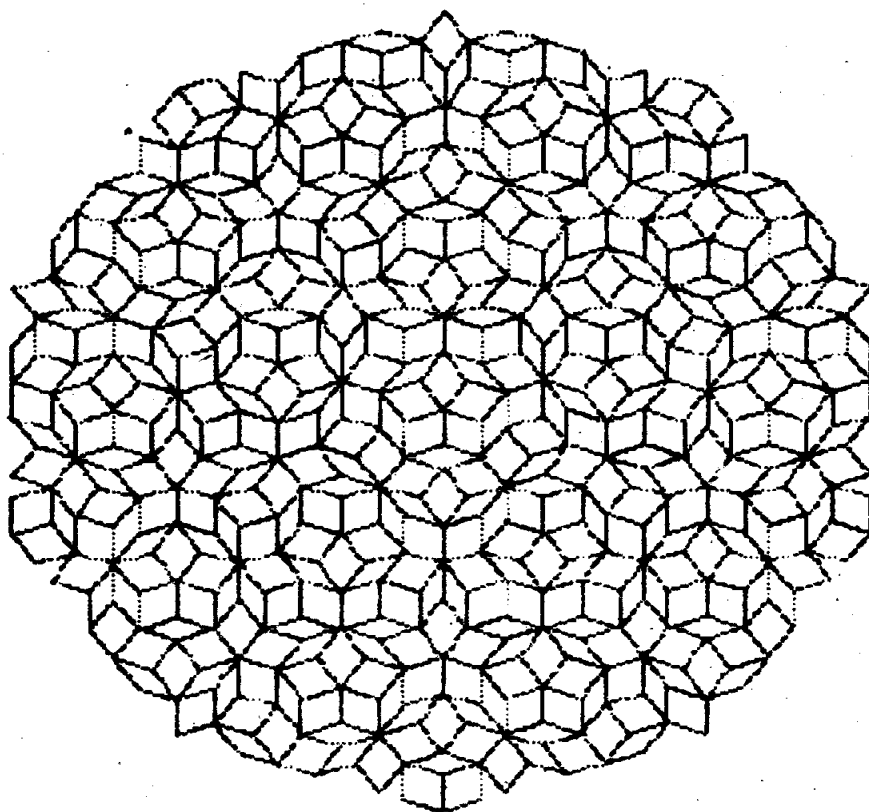


Ю.І. Якименко, С.О. Воронов, Ю.М. Поплавко

Фізичне матеріалознавство

Частина I.

Сучасні проблеми матеріалознавства



Київ, 2011

УДК 621.38.0296 (075.8)
ББК 30.3я73

*Гриф надано міністерством Освіти і науки України
(лист № 1/11-689 від27.01..2011 р.*

Рецензенти

Шматко Олег Анатолійович, д.т.н., проф., завідувач відділу Інституту металофізики ім. Курдюмова НАН України
Локтєв Вадим Михайлович, завідувач кафедри загальної та теоретичної фізики НТУУ «КПІ», академік НАН України
Сизов Федір Федорович, завідувач відділу Інституту фізики напівпровідників НАН України, член-кореспондент НАН України

Якименко Ю.І., Воронов С.А., Поплавко Ю.М. Фізичне матеріалознавство. Частина 1. Перспективні напрямки матеріалознавства: Навчальний посібник. - Київ, видавництво Національного технічного університету України, 2011. 302 стр.

ISBN 078-966-622-458-6

У даному навчальному посібнику розглянуті основні напрямки сучасного фізичного матеріалознавства: аморфні метали та напівпровідники, основи фізики фрактальних структур, квазікристали, рідинні кристали і їх застосування у фізиці і біології, основи нанофізики, фулерени, вуглецеві нанотрубки та численні ефекти в електричних і магнітних матеріалах електроніки. Аналізуються різні теорії структури частково-непорядкованих речовин. Наведено дані про вплив структури на фізичні властивості, надано приклади сучасного та перспективного застосування таких матеріалів. Розглянуті так звані «гігантські ефекти» у новітніх матеріалах електроніки, на основі яких вже розроблені важливі технічні пристрої.

Навчальний посібник розрахований на студентів старших курсів технічних вузів України, що навчаються за напрямками "Прикладна фізика" та «Мікроелектроніка і наноелектроніка». Може бути використаний іншими студентами та аспірантами, що спеціалізуються в області матеріалознавства.

ISBN 078-966-622-458-6

УДК 621.38.0296 (075.8)

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
ВСТУП	7
1. АМОΡФНІ МЕТАЛИ І НАПІВПРОВІДНИКИ	18
1.1. Аморфний стан речовини	18
1.2. Аморфні метали	20
1.3. Аморфні напівпровідники	30
1.4. Пористий кремній.....	38
2. ФРАКТАЛЬНІ СТРУКТУРИ І РЕЧОВИНИ.....	46
2.1. Частково впорядковані структури	46
2.2. Геометрична фрактальна розмірність	50
2.3. Методи визначення фрактальної розмірності	57
2.4. Моделі конденсованих середовищ з фрактальною структурою	61
3. КВАЗІКРИСТАЛИ.....	71
3.1. «Заборонені» осі симетрії.....	71
3.2. Основні особливості квазікристалів.....	74
3.3. Структура квазікристалів	76
3.4. Моделювання квазікристалічних структур	83
3.5. Розсіювання електромагнітних хвиль на атомах твердого тіла	88
4. РІДКІ КРИСТАЛИ.....	95
4.1. Класифікація рідких кристалів.....	96
4.2. Електричні характеристики рідких кристалів	103
4.3. Електрооптичні ефекти в рідких кристалах	105
4.4. Орієнтаційні електрооптичні ефекти у нематичних рідких кристалах	108
4.5. Електрооптичні ефекти у нематико-холестеричних сумішах	117
4.6. Анізотропія електропровідності	119
4.7. Діелектричні властивості.....	120
4.8. Пружні та оптичні властивості	121
4.9. Основні застосування рідких кристалів	123
5. РІДКІ КРИСТАЛИ У БІОЛОГІЇ.....	126
5.1. Деякі особливості біологічних об'єктів	126
5.2. Вода й анізотричні молекули	127
5.3. Клітини та мембрани.....	133
5.4. Рідкі кристали та мембрани.....	137
5.5. Рідкі кристали в кріології та медицині.....	144
5.6. Рідкі кристали в еволюційних процесах.....	149
6. МЕТАМАТЕРІАЛИ.....	152

6.1. Особливості метаматеріалів.....	152
6.2. Середовища з від'ємною рефракцією	156
6.3. Штучні діелектрики з $\epsilon_{\text{ef}} < 0$	160
6.4. Штучні середовища з $\mu_{\text{ef}} < 0$	162
6.5. Планарні та об'ємні метаматеріали.....	164
7. НАНОФІЗИКА І РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ.....	168
7.1. Особливості наностану речовини.....	168
7.2. Поверхневі та об'ємні властивості.....	172
7.3. Квантоворозмірні ефекти	176
7.4. Хвильові властивості та енергетичний спектр електронів	178
7.5. Кристал – тривимірна (3D) структура.....	182
7.6. Квантова яма – двовимірна (2D) наноструктура	183
7.8. Квантова точка – нульвимірна (0D) наноструктура	194
7.9. Надгратки	198
8. НАНОКЛАСТЕРИ.....	206
8.1. Структура нанокластерів.....	206
8.2. Період ґратки нанокластерів.....	208
8.3. Фононний спектр і теплоємність нанокластерів	210
8.4. Магнітні властивості нанокластерів.....	212
8.5. Оптичні властивості нанокластерів	214
9. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ	220
9.1. Класифікація вуглецевих структур	220
9.2. Графен	227
9.3. Фулерени	233
9.4. Фулерити і фулериди	238
9.5. Вуглецеві нанотрубки.....	244
9.5.1. Методи виготовлення нанотрубок	248
9.5.2. Основні фізичні властивості нанотрубок.....	248
9.5.3. Основні застосування нанотрубок	262
10. ГІГАНТСЬКІ ЕФЕКТИ	273
10.1. Значущість та виникнення цих ефектів	273
10.2. Електрострикція	275
10.3. Магнітострикція, термострикція та магнітокалорика	282
10.4. Гігантський і колосальний магнітоопір	294
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	302

ПЕРЕДМОВА

Натепер не тільки навчальна, але й монографічна література не встигає за бурхливим розвитком матеріалознавства. Це стосується багатьох галузей знань і технологій – від конструкційних матеріалів до електроніки та біології. Поглибленню і розширенню знань про фізичні властивості та перспективи застосування нових матеріалів сприяють сучасні високоточні методи дослідження і розвиток обчислювальних методів у матеріалознавстві із застосуванням потужних ЕОМ. Швидко поширюються ретельно контрольовані тонкі фізичні технології (*high technique*). У цей науково-технічний напрям надаються величезні інвестиції, що сприяє швидкому прогресу.

У галузі фізичного матеріалознавства – одного з основних навчальних курсів за спеціальностями «Прикладна фізика» та «Електроніка» бракує навчальної літератури, виданої в Україні. Існуючі у світовій літературі монографії та підручники видані англійською мовою і почасти – російською. Англomовна література дорога і майже недоступна; книги і наукові огляди, видані в Росії, також є рідкістю у бібліотеках України, що ускладнює самостійну роботу студентів.

Навчальний посібник «Фізичне матеріалознавство» видається у чотирьох частинах.

Частину 1 **«Перспективні напрями матеріалознавства»** уперше видано російською мовою в 2004 р. (натепер видається у переробленому та доповненому вигляді українською мовою). Розглянуто особливості наноструктурних матеріалів, фулерени, вуглецеві нанотрубки, аморфні метали і сплави, фрактальні структури, рідкі кристали, фізику деяких біологічних структур та ін. Описано гігантські ефекти у новітніх матеріалах.

Частину 2 **«Діелектрики»** видано українською мовою у 2007 р. Викладено основи симетрії кристалів і фазових переходів у них, фізичні основи електричної поляризації і електроперенесення заряду, п'єзоелектрики і електрострикційні матеріали, піроелектрики, електрети, сегнетоелектрики, надвисокопчастотні діелектрики.

Частину 3 «**Провідники і магнетики**» видано українською мовою у 2011 р., її присвячено фізичним основам металофізики, нанорозмірним ефектам і перспективам їх застосування, металам і сплавам з «важкими» електронами, надпровідниковим матеріалам, магнітним явищам у твердих тілах, сучасним і перспективним магнітним матеріалам.

Частина 4. «**Напівпровідники**» видається українською мовою у 2011 р., її присвячено викладанню фізики й основних властивостей напівпровідників: зонній теорії, статистиці і кінетиці електронів, основам механізмів рекомбінації і поглинання світла у напівпровідниках тощо. Значну увагу приділено сучасним дослідженням нанофізики напівпровідників.

Посібник має традиційну побудову: питання розглядаються послідовно – від простого до складного – з висновками, доказами і т. ін.

Різні розділи навчального посібника присвячено різним науково-технічним проблемам матеріалознавства, хоча почасти вони пов'язані між собою. Такий підхід до викладу матеріалу обумовлений сучасною тенденцією до синтезу і взаємного проникнення знань з різних галузей науки. У зв'язку з досить широким спектром сучасного матеріалознавства тематику першої книги підібрано на основі аналізу магістерських робіт студентів спеціальностей «Прикладна фізика» та «Мікроелектроніка і наноелектроніка», захищених у 2005 – 2010 рр. Спеціальності ці розрізняються різноманітним набором сучасних науково-технічних проблем. Однак виявилось, що зроблений таким чином вибір матеріалознавчих аспектів для першої частини курсу «Фізичне матеріалознавство» багато в чому збігається з тематикою нещодавно виданого в США енциклопедичного збірника сучасних наукових оглядів з матеріалознавства «*Nanostructured materials and nanotechnology*», Academic Press, 2002, 834 pages, edited by Dr. Hari Singh Nalva. Близьким до цього посібника є підбір тематики для російського видання «Основні напрями фізичного матеріалознавства». Обидві ці книги були використані авторами під час написання першої частини цього посібника.

