицині здається, має великі перспективи, але залишаються численні невирішені питання, насамперед, питання про безпеку наночастинок для організму людини. Токсичність зростає із зменшенням розмірів частинок, тобто наночастинки певного матеріалу можуть бути шкідливими для живих організмів, проте у масивному стані вони не проявляють токсичних властивостей. Підозрі щодо токсичності підлягають не лише фулерени і нанотрубки, а й наночастинки двоокису титану, які вже широко використовуються в косметичці, а також перспективні з погляду медичного використання частинки срібла і квантові точки. Навіть такі біосумісні матеріали, як кераміка і алюміній, при використанні для імплантації та протезування можуть служити джерелом наночастинок,

що накопичуються у внутрішніх органах і викликають алергічні реакції і васкуліти [9].

У зв'язку з цим з'являється потреба у новій міждисциплінарній галузі знань як нанотоксикологія, завдання якої полягає не лише у виявленні можливих шкідливих впливів наноб'єктів на людський організм, але і цілеспрямованої модифікації властивостей частинок з метою попередження (уникнення) цієї шкоди при збереженні їх корисних властивостей [10].

### **Питання для самоперевірки**

1. Що називають МЕМС і НЕМС? Яка між ними різниця?
2. Для чого потрібен актюатор?
3. Яким чином здійснюється керування та рух МЕМС пристроїв?
4. Які методи виготовлення деталей мікроприладів?
5. Де застосовують МЕМС технології? Які розробки отримані на сьогодні?
6. Що називається нанобіоелектронікою?
7. Які функції виконують МЕМС технології в медицині?

### **Список літератури**

1. [http://www.inems.com/MEMS\\_course\\_AREA/06\\_Applications/Optical\\_MEMS/Optical.htm](http://www.inems.com/MEMS_course_AREA/06_Applications/Optical_MEMS/Optical.htm) – What is optical-MEMS?
2. <http://www.electroiq.com/articles/stm/2011/12/mems-the-year-past-and-the-year-ahead.html> – MEMS: The year past and the year ahead.
3. A synthetic nanomaterial for virus recognition produced by surface imprinting / A. Cumbo, B. Lorber, P.F.-X. Corvini et al. // Nat. Commun. – 2013. – № 4. – P. 1503.