ВСТУП

Головний зміст навчального посібника «Перспективні напрями матеріалознавства» – сучасні дослідження неупорядкованих або частково упорядкованих твердих тіл. У *перших трьох частинах* розглянуто *аморфні метали та напівпровідники, фрактальні структури і квазікристали*.

В останні роки підвищився інтерес до *аморфних твердих тіл*, що мають структуру близького атомного порядку. Якщо розміщення атомів не має далекого порядку, це часто зумовлює такі зміни фізичних властивостей, які важко або неможливо отримати у твердому тілі з регулярною кристалічною структурою. Деякі з цих властивостей виявилися значущими як для практичного застосування, так і для наукового дослідження.

З наукового погляду аморфні тверді тіла – це дуже цікаві об'єкти для фундаментальних досліджень, оскільки вони розширюють знання з фізики конденсованих середовищ і дають унікальну можливість вивчати неупорядковані системи в твердому стані. Проте практичний інтерес до аморфних металевих сплавів переважає. Наприклад, температурний коефіцієнт електричного опору аморфних металевих сплавів може наближатися до нуля в широкому інтервалі температур; корозійні властивості аморфних сплавів на основі заліза з меншими домішками хрому значно вищі, ніж неіржавійної сталі в кристалічному стані.

Найбільший інтерес становлять магнітні властивості аморфних матеріалів. Деякі аморфні металеві сплави, що складаються з феромагнітних компонентів, є магнітними матеріалами (характеристики яких переважають пермалої – сплави заліза з нікелем) і такими механічно міцними, як і високотверді сталі. Аморфні магнітні сплави відрізняються від кристалічних більш слабкою залежністю магнітних властивостей від частоти, що дає можливість використовувати їх у більш високочастотному діапазоні

на відміну, наприклад, від феритів. Натепер опубліковано кілька монографій, у яких розглянуто результати вивчення структури та фізичних властивостей аморфних металевих сплавів. Вивчено велику кількість подвійних, потрійних і багатокомпонентних систем, що мають аморфну структуру.

Фрактальні структури також є об'єктом сучасних досліджень. Відомо, що конденсований стан речовини може існувати не тільки у формі суцільного середовища, але й у вигляді деякої неупорядкованої структури, яку не можна описати повним «кристалічним» упорядкуванням, але якій не притаманний і повний хаос. Для таких середовищ поки що недостатньо усвідомлені причинні зв'язки між мікроскопічними та макроскопічними властивостями.

Відсутність далекого порядку в розміщенні атомів (іонів, молекул) або ж своєрідне, незвичайне для ідеальних кристалів упорядкування структурних одиниць виявлено порівняно недавно в об'єктах, названих *квазікристалами*.

Четвертий та п'ятий розділи посібника присвячено *рідким кристалам*.

Рідкокристалічний стан – це термодинамічно стійкий агрегатний стан, у якому речовина зберігає анізотропію фізичних властивостей, притаманних твердим кристалам, і плинність, характерну для рідин. Таке незвичайне поєднання властивостей зумовлює широке застосування рідких кристалів у сучасній електроніці. Річ у тім, що рідкі кристали перебувають у стані фазового переходу, «розмитого» у великому інтервалі температур. Як відомо, поблизу фазового переходу структура речовини (і більшість її фізичних властивостей, що визначаються цією структурою) легко змінюється навіть під слабким впливом зовнішніх полів – електричного, температурного, магнітного, механічного. Саме ця «податливість» уможливорює керування властивостями (зазвичай – оптичними властивостями) рідкого кристала в умовах надто малих керувальних полів (здебільшого електричних).

У шостому розділі вивчаються метаматеріали, які теж певним чином є *частково впорядкованими* матеріалами, але не в їх мікроструктурі, а у спеціальному формуванні різних компонентів. У метаматеріалах реалізується унікальна можливість *одночасно від'ємних* значень діелектричної і магнітної проникності, що призводить до від'ємного значення коефіцієнта заломлення. Це зумовлює незвичайний характер поширення електромагнітних хвиль у такому середовищі. Завдяки метаматеріалам можлива реалізація майже невидимих об'єктів як у радіолокації, так і в оптичному діапазоні електромагнітних хвиль.

Сьомий, восьмий та дев'ятий розділ присвячено **наноматеріалам і нанотехнологіям**. Розглянуто основні питання нанофізики. Пояснюється фізика розмірного ефекту і досліджуються основні властивості нанокластерів. Наведено основні результати дослідження наноматеріалів різної структури. Значне місце посідає опис вуглецевих наноструктур: графену, карбіну, фулеренів, фулеритів і вуглецевих нанотрубок. Розглянуто також деякі фізичні ефекти у наноструктурних напівпровідниках.

Сучасні успіхи матеріалознавства значною мірою зумовлені багаторічним і детальним вивченням структури та властивостей нових моно- або полікристалічних матеріалів **макроскопічного об'єму**, що містять близько 10^{22} атомів/см³. Як монокристали, так і полікристали (у зернах-кристалах) мають **далекий порядок розміщення атомів**: неупорядковані межі зерен полікристалів займають лише $10^{-9} - 10^{-4}$ атомів від загального об'єму матеріалу. Технічні властивості таких **об'ємних матеріалів** (електричні, механічні, теплові, магнітні, напівпровідникові, корозійні та ін.) натеper близькі до своїх максимально досяжних значень. Тому вважається, що навряд чи можна домогтися істотного поліпшення характеристик об'ємних матеріалів тільки завдяки більш досконалій технології чи зміні концентрації складових елементів.

Передбачається, що створення матеріалів з новими властивостями залежить від таких змін у структурі речовини, які впливали б на його **фундаментальні властивості**, визначені здебільшого для макроскопічних об'єктів. Одним з найбільш перспективних вважається науковий напрям у галузі фізичного матеріалознавства – створення і вивчення структури та властивостей матеріалів, що скомпоновані з дуже **малих кристалів, кластерів, фрагментів**, які складаються усього з $10^3 - 10^6$ атомів. Матеріали з такою структурою називають наноструктурними або нанокристалічними.

Нанокристалічні матеріали являють собою особливий стан конденсованої речовини – макроскопічні ансамблі ультрамалих частинок з розмірами до декількох нанометрів. Незвичайні властивості цих матеріалів зумовлені як особливостями окремих частинок (кристалітів), так і їх колективним поведінням, що залежить від характеру взаємодії між наночастинками.

В останні десятиріччя інтенсивно досліджується вплив дуже малого розміру частинок твердих тіл на їх властивості. Такими наноструктурними матеріалами є нанопорошки металів і сплавів, інтерметалідів, оксидів, карбідів, нітридів, боридів, а також ці ж речовини у компактованому стані із зернами нанометрового розміру. До наноструктур належать також нанополімери, вуглецеві наноструктури, нанопористі матеріали, нанокомпозити, біологічні наноматеріали. У цілому галузь наноматеріалів і нанотехнологій дуже широка і не має чітких обрисів.

Особливі фізичні властивості малих частинок використовували здавна, хоч і не усвідомлено. Так, дві тисячі років тому у Стародавньому Римі застосовували дуже стійкий бетон з наночастинок вулканічного пилу, а близько тисячі років тому в Європі було створено художнє скло для вітражів соборів, забарвлення якого містило наночастинки срібла і золота.

Наноструктуровані неорганічні, органічні й біологічні речовини існують у природі з часу еволюції життя на Землі. Очевидним

свідченням цього є мікроорганізми, чітко гранульовані мінерали в скелях, наночастинки в бактеріях. Так, наприклад, подвійна спіраль дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК) має діаметр близько 2 нм, а рибосомів – 25 нм. Як відомо, розміри атомів становлять від одного до чотирьох ангстремів, тому наноструктурований матеріал може містити від десятків до тисяч атомів.

Наноструктурні *композиції* перспективні в техніці для застосування у таких складних і відповідальних умовах, як, наприклад, експлуатація лопаток газових турбін реактивних двигунів. Для переходу до нового покоління газотурбінних двигунів необхідні конструкційні матеріали, що мають більш високі міцність і твердість, значно більшу в'язкість руйнування і більшу зносостійкість. Дослідження показали, що використання в газових турбінах нанокристалічних жароміцних сплавів забезпечує необхідне підвищення властивостей.

Керамічні наноматеріали широко використовують для виготовлення деталей, що працюють в умовах підвищених температур, неоднорідних термічних навантажень і агресивних середовищ. Надпластичність керамічних наноматеріалів дозволяє виготовляти з них необхідні в аерокосмічній техніці вироби складної конфігурації з високою точністю розмірів.

Нанокераміку на основі гідроксіапатиту, завдяки її біосумісності та високій міцності, використовують в ортопедії, для виготовлення штучних суглобів, а в стоматології – для виготовлення зубних протезів. Нанокристалічні феромагнітні сплави систем застосовують як трансформаторні магнітом'які матеріали з дуже низькою коерцитивною силою і високою магнітною проникністю.

Малий розмір нанозерен зумовлює велику розвиненість і довжину міжзеренних меж розділу, що за розміру зерна 100–10 нм містять до 50% об'єму нанокристалічного твердого тіла. Крім того, самі зерна можуть мати різні атомні дефекти (наприклад, вакансії або їх комплекси, дисклінації і дислокації), кількість і розподіл

яких якісно інший, ніж великих зерен звичайної кераміки (розміром 5 – 10 мкм і більше).

Нарешті, якщо розміри твердого тіла за одним, двома або трьома напрямками порівнянні з деякими характерними фізичними параметрами, що мають розмірність довжини (розмір магнітних доменів, довжина вільного пробігу електронів, де-бройлівська довжина хвилі і т.ін.), то у відповідних властивостях будуть спостерігатися **розмірні ефекти**. Наприклад, діаметр екситону у напівпровідниках становить від десятків до сотень нанометрів, відстань між стінками доменів у магнітних матеріалах досягає декількох сотень нанометрів. Це відкриває можливість переходу до нового покоління матеріалів, властивості яких змінюються за допомогою регулювання розмірів і форми складових їх структурних елементів (частинок, зерен, кристалітів). Таким чином, у широкому розумінні під розмірними ефектами варто розуміти комплекс явищ, зумовлених зміною властивостей речовини внаслідок безпосередньої зміни розміру частинок, внеску меж розділу у властивості системи, сумірності розміру частинок з фізичними параметрами, що мають розмірність довжини.

Уже реалізовані та перспективні напрями застосування наноматеріалів показано на рис. В1.

Перше наукове дослідження малих частинок почалося з відкриття Броуном хаотичного руху частинок, завислих у рідині (1828 р.). Виявлене явище було названо броунівським рухом, що й досі використовується як один з експериментальних методів визначення розмірів малих частинок. Уперше науково обґрунтував значущість досліджень і розроблень нанооб'єктів американський фізик, Нобелівський лауреат Фейнман (тому його називають батьком нанотехнології). У 1959 р. у лекції «Внизу повнісінько місця: запрошення увійти в новий світ фізики», прочитаній в Каліфорнійському технологічному інституті, Фейнман звернув увагу на те, що закони фізики не забороняють маніпулювати окремими атомами,

укладаючи їх поштучно в потрібному порядку, створюючи атомні структури зі заданими властивостями. Однак рівень розвитку науки і техніки 1950-х років не дозволяв реалізувати такі технології. Нанотехнології стали застосовуватися в електроніці і в інших галузях техніки лише наприкінці 80-х років минулого сторіччя (рис. В.1).

В останні 10 – 15 років наноматеріали стали предметом комерційної технології і знаходять застосування в багатьох галузях техніки. Були відкриті магнітні напівпровідники і почала розвиватися нова науково-технічна галузь – *магнітоелектроніка*, або, як тепер її називають, – *спінтроніка* – галузь наноелектроніки, у якій поряд із зарядом електрона використовується його спін – для зберігання й оброблення інформації. Магнітоелектроніка займається вивченням і практичною реалізацією ефектів у пристроях, у яких використовуються спіни електронів. Досліджуються магнітні й магнітооптичні взаємодії в металевих і напівпровідникових структурах, а також квантові магнітні явища в структурах нанометрового розміру.

Особливе значення для магнітоелектроніки мають сучасні нанотехнології, які дозволяють реалізувати на практиці нові досягнення в галузі нанофізики. Нині інформацію обробляють напівпровідниковими інтегральними мікросхемами, а для її зберігання широко використовують тверді магнітні диски. Феромагнітні напівпровідники дозволяють поєднувати процеси оброблення і зберігання інформації.

У нанофізиці у 1988 р. відкрито ефект гігантського магнітоопору – нанорозмірний ефект у металах і напівпровідниках, зумовлений наявністю спіну в електроні. Цей ефект виявляється, наприклад, у зниженні електричного опору матеріалу, в якому послідовно чергуються нанорозмірні шари магнітних і немагнітних металів (або напівпровідників) під дією зовнішнього магнітного поля. Магнітоопір використовують у магнітних головках, що зчитують інформацію з магнітних дисків, а також в елементах пам'яті.

Деякі аспекти технічного застосування наноматеріалів

Напівпровідникові наноматеріали (об'єкти, прилади, пристрої, що мають розміри близько 10 нм)	Склоподібні аморфні метали сплави (надміцні сплави для лопаток газових турбін, магнітом'які плівки, прилади на гігантському магнітопорі)	Нанокераміка на основі гідроксиапатиту є біосумісною і використовується для штучних суглобів у медицині та стоматології	Фулерени привабливі для застосування у фізиці, хімії, енергетиці, медицині, біології	Вуглецеві нанотрубки – тонкі протяжні нитки, що мають незвичні електричні та механічні властивості	Сполуки зі змінною валентністю та сполуки з важкими електронами	Тонкодисперсні метали частинки в діелектричній матриці є поглиначами електромагнітних хвиль
--	--	---	--	---	--	--

Рис. В.І. Наноматеріали в техніці

Створення наноматеріалів безпосередньо пов'язано з розробленням і застосуванням спеціальних технологій. Вивчення наноматеріалів виявило чимало прогалин у фундаментальних знаннях про природу нанокристалічного стану та його поведінки у різних умовах. Особливості побудови і властивості малих атомних агрегацій становлять значний науковий і прикладний інтерес, оскільки такі наноагрегації є проміжними між ізольованими атомами і об'ємним твердим тілом.

Нанотехнологія – науково-технічний напрям зі створення матеріалів, функціональних структур і приладів нанометрових розмірів. Саме завдяки малим розмірам блоків (частинок, гранул, фаз), з яких вони побудовані, наноматеріали демонструють унікальні механічні, оптичні, електричні й магнітні властивості. Дослідження і застосування наноструктурованих матеріалів являють собою одну з найбільш динамічних галузей досліджень для створення матеріалів і пристроїв, призначених для важливих застосувань у галузі техніки і медицини.

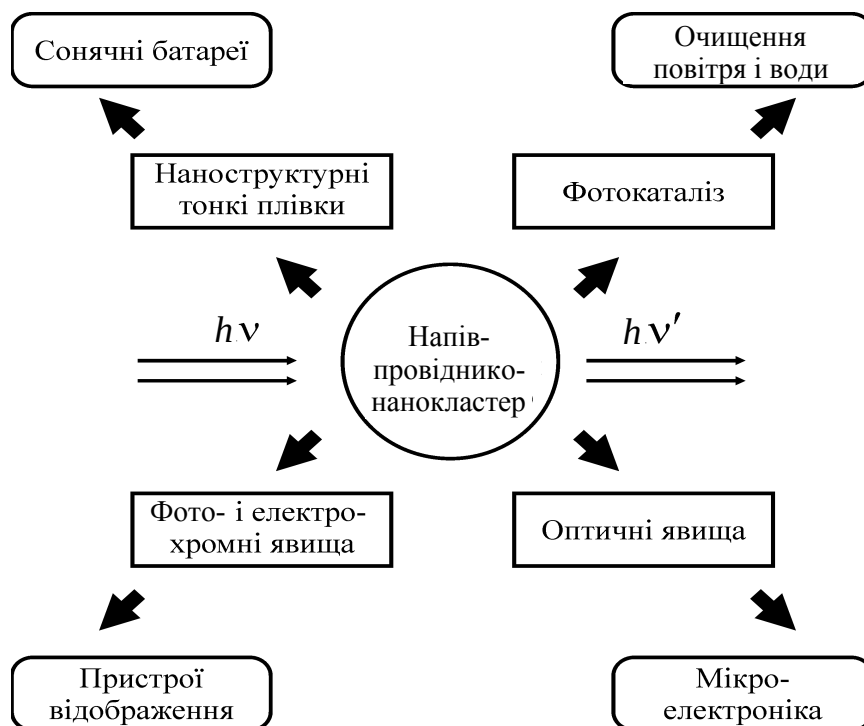


Рис. В.2. Основні напрями і застосування нанотехнологій в напівпровідниковій техніці

Наноструктурні матеріали мають унікальні властивості порівняно з їх двійниками – звичайними об’ємними матеріалами. Наноструктурні матеріали акумулюють у собі як сучасні, так і очікувані технології виготовлення напівпровідників, каталізаторів, створення матеріалів для очищення навколишнього середовища, біологічних матеріалів. Це – майбутнє електротехніки, техніки надміцних матеріалів, мікроелектроніки, оптики, біомедицини, науки про продукти харчування і фармацевтики.

Перспективні напрями застосування нанотехнологій у техніці напівпровідників ілюструє рис. В2.

Нанофізика – галузь науки, спрямована на вивчення того, як швидко наростає і на якому етапі об’єднання атомів завершується формування тієї або іншої властивості масивного кристала. Для вирішення цієї проблеми необхідно розділяти внески поверхневих і об’ємних ефектів у властивість наноматеріалів. Дослідження в цьому напрямі зазвичай проводять на ізольованих кластерах, що містять від двох до декількох сотень атомів, а також на малих частинках розміром більшим за 1 нм.

Таким чином, нанофізика – особлива галузь науки, яка потрібна для опису властивостей наноматеріалів. Нанофізика займає проміжне положення між квантовою хімією та фізикою твердого тіла (рис. В3).

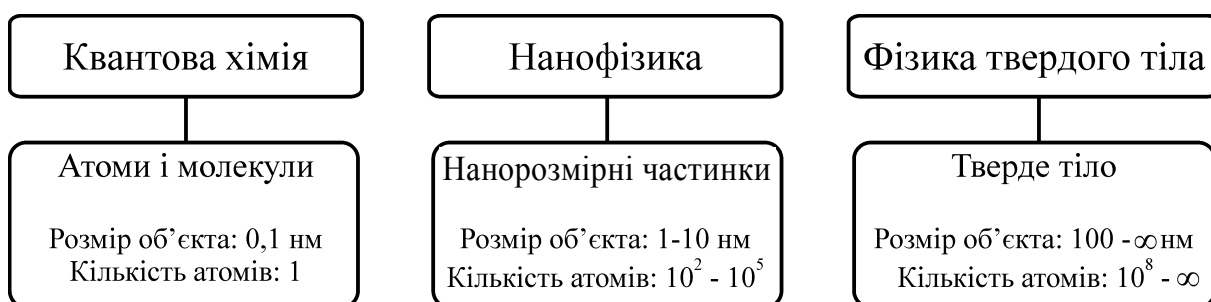


Рис. В.3. Місце нанофізики як науки про властивості частинок «проміжного розміру»

Крім ізольованих та компактованих малих частинок, нанофізика досліджує також **кристали з наномодульованою структурою**.

Звичайні кристали вважаються просторово необмеженими (тривимірними, $3D$). У разі просторової модуляції структури лише в одному напрямку кристали характеризуються як **двовимірні** ($2D$; історично вони відомі як квантові ями або квантові плівки).

Одновимірними ($1D$) є квантові нитки (інакше – квантові проводи), а **нульвимірними** ($0D$) – квантові точки. Як квантові ями, так і квантові нитки та квантові точки зазвичай формуються за традиційною для мікроелектроніки технологією. Натепер уже створені і впроваджені у техніку приладоорієнтовані наноструктури та продемонстрована в явному вигляді принципова можливість реалізації атомноподібного спектра густини станів у напівпровідниковій наноструктурі.

Завершується перша частина «Фізичного матеріалознавства» **десятим розділом**, у якому описано різні гігантські ефекти (електрострикція, магнітострикція, магнітоопір, аномальний ефект Холла та ін.), що мають велике значення для матеріалів електроніки та дослідних робіт.

1. АМОРФНІ МЕТАЛИ І НАПІВПРОВІДНИКИ

1.1. Аморфний стан речовини

Кристалічний стан необхідно розглядати лише як окремий випадок твердого тіла. Переважна більшість речовин являє собою неупорядковані системи, в яких немає далекого порядку, але є близький порядок розміщення атомів. До них належать аморфні діелектрики (скло), аморфні металеві сплави, аморфні напівпровідники і більшість органічних структур (їх ще іноді називають некристалічними або неупорядкованими). Серед неупорядкованих речовин є такі, що мають механічні властивості, подібні до механічних властивостей кристалічних твердих тіл. Некристалічні речовини, в яких коефіцієнт зсувної в'язкості перевищує $10^{13} - 10^{14} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, зазвичай називають **аморфними твердими тілами** (типове значення в'язкості для рідин поблизу температури плавлення становить усього $10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$).

Аморфні тверді тіла, так само, як кристалічні, можуть бути діелектриками, напівпровідниками і металами. Одні аморфні тіла мають неупорядкований склад (звичайне скло), інші являють собою прості хімічні сполуки, наприклад склоподібний кварц. Звичайне скло – це найбільш характерний приклад аморфного тіла, і тому тверде тіло в аморфному стані називають склоподібним. Ізотропія аморфної речовини не призводить до плоскої поверхні розщеплення, як кристал, що має спайність, а отже, і правильний злам.

Властивості аморфних тіл (електропровідність, стисливість, теплопровідність, оптичні властивості та ін.) визначаються здебільшого їх структурою. Атоми чи іони кристалів розміщені у кристалічній ґратці з певною періодичною закономірністю; атоми і молекули аморфного тіла у далекому порядку розміщені хаотично. Ізотропія аморфної речовини пояснюється саме неупорядкованим розподілом його частинок.

Значна відмінність у поведінці кристалів і аморфних речовин виявляється під час переходу твердого тіла в рідинний стан і навпаки – з рідинного стану в твердий. Крива плавлення кристала різко зупиняє підвищення температури в точці плавлення, де поглинається прихована теплота і миттєво змінюються всі властивості. В аморфному тілі такий перехід відбувається *поступово, безперервно*, і спостерігається *інтервал розм'якшення*, в якому речовина з твердого стану поступово переходить у текучий.

Зворотний процес часто спричиняє *переохолодження*. Речовина не кристалізується в точці плавлення, але в міру охолодження загущає в рідинному стані, в'язкість її сильно збільшується, молекули втрачають рухливість і відбувається затвердіння в аморфному вигляді. Молекули речовини розміщуються безладно, оскільки вони не встигають утворювати правильну кристалічну ґратку через величезне внутрішнє тертя. Прихована теплота у цих умовах не виділяється, а отже, запас енергії в аморфній речовині стає більшим, ніж в кристалічній речовині. Саме тому аморфний стан термодинамічно нестійкий і прагне перейти в стійку кристалічну форму. Але процес кристалізації у твердому аморфному стані перебігає *дуже повільно*. Наприклад, скло під час кристалізації каламутніє, перетворюючись на фарфороподібну масу.

Дані про структуру аморфних речовин отримують зазвичай з експериментів дифракції рентгенівських променів або електронів. Уводиться поняття густини $\rho(r)$ атомів, розміщених на відстані r від початкового атома. Кількість атомів у сферичному шарі товщиною dr на відстані від r до $(r + dr)$ від деякого початкового атома дорівнює $4\pi r^2 \rho(r) dr$. Цей вираз називають радіальною функцією розподілу атомів.

Функція $4\pi r^2 \rho(r) dr$ має максимуми на відстанях, що відповідають міжatomним. Площа під кожним піком радіальної функції розподілу визначає *координаційне число*. Для кремнію, наприклад, перші координаційні сфери в аморфному і кристалічному

станах майже однакові. Другу координаційну сферу в аморфному кремнії визначено менш чітко, а третю – зовсім не визначено. Структура аморфного кремнію характеризується таким же близьким порядком, як і структура кристала, однак ділянка, де близький порядок зберігається, обмежена лише першою координаційною сферою.

Аморфні *діелектрики*, скло і кераміка використовуються в техніці і мають перспективне майбутнє. Інтерес до аморфних діелектриків дуже великий. Аморфні *напівпровідники* також широко застосовують в електроніці. Ще більший інтерес становить відносно новий клас матеріалів – аморфні *метали* або **металеві стекла**. Уже створено прогресивну технологію отримання аморфних металів, в основу якої покладено швидке (швидкість понад 10^6 К/с) охолодження тонкого струменя розплавленого металу. Формування аморфних шарів полегшується, якщо до металу додається деяка кількість домішок. Ще більш сприятливі умови для виготовлення металевих скла створюються у разі осадження сплавів метал – метал і метал – металоїд. Такі металеві стекла мають особливі властивості, зумовлені їх атомною структурою.

1.2. Аморфні метали

Метали і їх сплави – це найважливіші *конструкційні, електропровідникові та магнітні матеріали*. Метали характеризуються особливим видом хімічного зв'язку – металевим, за якого кристалічні ґратки утворюються позитивними іонами, тоді як їх валентні електрони делокалізовані на всьому просторі кристалічної ґратки. Тому кристалічні метали можна моделювати як *далековпорядковану ґратку* з позитивних іонів, насичену «електронним газом», який компенсує сили взаємного відштовхування позитивних іонів.

Для використання металів як *конструкційних матеріалів* найважливішим є поєднання механічних властивостей – *плас-*

тичності та в'язкості з підвищеною міцністю, твердістю і пружністю. Ці властивості залежать не тільки від сполуки і чистоти кристалічного металу, але й від досконалості його кристалічної ґратки (від наявності дефектів) та інших особливостей структури, зумовлених попереднім термічним і механічним обробленням зразка.

З **електричних властивостей** металів передусім вирізняють їх велику електропровідність: метали як у твердому, так і в рідинному стані містять велику кількість вільних електронів (електронів провідності), що є носіями заряду під час проходження через метал електричного струму. Крім того, саме у металі сильно виражені **феромагнітні властивості**.

Як механічні, так і електричні та магнітні властивості металів суттєво змінюються в **аморфному стані**, у якому деякі важливі технічні параметри металів набувають рекордного значення, яке використовують у техніці. Зазвичай метали мають полікристалічну структуру. Але аморфні метали мають структуру **близького** атомного порядку. Та обставина, що в розміщенні атомів немає далекого впорядкування, часто призводить до таких змін фізичних властивостей, яких важко або неможливо домогтися у твердому тілі з регулярною кристалічною структурою. Деякі з цих властивостей виявилися дуже важливими як для практичного застосування, так і для наукового дослідження. Аморфні метали за своїми властивостями ближчі до наноструктурних, ніж до об'ємних металів. Розроблено технології, які дають змогу перетворити аморфні метали в наноструктурні, і саме в них досягнуто рекордних технічних параметрів.

З наукового погляду аморфні тверді тіла є цікавими об'єктами для фундаментальних досліджень, оскільки поглиблюються знання з фізики конденсованих середовищ і з'являється унікальна можливість вивчати неупорядковані системи у твердому стані. Однак практичний інтерес до аморфних металевих сплавів переважає.

Наприклад, в аморфних сплавах *температурний коефіцієнт електричного опору* може бути близьким до нуля в широкому інтервалі температур; *корозійні властивості* аморфних сплавів на основі заліза з невеликими домішками хрому значно поліпшені. Такі аморфні металеві сплави виявляються значно стійкішими до корозії, ніж неіржавійна сталь у звичайному полікристалічному стані.

Найбільший інтерес для техніки становлять *магнітні властивості* аморфних матеріалів. Деякі аморфні металеві сплави, що складаються з феромагнітних компонентів, є *магнітом'якими матеріалами*, характеристики яких кращі, ніж пермалоїв (сплавів заліза з нікелем), і одночасно ці ж сплави механічно міцні, як і високотверді сталі. Крім того, аморфні магнітні сплави відрізняються від полікристалічних сплавів більш слабкою залежністю магнітних властивостей від частоти, що дає змогу використовувати їх у більш високочастотному діапазоні (у якому зазвичай застосовуються ферити).

Склоподібні аморфні металеві сплави, у тому числі й магнітні, відомі порівняно давно. Такі сплави застосовують як магнітом'які матеріали з малими значеннями коерцитивної сили і надвисокою магнітною проникністю. Найбільшої намагніченості можна досягти, якщо розмір частинок становить близько 3 нм. Однією з причин є підвищення питомої намагніченості атома. Крім того, у малих частинках не може істотно виявлятися магнітна анізотропія. Тому за нижчих температур ефект малих зерен виявляється сильніше – саме в цьому діапазоні підвищуються коерцитивні властивості в звичайних феромагнетиках. Перспективи застосування магнітних наноматеріалів зростають, і не тільки для магнітом'яких і магнітотвердих матеріалів.

Аморфні металеві стекла поділяють на дві великі групи: сплави метал–металоїд і сплави метал–метал. До сплавів **метал-металоїд** належать сплави *перехідних* металів (Fe, Co, Ni, Re, Ti, Pd та ін.) з металоїдами (B, C, P, Si), атомна маса яких становить 15 – 25%.

До сплавів *метал–метал* належать сплави перехідних металів один з одним (наприклад, Nb–Ni, Zr–Pd та ін.), простих металів один з одним (Mg–Zn, Mg–Cu та ін.), простих металів з перехідними металами (Ti–Be, Zr–Be та ін.), простих металів з *рідкісноземельними* металами (La–Al, La–Be та ін.), перехідних металів з *рідкісноземельними* металами (Gd–Co, Tb–Co та ін.).

Крім бінарних сплавів, з наведених елементів можуть бути утворені численні багатокомпонентні аморфні сплави.

Методи створення твердих тіл з аморфною структурою досить різні. Вибір тих або інших методів створення аморфної структури залежить від хімічного складу, необхідної форми зразка й інших умов. Методи виготовлення матеріалів з аморфною структурою поділяють на три великі групи відповідно до вихідного агрегатного стану: методи виготовлення аморфних металевих сплавів з *газоподібного* стану речовини; створення аморфних металевих сплавів з *рідинного* стану; виготовлення аморфних металевих сплавів із *твердофазного* стану.

Ці методи за відповідної зміни технології застосовують також для створення матеріалів з полікристалічною і навіть монокристалічною структурою.

З вихідного *газоподібного* стану тонкі плівки і фольга, що мають аморфну структуру, осаджуються шляхом конденсації атомів на підкладку. Є кілька технологічних методів: вакуумне термічне напилення; катодне та іонно-плазмове розпилення; розкладання (осадження) у тліючому розряді; хімічне осадження з парової фази й ін. Кожний з цих методів має свої переваги та недоліки і застосовується залежно від розпорошеного матеріалу і його призначення. Ці методи застосовують для виготовлення як аморфних металів, так і аморфних діелектриків.

Для виготовлення аморфних матеріалів з *рідинної фази* (тобто з розплавів) необхідно створити такі умови процесу охолодження, у яких зберігалися б як гомогенний, так і ізотропний стан

розплаву для запобігання процесам кристалізації і створення зародків. У загальному випадку аморфні матеріали з рідинного стану можна виготовити різними способами: загартуванням з розплаву; електролітичним методом; газополуменевим методом; лазерним обробленням поверхні.

Практика показала, що розплави речовин сильно розрізняються за схильністю до утворення аморфного стану. Наприклад, деякі метали (Pb, Cu, Ag, In та ін.) взагалі не вдається здобути в аморфному стані – навіть у разі швидкої конденсації парів металу на підкладку, охолоджену до 4,2 К. Водночас схильність до склоподібності виявляють металеві сплави подвійних, потрійних і більш складних систем. Це вказує на визначальну роль у формуванні аморфного стану атомної структури розплаву і міжатомних зв'язків.

Для утворення аморфної твердої фази швидкість охолодження має бути настільки великою, щоб не допустити перекривання кривої швидкості утворення зародків і швидкості зростання кристалів від температури у критичному діапазоні (тобто там, де конкурують кристалізація й утворення аморфної фази). Оскільки процеси створення зародків і кристалізації мають статистичний характер, то для підвищення схильності розплаву до створення склоподібної фази вводять додаткові умови, наприклад, позбавляють матеріал центрів кристалізації.

Лазерний процес передбачає формування склоподібних аморфних структур у тонких поверхневих шарах реальних деталей, виготовлених зі сплавів, шляхом взаємодії речовини за короткий період часу з лазерним випромінюванням високої густини енергії. Основна частина енергії лазерного випромінювання витрачається на швидке плавлення поверхневого шару речовини у той час, як уся маса матеріалу внаслідок короткочасності процесу залишається не нагрітою. Зберігання холодної поверхні на межі контакту з тонким шаром розплаву призводить до охолодження

зі швидкістю $10^5 - 10^8$ К/с. Швидке плавлення зумовлює виникнення гомогенної рідини, яка після затвердіння утворює твердий аморфний стан з особливими фізико-механічними властивостями.

Електролітичне і хімічне осадження аморфних шарів дозволяють отримувати аморфні сплави порівняно низької чистоти, але для створення речовин високої чистоти ці методи непридатні. Перевагою методів є порівняно просте формування плівок з великою площею поверхні.

Досягнення аморфного стану з твердого кристалічного стану нетермічними способами ґрунтується на досить сильному впливі на них зовнішніх сил. Атоми можуть залишати свої рівноважні позиції під дією зовнішнього імпульсу енергії. Основні методи створення аморфних структур за цією технологією такі: іонна імплантація; механічне оброблення; ударна хвиля; твердофазні реакції.

Аналіз експериментальних даних дослідження структури аморфних систем **метал – метал** показав, що для складання аморфної системи найближчими атомами можуть бути як різнойменні, так і однойменні атоми.

Навпаки, у сплавах **метал – металоїд** атоми металоїду зазвичай оточені атомами металу. Міжатомні відстані між різнойменними атомами виявляються меншими, ніж сума атомних радіусів, що свідчить про зміну близького порядку в разі переходу від кристалічного стану до аморфного внаслідок перерозподілу електронної густини.

Топологічні моделі аморфних сплавів ґрунтуються на **класстерах** – атомних групах, подібних до мікрокристалів. Структурними одиницями цих моделей є некристалографічні упорядковані кластери атомів, що відіграють таку ж роль, що і мікрокристалики. Типовими (з багатьох можливих) структурними одиницями є тринадцятиатомний *ікосаедр* і пентагональний *додекаедр* (аморфон), характерною ознакою яких є наявність *осі симетрії п'ятого порядку* (яка «заборонена» у кристалічних структурах з далеким

порядком розміщування атомів). У конфігураціях випадкових щільних пакувань виокремлюють структурні елементи як кристалографічних, так і некристалічних пакувань.

В останнє десятиліття особливий інтерес становить **нанокристалізація феромагнітних аморфних сплавів** на основі Fe з домішками Nb, Cu, Si, B, на основі Co або Fe–Co з домішками Si і B, а також сплавів систем Fe–M–C, Co–M–C, Ni–M–C (де M = Zr, Hf, Nb, Ta). Методом кристалізації таких аморфних матеріалів створюють нанокристалічні сплави з розміром зерна 8 – 20 нм, що мають унікальні магнітні властивості. Аморфні сплави кристалізуються в умовах малої рухливості атомів, що більше сприяє утворенню кристалітів, ніж їх зростанню, тобто сприяє формуванню нанокристалічної структури.

Добре відомі нанокристалічні сплави $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ системи Fe–Cu–Nb–Si–B, названі *finemet*. Ці сплави є м'якими магнітними матеріалами з дуже малою коерцитивною силою H_k , близькою до значення H_k аморфних сплавів на основі кобальту, і високим магнітним насиченням, порівнянним з таким в аморфних сплавах на основі Fe.

Розвиток наноструктури в аморфному сплаві припускає поєднання великої швидкості утворення центрів кристалізації і малої швидкості їх зростання. У сплавах системи Fe–Cu–Nb–Si–B наявність Cu сприяє збільшенню кількості центрів кристалізації і їх рівномірному розподілу в об'ємі, Nb сповільнює зростання зерен, а Si сприяє утворенню об'ємоцентричної кубічної (ОЦК) фази $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Відпал аморфного сплаву за температури 740 – 820 К зумовлює виділення кристалітів упорядкованого твердого розчину $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ розміром 10 – 15 нм з умістом Si до 13 – 19 %, причому кристаліти $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ розділені тонким шаром аморфної фази (рис. 1.1).

Наявність міді знижує енергію активації кристалізації і полегшує зародження ОЦК фази $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$. Кристалізація за вищої температури відпалу зумовлює утворення боридних фаз. Виділення

тих або інших фаз залежить від співвідношення між температурою і часом відпалу: кількість ОЦК фази збільшується, а аморфної фази зменшується з підвищенням температури і часу відпалу. Найбільшу магнітну проникність μ і магнітне насичення мають сплави з високим умістом ОЦК фази, отримані відпалом за температури 780 – 820 К за одну годину.

У звичайних феромагнітних сплавах зростання зерен приводить до зменшення коерцитивної сили. Але для нанокристалічних сплавів систем Fe–Cu–M–Si–B (де M = Nb, Ta, W, Mo, Zr, V) коерцитивна сила пропорційна квадрату розміру зерна. Сплав Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ із середнім розміром зерен близько 10 нм має дуже малу коерцитивну силу: $H_k = 0,5$ А/м.

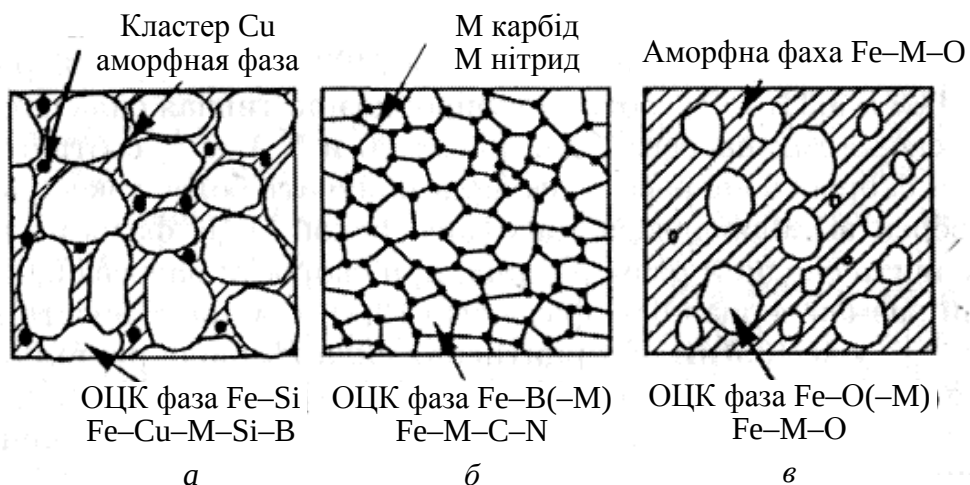


Рис. 1.1. Схематичне зображення мікроструктури типових нанокристалічних м'яких магнітних сплавів, отриманих кристалізацією з аморфного стану

Висока чутливість магнітної проникності, коерцитивної сили, намагніченості насичення, магнітострикції й інших магнітних характеристик цих сплавів до їх мікроструктури спонукали до активних досліджень умов кристалізації аморфних сплавів. Нині відомі й інші магнітом'які нанокристалічні сплави, одержані кристалізацією аморфних сплавів. Сплави Fe–M–C, Fe–M–B, Fe–M–N і Fe–M–O (де M = Zr, Hf, Nb, Ta, Ti) із середнім розміром зерен 10 нм мають намагніченість насичення 1,5 – 1,7 Т, проникність $\mu = 4000 – 5000$ і мале (менше за 10^{-6}) значення магнітострикції.

Кристалізація аморфних сплавів дозволяє виготовляти не тільки магнітом'які, але і магнітотверді нанокристалічні матеріали з високою коерцитивною силою. Наприклад, відпал протягом однієї години за температури близько 800 К аморфних м'яких магнітних сплавів $\text{Fe}_{81}\text{Si}_7\text{B}_{12}$ приводить до збільшення коерцитивного поля до 700 разів. Кристалізація за температури близько 900 К за одну годину або швидка кристалізація протягом десяти секунд за температури 900 К аморфного м'якого магнітного сплаву $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{Bi}_{10}$ з $H_k < 1$ А/м дозволяють створити нанокристалічні сплави з розміром зерен 50 – 200 нм і $H_k = 3200$ А/м.

Отже, близький порядок в аморфному і нанокристалічному станах сплавів метал – метал, як і в інших аморфних сплавах, є різним та контрольованим, і саме внаслідок впливу близького порядку на магнітні властивості в аморфних та наноструктурних сплавах досягаються високі технічні параметри.

Експерименти, проведені останнім часом, дозволяють припускати, що в аморфному металі розподіляються атоми без будь-яких розривів – границь зерен і точкових дефектів, характерних для кристалів. У металевому склі відбувається хаотичне безперервне розподілення сферичних частинок, що характеризується щільним пакуванням. Координаційні числа в більшості випадків виявляються рівними 12.

Під час нагрівання в аморфних металах відбуваються структурні зміни. На відміну від звичайних оксидних стекол, які у разі нагрівання розм'якшуються і переходять в розплав, а під час охолодження розплаву знову утворюється скло, металеві стекла з підвищенням температури кристалізуються.

Особливості атомної структури металевих стекол, що унеможливають такі їх дефекти, як дислокації, границі зерен та інші, зумовлюють дуже високі міцність і зносостійкість. Границя міцності аморфних сплавів на основі заліза істотно більша, ніж найбільш міцних сталей. Металеві аморфні сплави мають дуже високу

корозійну стійкість, особливо сплави заліза і нікелю, що містять хром. За електропровідністю аморфні метали ближчі до рідинних металів, ніж до кристалічних. Відсутність далекого порядку в металевих стеклах зумовлює малу довжину вільного пробігу електронів порівняно з міжатомною відстанню. Наслідком цього є підвищений опір і слабка залежність його від температури.

Методи моделювання аморфних структур можна поділити на три групи відповідно до структурного стану вихідного матеріалу: газоподібного, рідинного і твердого станів, оскільки цілком очевидно, що за допомогою розвиненої технології аморфних структур можна досягти газоподібної, рідинної або твердої фаз.

Моделі, засновані на побудові аморфної структури з твердого кристалічного і газоподібного станів, являють собою топологічні моделі у вигляді багатогранників з атомами у вершинах.

Першу групу топологічних моделей складають *мікрокристалічні моделі з близьким порядком*, характерним для відповідних кристалічних ґраток. Мікрокристалічна модель ґрунтується на уявленні про порушення далекого порядку, зумовленого особливою координацією (модель координаційних поліедрів), або введенням тривимірної ґратки дислокацій і дислокацій високої щільності, тобто береться модель кристалічної структури і спотворюється.

Другу групу топологічних моделей складають *кластерні моделі*, подібні до мікрокристалічних, але основними структурними одиницями в них є некристалографічно впорядковані мікрокластери атомів, що відіграють таку ж роль, що і мікрокристалики.

Третя група топологічних моделей аморфних металевих сплавів містить моделі, що ґрунтуються на сукупності випадкових щільних пакувань жорстких і м'яких сфер. Різновидом випадкового пакування атомів неорганічних стеклах з ковалентними зв'язками є модель безперервної випадкової ґратки. Моделі цієї групи характеризуються сукупністю основних за розміром сфер (або сфер двох розмірів), випадково пакуваних, що релаксували

до найбільшої щільності. Їх розрізняють за правилами пакування, потенціалом, взаємодією, методикою релаксації і т.ін. У конфігураціях випадкових щільних пакувань можна виокремити структурні елементи як кристалографічних, так і некристалічних пакувань.

Моделі, що ґрунтуються на побудові структури з рідинного стану, будують за допомогою ЕОМ швидким охолодженням конфігурацій, властивих рідині. Аналіз структури, на відміну від топологічних моделей, зазвичай виконують за допомогою поліедрів, атоми яких розміщуються не у вершинах, а *всередині поліедра*. Утім форма цього багатогранника зберігає характерні елементи симетрії в розміщенні атомів.

1.3. Аморфні напівпровідники

Напівпровідники з неупорядкованою структурою (аморфні) поділяють на кілька груп.

Аморфні тверді тіла з тетраедричними зв'язками, такі як кремній і германій, а також сполуки $A^{III}B^V$. Ці напівпровідники в аморфному стані не можна синтезувати охолодженням розплаву. Їх формують зазвичай у вигляді тонких плівок за допомогою різних методів осадження та конденсації. Їх властивості дуже подібні до властивостей кристалічних аналогів.

Аморфні Ge і Si синтезують найчастіше іонним розпиленням в атмосфері водню або дисоціацією газів (зокрема SiH_4 або GeH_4) у високочастотному розряді. Під час осадження кремнію з газової фази на аморфну діелектричну підкладку залежно від режимів осадження можна сформувати аморфну або полікристалічну плівку кремнію з відносно малим розміром зерен. (Інколи цю технологію застосовують для формування монокристалічної плівки кремнію методом рекристалізації.

Аморфні плівки Si, Ge, GaAs та інші напівпровідникові речовини характеризуються відсутністю у цих матеріалах далекого порядку і наявністю великої кількості дефектів типу мікропор.

Усе це зумовлює появу ненасичених «вільних» зв'язків для багатьох атомів. Наслідком цього є висока густина локалізованих станів (близько 10^{20} см^{-3}) у забороненій зоні. Через специфіку процесу електропровідності в аморфних напівпровідниках керувати електричними властивостями таких матеріалів дуже складно.

Халькогенідні стекла – некристалічні речовини, які містять атоми халькогенів (сірки, селену, телуру) – зазвичай одержують у результаті охолодження розплаву. Вони майже нечутливі до домішок, демонструють симетричні воль-амперні характеристики та зазнають різних структурних змін. Безкисневі халькогенідні стекла виготовляють також сплавленням халькогенів (S, Se, Te) з елементами III, IV, V груп Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Халькогенідні склоподібні напівпровідники виробляють здебільшого або охолодженням розплаву, або випаровуванням у вакуумі. Типові представники – сульфід і селенід арсену. До них належать також дво- і багатокомпонентні склоподібні сплави халькогенідів (сульфідів, селенідів і телуридів) різних металів (Ge–S, Ge–Se, As–S, As–Se, Ge–S–P, Ge–As–Se, As–S–Se, As–Ge–Se–Ti, As–Sb–S–Se, Ge–S–Se, Ge–Pb–S). Халькогенідні стекла характеризуються високою прозорістю в інфрачервоній частині спектру в діапазоні 1–18 мкм. Аморфні плівки складних халькогенідних сполук мають більші можливості варіації їх фізико-хімічних властивостей.

До неупорядкованих напівпровідників належать також **оксидні стекла**, основним компонентом яких є елементи V групи Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Такі стекла виробляють сплавленням оксидів металів зі змінною валентністю, наприклад, $\text{V}_2\text{O}_5\text{--P}_2\text{O}_5\text{--ZnO}$. Оксиди металів, що утворюють ці стекла, мають одночасно не менше двох різновалентних станів одного й того ж елемента, що й зумовлює їх електронну провідність.

Для склоподібного напівпровідникового матеріалу, який можна розглядати як особливий вид аморфної речовини, характерною

є наявність просторової ґратки, у якій, окрім ковалентно зв'язаних атомів, спостерігаються полярні групування іонів. У таких матеріалах зв'язок між групами атомів та іонів здійснюється за рахунок короткодійних ковалентних та ван-дер-ваальсових сил. Неорганічні склоподібні напівпровідники мають електронну провідність.

На відміну від кристалічних напівпровідників склоподібні напівпровідники не мають домішкової провідності. Домішки в склоподібних напівпровідниках впливають на відхилення від стехіометрії, і тим самим змінюють їх електрофізичні властивості. Ці напівпровідники зазвичай кольорові і непрозорі в товстих шарах. Склоподібні напівпровідникові матеріали характеризуються розорієнтованістю структури і ненасиченими хімічними зв'язками.

Енергетичний спектр аморфних твердих тіл можна описати на основі зонної теорії кристалів. Експериментальні дані свідчать про існування в аморфних твердих тілах, так само, як і в кристалах, дозволених і заборонених ділянок енергетичного спектру, тобто про наявність дозволених і заборонених зон. Однак у забороненій зоні аморфних речовин є особливі дозволені стани, які почасти подібні до звичайних локальних рівнів у кристалічних твердих тілах. Вони можуть зумовлюватися різними чинниками, які дотепер є приводом для дискусії між дослідниками.

Якщо немає далекого порядку, компоненти квазіімпульсу не будуть однозначними квантовими числами, а стани із заданими значеннями квазіімпульсу – стаціонарними. Це означає, що розсіювання носіїв заряду в неперіодичному полі відбувається настільки інтенсивно, що квазіімпульс не зберігається навіть наближено. У зв'язку з цим втрачає сенс уявлення про закон дисперсії як функціонального зв'язку між енергією і квазіімпульсом. Це означає, що для вивчення неупорядкованих твердих тіл не можна скористатися поняттям поверхні Фермі.

Таким чином, в аморфних структурах локальні порушення періодичності, спричинені введенням у кристал атомів домішки або

дефектів, зумовлюють появу окремих дозволених ділянок у забороненій зоні. На відміну від зонних станів ці стани локалізовані в просторі, тобто електрон в ділянці одного з домішкових центрів не «розпливається» по інших центрах. Його хвильова функція експоненціально спадає до нуля, тобто залишається локалізованою.

Найбільше вивчений об'єкт – аморфний кремній. Він не має яскраво виокремленої забороненої зони, в якій немає (або дуже мало) дозволених для електронів станів. В аморфному кремнії густина електронних станів у разі переходу в заборонену зону зменшується тільки поступово. Однак ці стани вирізняються тим, що електрони, потрапляючи в них, мають дуже малу рухливість. У результаті цього рухливість електронів в аморфному кремнії в сотні разів менша, ніж їх рухливість у монокристалічному кремнії; відповідно менша і швидкодія приладів.

Виникнення локалізованих станів в аморфних тілах зумовлено передусім неперіодичністю і лише потім – домішковими атомами та дефектами структури типу «обірваних зв'язків». В умовах високої густини локалізованих станів рівень Фермі розміщується в зоні дефектних станів. Якщо рівень Фермі розміщений у ділянці локалізованих станів, то аморфний напівпровідник поводить себе як метал. Його опір зі зниженням температури прагне до деякого *кінцевого значення* за умови $T \rightarrow 0 \text{ K}$, а не до нуля, як у звичайному напівпровіднику. Якщо ж рівень Фермі за низьких температур перебуває в інтервалі, зайнятому локалізованими станами, то аморфний матеріал являє собою напівпровідник або діелектрик. Тут можливі два типи провідності:

- перенесення носіїв по нелокалізованих станах аналогічне тому, як це відбувається в кристалічних напівпровідниках (очевидно, що в цьому разі електрони мають бути зрушені з локалізованих станів у делокалізовані);

- перенесення заряду стрибками з одного локалізованого стану в інший (цей вид перенесення аналогічний до стрибкової

провідності по домішках в кристалічних напівпровідниках і діелектриках).

Особливості аморфних напівпровідників залежать від енергетичного спектру електронів. Наявність ділянок з високою і низькою густинами електронних станів – це наслідок близького порядку. Тому можна лише умовно вважати зонною структуру некристалічних речовин (рис. 1.2).

Невпорядкованість структури призводить до появи додаткових дозволених електронних станів, у яких функція густини станів $g(E)$ спадає вглиб забороненої зони, утворюючи «хвости» густини станів (рис. 1.2, а). За значної невпорядкованості «хвости» перекриваються (рис. 1.2, б) і навіть унеможливають розрізнення зон (рис. 1.2, в).

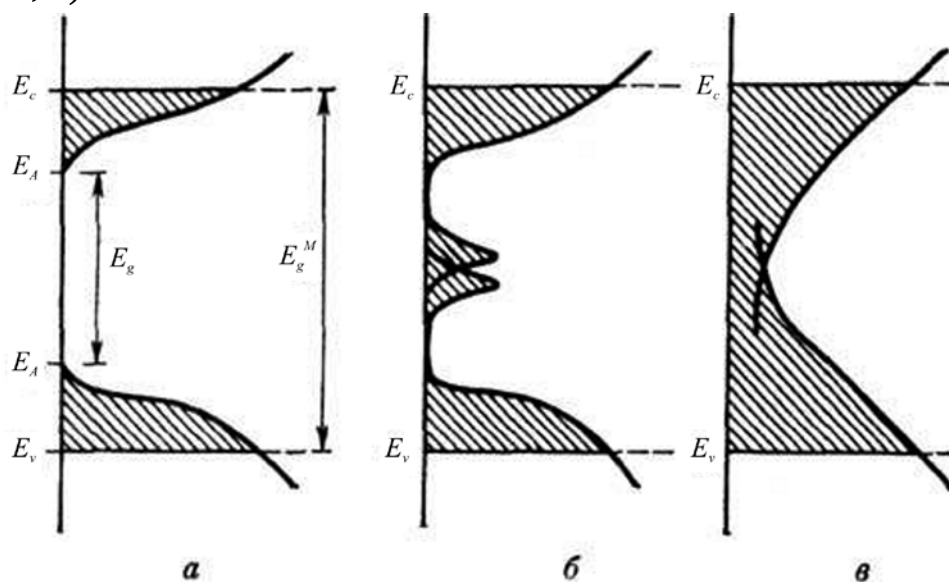


Рис. 1.2. Схеми енергетичного спектру халькогеніда As_2Se_2 (ділянки локалізованих станів заштриховані); E_c – дно зони провідності, E_v – стеля валентної зони; E_A, E_B – межі ділянок з великою густиною станів; E_g^M – звичайна заборонена зона

Електронні стани у «хвостах» діляться на локалізовані та де-локалізовані (струмопровідні). Межі між цими станами називають краями рухливості, а відстань між ними – забороненою зоною (або щілиною), визначеною за рухливістю, Eg^M . Рухливість носіїв заряду

мала ($10^{-5} - 10^{-8} \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$) і залежить від напруженості електричного поля і товщини досліджуваного зразка, що зумовлено або багаторазовим захопленням носіїв на локалізовані стани, розподілені за певним законом, або стрибковим механізмом перенесення заряду.

Для більшості халькогенідів енергія активації майже не залежить від природи та концентрації домішок. (Домішкові атоми виявляють максимальну валентність, віддаючи всі свої валентні електрони на утворення ковалентних зв'язків з основними атомами). Однак домішки перехідних металів (Ni, Mo, W, Fe) викликають появу домішкової провідності – різке зростання провідності σ (рис. 1.3). Вважається, що її створюють *d*-електрони домішків, які можуть не брати участь в утворенні ковалентних зв'язків.

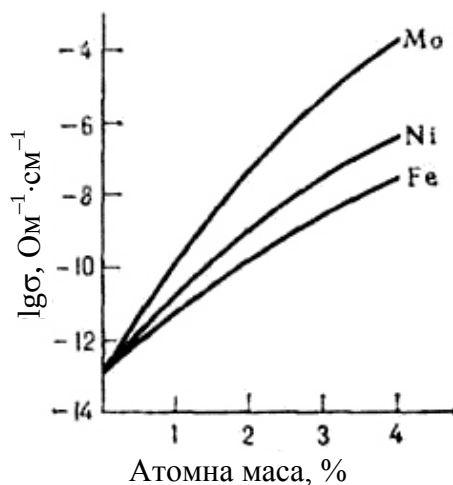


Рис. 1.3. Залежність провідності σ аморфних напівпровідників від концентрації домішки перехідного металу

Для багатьох халькогенідів характерний **ефект перемикання** – це дуже швидкий (близько 10^{-10} с) та оборотний перехід з високоомного стану (рис. 1.4, крива 1) у низькоомний стан (крива 2) під дією сильного електричного поля (понад $10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$).

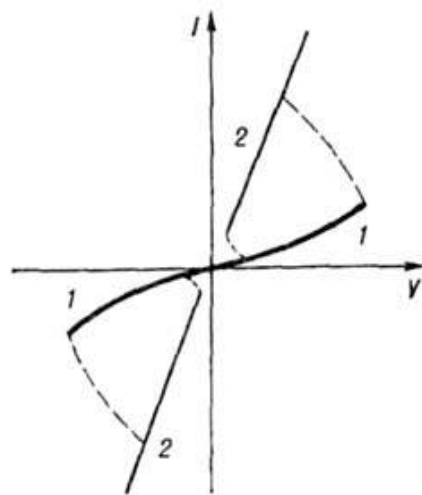


Рис. 1.4. Вольт-амперна характеристика халькогенідних склоподібних напівпровідників в умовах ефекту перемикання

Ефект перемикання пояснюється як інжекцією електронів і дірок з контакту і делокалізацією захоплених носіїв заряду, так і підвищенням температури у каналі шнура струму. Низькоомний стан зразка із халькогенідів зберігається тривалий час, а для повернення у високоомний стан необхідно пропустити через зразок короткочасний імпульс струму. Такий

ефект пам'яті зумовлюється частковою кристалізацією халькогеніду в ділянці струму.

Аморфні та склоподібні напівпровідники набули широкого застосування. Склоподібні напівпровідники – це фотопровідні напівізолятори, і тому їх використовують в електрофотографії, системах запису інформації та в деяких галузях.

Завдяки прозорості у довгохвильовій ділянці спектру халькогеніди застосовують в *оптичному приладобудуванні*. Поєднання високого опору і великої фотопровідності сприяли їх використанню в *електрофотографії*, телевізійних передавальних трубках типу *відикон* і у *фототермопластичних* перетворювачах зображень.

Ефект перемикачності і ефект пам'яті дозволяють виготовляти швидкодіючі перемикачі та матриці пам'яті. Фотолегкування та оборотність фотостимульованих оптичних властивостей використовують у *світлореєструвальних середовищах* для голографії і *безсрібної фотографії*.

Стимульована зовнішніми впливами зміна розчинності халькогенідів є основою фото-, електронно- та рентгенорезисторів, фотошаблонів та ін. Плівки аморфного Si можуть використовуватися для побудови сонячних батарей, створення ефективних електролюмінофорів, електрофотографічних пристроїв, відиконів та інших перетворювачів зображень.

Найбільш вивченим з аморфних напівпровідників можна вважати аморфний кремній. Особливо цінним матеріалом електроніки є *гідрогенізований* аморфний Si. Уведення водню в аморфні плівки кремнію істотно змінює його електрофізичні властивості. Розчиняючись в аморфному кремнії, водень замикає на собі «вільні» зв'язки в аморфній структурі (насичує їх), у результаті чого у такому «гідрованому» матеріалі, який часто позначають як Si:H, різко знижується густина станів у забороненій зоні (до 10^{16} – 10^{17} см⁻³).

Такий матеріал можна легувати традиційними донорними (P, As) та акцепторними (B) домішками, надаючи йому електронної або

діркової провідності, а також створювати в ньому *p-n*-переходи. На основі кремнію синтезовано такі гідровані аморфні напівпровідники, які демонструють незвичайні електричні й оптичні властивості: $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{H}$, $\text{Si}_{1-x}\text{N}_x:\text{H}$, $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x:\text{H}$.

Аморфний кремній – більш дешева альтернатива монокристалічного кремнію, наприклад, для виготовлення на його основі сонячних елементів. Оптичне поглинання аморфного кремнію в 20 разів вище від кристалічного. Тому для істотного поглинання видимого світла достатньо плівки $\text{Si}:\text{H}$ завтовшки 0,5 – 1,0 мкм замість дорогих кремнієвих 300-мікрометрових підкладок. Порівняно з полікристалічними кремнієвими елементами виробництва на основі $\text{Si}:\text{H}$ виготовляють за більш низьких температур (близько 300 °C).

Гідрогенізований кремній є матеріалом для створення світлочутливих елементів у ксерографії, датчиків первинного зображення (сенсорів), мішеней відиконів для передавальних телевізійних трубок. Оптичні датчики з гідрованого аморфного кремнію використовують для записування в пам'яті відеоінформації, для потреб дефектоскопії в текстильній і металургійній промисловості, у пристроях автоматичної експозиції і регулювання яскравості.

Основу технології деяких тривимірних інтегральних схем становить процес нарощування напівпровідникових шарів (плівок) на аморфній діелектричній підкладці. Для створення поверхні тривимірної схеми перед процесом нарощування напівпровідникового шару додаються процеси виготовлення приладів відповідного типу, які досліджені і розроблені окремо один від одного і мають високий рівень досконалості. На якість плівок відчутно впливає процедура підготовки поверхні підкладки перед епітаксійним нарощуванням. У разі нанесення плівок кремнію за технологією молекулярно-променевої епітаксії в режимі вільного молекулярного потоку пари речовин, що осаджується на ретельно очищену поверхню, якість плівок підвищується.

1.4. Пористий кремній

Інтерес дослідників до пористого кремнію викликало випромінювання світла, виявлене у пористому кремнії за кімнатних температур у видимій ділянці спектру (у його червоно-помаранчевій частині) під час опромінення лазером. Люмінесценція матеріалів на основі кремнію становить інтерес, оскільки майже вся напівпровідникова промисловість ґрунтується саме на кремнії, але сам монокристалічний кремній не може бути використаний для створення світловипромінювальних пристроїв, оскільки випромінювальна здатність кристалічного кремнію дуже мала (менша за 0,001%).

Пористий кремній класифікують за розмірами пор R : *мікропористий* кремній ($R < 2$ нм), *мезопористий* кремній ($2 \text{ нм} < R < 50$ нм) і *макропористий* кремній ($R > 50$ нм). Традиційним способом створення пористого кремнію є **електрохімічне травлення** пластин монокристалічного кремнію в етаноловому розчині плавикової кислоти HF. В умовах додатного потенціалу на *кремнієвому електроді* (аноді) на поверхні кремнію перебігають багатоступеневі реакції розчинення і відновлення Si. Другим електродом (катодом) зазвичай є платинова пластина. За відповідного вибору густини електричного струму на поверхні Si формується пористий шар.

Товщина плівки пористого кремнію лінійно залежить від часу травлення і може змінюватися від часток до сотень мікрометрів. Структура пористого шару визначається густиною електричного струму, концентрацією HF в електроліті і характером легування кремнієвої підкладки. У пористому кремнії зберігається порядок розміщення атомів, успадкований від підкладки. Безпосередньо після формування поверхня «кремнієвого скелета» зразків пористого кремнію покрита адсорбованим у різних формах воднем. Витримування зразків на повітрі, особливо якщо воно супроводжується освітленням, призводить до значного окиснення матеріалу.

Моделльні уявлення про механізм пороутворення різні. Установлено, що поверхня Si в умовах контакту з водними розчинами HF насичується воднем і стає хімічно інертною до електроліту. Якщо на електроди подається різниця потенціалів, то електронні дірки у кремнієвій пластині починають мігрувати до поверхні розділу кремній–електроліт. Тоді атоми Si звільняються від водню, що блокують їх, і починають взаємодіяти з іонами та молекулами електроліту і переходять у розчин. Якщо такий електроліз проводять за високої густини електричного струму, то до поверхні електрода надходить велика кількість дірок. Вони рухаються до межі розділу суцільним фронтом і забезпечують реакційну здатність майже кожному атому Si. Оскільки мікрровиступи мають більшу поверхню, ніж рівні ділянки, то вони й розчиняються швидше. Таким чином, поверхня кремнієвого анода поступово вирівнюється. Це і є режим електрохімічного полірування.

Якщо ж електроліз проводити в умовах низької густини струму, то кількості дірок не вистачить для організації суцільного фронту, і тому відбувається локальне розчинення кремнію на поверхні. Згідно з різними моделями зародження пор може починатися на мікропоглибленнях, дефектах структури, механічно напружених ділянках або локальних збуреннях потенціального поля поверхні. З плином часу пори, що з'явилися, продовжують зростати вглиб електрода за рахунок дрейфу дірок до кінчиків пор, де напруженість електричного поля вища.

Характерною ознакою пористого кремнію є велика сумарна площа його внутрішньої поверхні. Залежно від значення пористості й геометрії пор вона може становити для макропористого кремнію 10–100 м²/см³, для мезопористого кремнію 100–300 м²/см³ і для нанопористого кремнію 300–800 м²/см³.

Пористий кремній залежно від умов травлення характеризується широким інтервалом значень питомого опору: $\rho = 10^{-2} -$

1011 Ом·см. Теплопровідність високопористого кремнію більш ніж на порядок нижча, ніж монокристалічного і становить близько 120 Вт/мкК за температури 300 К. Оптичні властивості пористого кремнію також істотно відрізняються від таких для об'ємного матеріалу. Зокрема, край спектру поглинання пористого шару, відокремленого від підкладки, залежно від пористості зміщується у бік великих $h\nu$ відносно E_g^0 на 100 – 500 MeV.

Фотолюмінесценція у видимій частині спектру є найбільш важливою властивістю пористого кремнію. Уже в перших дослідках з'ясувалося, що ефективними є люмінесцентні зразки пористого кремнію, пористість яких перевищує 50%. Ефективність фотолюмінесценції може досягати десятків відсотків. Довжиною хвилі випромінювання можна керувати, змінюючи умови анодування. Виявилося можливим досягти червоного, зеленого і синього кольорів, необхідних для виготовлення кольорових дисплеїв.

Електролюмінесценцію в пористому кремнії вивчено менше, ніж фотолюмінесценцію. Проте електролюмінесценція більш придатна для практичного використання пористого кремнію як матеріалу для створення світловипромінювальних пристроїв (світлодіодів, плоских кольорових дисплеїв). Передбачається, що світлодіоди з пористого кремнію будуть значно дешевші, ніж ті, що виробляються тепер на базі напівпровідникових сполук.

У пористому кремнії утворюються **кремнієві наноструктури**, які складаються з квантових ниток і квантових точок. Просторова ґратка нанорозмірних пор у кристалічній матриці зумовлює унікальні фізичні й хімічні властивості пористого кремнію. Пори вдається створити і в інших напівпровідниках (Si, SiGe, GaAs, Ga, In), однак у них не виявлено таких яскравих наноструктурних ефектів, як у пористому кремнії.

Квантові обмеження і поверхневі ефекти у наноструктурах пористого кремнію призводять до того, що цей матеріал, на відміну від монокристалічного кремнію, поводить як **прямозонний**

напівпровідник, демонструючи досить інтенсивну фото- і електролюмінесценцію. Цю властивість використовують для створення світловипромінювальних приладів, інтегрованих з монокристалічним кремнієм.

Властивості пористого шару – пористість (частка порожнеч у шарі), розмір і структура пор – залежать від властивостей кремнію й умов його анодування. Найбільш значущі фактори (тип провідності, питомий опір і кристалографічна орієнтація кремнію) залежать від технології виготовлення пористого кремнію. Оптимальне керування процесом формування пористого шару і відтворюваність характеристик від процесу до процесу потребують ретельного контролю за технологічними факторами.

У монокристалічному кремнії з *n*-типом провідності канали пор зазвичай мають упорядковану деревоподібну структуру, що проростає від поверхні вглиб (рис. 1.5). Для пористих шарів монокристалічного кремнію *p*-типу характерним є інший тип структури пористого шару, що характеризується хаотичним розміщенням випадкових пор.

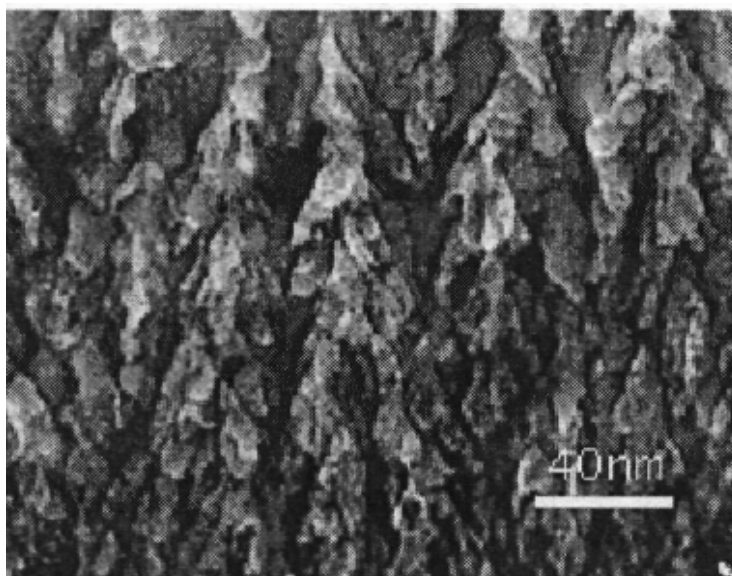


Рис. 1.5. Типова морфологія шарів пористого кремнію: монокристал кремнію, анодований у водному розчині плавикової кислоти

Пори сильнолегованого кремнію обох типів провідності являють собою канали діаметром 10 нм, що напрямлені перпендикулярно

до поверхні. У них пористість може досягати 60 %. У слабо-легованому кремнії ситуація інша. Пористий шар, сформований у *p*-кремнії й у *n*-кремнії під час підсвічування, складається з мережі хаотично розміщених пор діаметром 2–4 нм. Досяжна пористість у цьому разі вища. Пори в *n*-кремнії, анодованому в темряві, виглядають як паралельно розміщені циліндри. Пористість таких шарів зазвичай нижча за 10 %.

У проміжках між порами кремній зберігає свою вихідну кристалічну структуру. Різні наноструктури створюються якраз порами: як самими, так і їх перетинанням у вигляді *нанокристалічних кластерів і ниток*. За товщиною пористого шару вони розподілені хаотично, хоча їх інтегральна концентрація і розподілення за розмірами визначаються властивостями вихідного кремнію й умовами анодного оброблення. Виділити які-небудь наноструктури з пористого шару неможливо: усі вони діють в ансамблі. Тому практичне застосування пористого кремнію обмежується оптичними й оптоелектронними приладами, робота яких ґрунтується на статистичному поводженні ансамблів квантоворозмірних частинок монокристалічного кремнію.

Серед важливих *застосувань пористого кремнію* потрібно відзначити таке.

1. Створення товстих діелектричних плівок. Для розроблення кремнієвих приладів, що працюють в умовах високої напруги, є потреба у товстих діелектричних шарах товщиною понад 10 мкм. Однак діелектричні плівки SiO₂, створені окисненням звичайного кремнію, не можуть бути товстими за декілька мікронів. Для цього добре підходить пористий кремній. Якщо цей матеріал піддати термічному окисненню, то за рахунок розвиненої системи пор молекули кисню здатні проникнути на всю товщину пористого кремнію і зумовити повне його окиснення. Оптимальними для цих цілей є шари з пористістю $\Pi \sim 50\%$. Важливо відзначити, що процес формування діелектричних плівок з використанням пори-

стих шарів відбувається за нижчих температур, ніж процес традиційного термічного окиснення кремнію.

2. Пористий кремній як основа для ізолювальної структури «кремній на ізоляторі». У мікроелектроніці щільність елементів в інтегральних схемах збільшилася настільки, що довелося знайти спосіб вимикати струми витоку між ними через кремнієву підкладку. Для цього було запропоновано структуру «кремній на ізоляторі», що являє собою основу з діелектричного матеріалу з вирощеним монокристалічним шаром кремнію. Елементи інтегральних схем формуються в об'ємі шару, після чого відбувається локальне окиснення по їх периметру, і кожен елемент стає ізольованим від сусідніх. Як ізолювальну основу структур «кремній на ізоляторі» в експериментах добре зарекомендував себе окиснений пористий кремній.

3. Низькопористий кремній ($P < 30\%$) – ефективний буферний шар для епітаксії монокристалічних плівок інших напівпровідників на кремнії. Основною умовою вирощування якісних шарів є близькість сталих кристалічних ґраток кремнію і матеріалу, що на нього наноситься. Однак вирощування шарів можливе і за великої неузгодженості ґраток, якщо використовувати проміжні (буферні) прошарки. Буферний прошарок з пористого кремнію дав змогу вирощувати якісні плівки напівпровідників (GaAs, PbS, PbTe та ін.) для формування структур на підкладці кремнію.

4. Вирощування нанорозмірних структур – перспективний напрям у сучасній електроніці. У пористому кремнії в ході електрохімічного травлення можна мати квантові точки, квантові нитки, елементи різної **фрактальної розмірності** (фрактали описано у розд. 2). Тому пористий кремній з $P > 50\%$ слід розглядати як один з матеріалів наноелектроніки. Більш того, перспективним може виявитися заповнення пор іншими хімічними сполуками, що дасть змогу формувати додаткові низькорозмірні елементи в об'ємі пористого кремнію.

5. Створення світловипромінювальних приладів. Привабливість пористого кремнію полягає у його здатності ефективно на відміну від монокристалічного кремнію випромінювати світло у видимому діапазоні. Цю здатність можна використати для створення значно дешевших світловипромінювальних пристроїв (світлодіодів, плоских кольорових дисплеїв). Для цілей інтегральної оптики застосовують планарні світловоди, що являють собою плівкову структуру, в якій світло поширюється в шарі з високим показником заломлення, обмеженому з обох боків шарами з меншим показником заломлення (ефект повного внутрішнього відбиття). Для пористого кремнію цей показник залежить від пористості (чим більша пористість, тим менший показник заломлення), і тому формування багат шарових структур різної пористості дозволяє створювати на їх основі хвилевідні елементи з низьким рівнем утрат. Утрати на поглинання можна додатково зменшити окисненням шарів пористого кремнію. Подібні світловоди можна виготовляти також на основі пористого скла.

6. Створення різних датчиків. Оскільки пористий кремній має дуже високу питому поверхню, то його можна використовувати для створення датчиків вологості, газових, хімічних і біологічних сенсорів. Принцип дії таких датчиків ґрунтується на впливі зовнішніх молекул на електронний стан поверхні, що для пористого кремнію зумовлює високу чутливість. Зазвичай такі датчики фіксують зміну ємнісних, електропровідних або люмінесцентних властивостей пористого кремнію в умовах наявності у контрольованому середовищі заданих молекул. Обмеження контактних і поверхневих властивостей цього матеріалу, як і його висока хімічна активність в окиснювальному середовищі залежить від фундаментальних характеристик пористого кремнію. Це дозволяє не тільки створювати стійкі до зовнішніх впливів датчики, але й потребує їх періодичного калібрування залежно від умов експлуатації.

7. Використання в медицині. Було виявлено, що фотозбуджений пористий кремній може генерувати синглетний кисень. Оскільки кремній сам по собі не є токсичним для організму, то його застосування у цій галузі – дуже перспективний напрям. Кремній швидко окиснюється, перетворюючись на хімічно інертний оксид кремнію, що не властиво сучасним препаратам, використовуваним у фотодинамічній терапії. Як перевагу можна відзначити невисоку вартість пористого кремнію.

2. ФРАКТАЛЬНІ СТРУКТУРИ І РЕЧОВИНИ

2.1. Частково впорядковані структури

Конденсований стан речовини може існувати у формі не тільки суцільного середовища, але й деякої неупорядкованої структури, яку не можна описати повним кристалічним упорядкуванням, але якій не притаманний і повний хаос. Для таких середовищ поки що недостатньо розроблені причинні зв'язки між мікроскопічними та макроскопічними властивостями. Частково впорядковані структури існують у широкому діапазоні температур і тисків, тобто це цілком *стабільні речовини*. Проте теоретично частково впорядковані стани у кристалах раніше вивчалися саме у ділянці *нестабільності*, наприклад, поблизу фазового переходу першого роду – у тій нестійкій ділянці, якій не властива як строга впорядкованість, так і повний хаос. Фазовий перехід першого роду відбувається, наприклад, у процесі як конденсації твердих тіл з газової фази, так і їх кристалізації з рідини.

Кореляційна функція, яка пов'язувала б мікроскопічні зміни в атомному масштабі з макроскопічними змінами конденсованої середовища в процесі фазового переходу першого роду не завжди чітко визначається. Такого роду системи утворюються в результаті конденсації матерії, яка здійснюється в складних нерівноважних умовах, і вирізняються особливою складністю структури. Такі системи у фізиці твердого тіла описуються на основі моделі широкого класу *випадкових масштабно-інваріантних структур*, названих *фракталами*. Розрахунки виконують за допомогою комп'ютерної техніки, оскільки фрактальні системи, що є представниками багатьох об'єктів і явищ, не завжди піддаються аналітичному опису. Ці системи здебільшого неупорядковані, а їх макроскопічні властивості майже не вивчені.

Прикладами таких систем є: фрактальні агрегати, які утворюються в нерівноважних умовах у разі злипання рухомих за певним

законом твердих частинок, а також дислокаційні структури, що утворюються в умовах пластичних деформацій, коли «крихкість» спричиняється зміщеннями на рівні міжатомних відстаней. Концепція фрактальних агрегатів сприяє створенню нових технічно важливих матеріалів, таких як мезофазні системи, наноструктури, тверді речовини з пористістю до 95%, тобто допомагає створювати конденсовані середовища з незвичайними фізичними властивостями.

Особливості формування характеристик фрактальних структур на кластерній основі, методи їх дослідження, вивчення хімічної активності та комп'ютерне оброблення результатів дослідження ґрунтуються на модельних розрахунках, наведених у сучасній науковій літературі. Атоми у кластерах мають *інше оточення*, ніж в об'ємній структурі. Наприклад, середня кількість найближчих сусідніх атомів у кластері не завжди відповідає хімічній валентності і не відповідає кількості найближчих атомів у відповідному кристалі. Багато параметрів (наприклад, твердість, пружність, площа поверхні і навіть об'єм), які використовуються для опису макроскопічних властивостей, стають малопридатними у разі зменшення розмірів кластера. Тому, розраховуючи, наприклад, характеристики невеликих кластерів за допомогою термодинамічної теорії зародкоутворення, часто зіштовхується з безліччю труднощів. Річ у тім, що внесок, зумовлений поверхневими атомами, у макроскопічні властивості (незалежно від кількості речовини) є незначним тільки для опису великих систем, а для невеликих розмірів кластерів цей внесок стає визначальним.

Однією з поширених тем дослідних робіт з фізики кластерів є встановлення зв'язку між властивостями речовини і розмірами кластерів, оскільки різні характеристики речовини виявилися *не-монотонними функціями* їх розмірів. Як приклад можна навести незвичайні зміни хімічних реакцій і їх вибірковості, які є важливими характеристиками хімії каталізу. Мікроструктури проявляють і такі незвичайні кристалографічні аномалії, які виявляються

в об'ємних зразках. Так, наприклад, у тонковимірних фазах існують *пентагонні* конфігурації побудови атомів (як відомо, у регулярних кристалах вісь симетрії п'ятого порядку заборонена). Розрахунки енергії зв'язку і стабільності таких побудов показали, що вони мають переваги порівняно зі звичайними об'ємними структурами.

Дослідники вивчають невеликі кластери, які являють собою ікосаедральні й поліікосаедральні структури і які тільки виглядають як аморфні. У кластерах процеси збудження електронів та іонізації перебігають зовсім по-іншому, ніж в об'ємному матеріалі. Глибше розуміння фізики кластерів та пов'язаних з ними розмірних ефектів дає змогу керувати різними технологічно важливими процесами у бажаному напрямку.

Однак процес формування структурних, електронних та інших властивостей атомів, що виявляються під час утворення кластерів, які прогресивно збільшуються до розмірів макроскопічних тіл, ще залишається перспективним напрямом у фізиці твердого тіла і теоретичної фізики. Проведені ґрунтовні теоретичні та експериментальні дослідження кластерів вказують на незаперечний прогрес у цій галузі. Останнім часом виникли певні труднощі з дослідження кластерів. Наприклад, під час газофазних реакцій будь-які хімічні елементи можуть продукувати кластери як нейтральні, так і електрично заряджені. Техніка дослідження у цій галузі досягла в деяких випадках атомного рівня розділення. Ґрунтовні кроки зроблені щодо розуміння хімічної реакційної здатності.

У розуміння властивостей кластерів великий внесок зробила суперкомп'ютерна техніка, у якій використовується детальне машинне моделювання. Внесок комп'ютерного моделювання у вивчення малих частинок, і особливо кластерів, полягає в інформаційному забезпеченні досліджень на атомному рівні (що неможливо виконати експериментальними методами), спрямованих на вирішення багатьох проблем, пов'язаних зі стабільністю та іншими структурними характеристиками. Теоретичні дослідження разом з атомістичним

комп'ютерним моделюванням започаткувати інтегральний доступ до створення моделей і сприяли інтерпретації багатьох експериментальних даних.

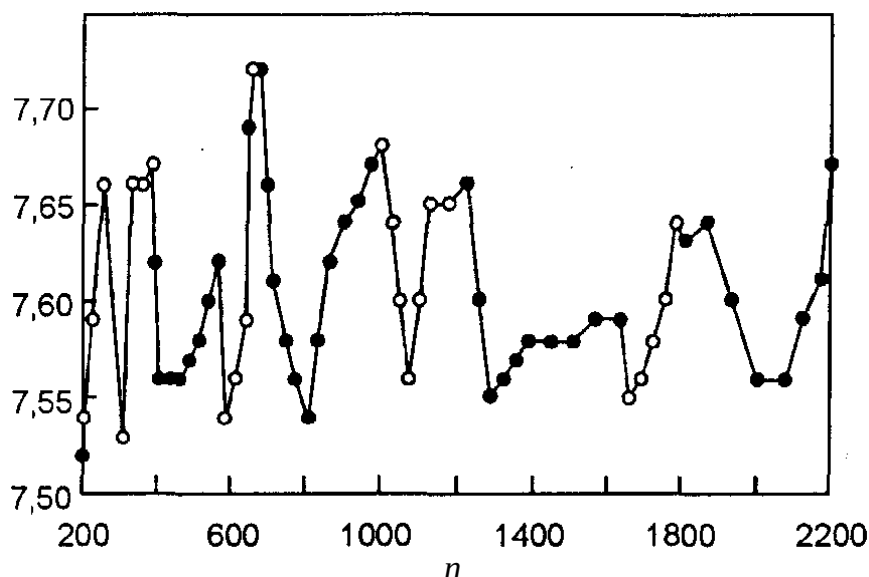
Для вивчення фізики кластерів важливо зрозуміти не тільки переваги та обмеження різних методів дослідження, але й причини неузгодження між теоретичними та експериментальними роботами. Важливо розглянути основну інформацію, яка наводиться в оглядових працях, які стосуються досліджень кластерів, засвоїти основні визначення. Велика частина теоретичних робіт ґрунтується на різноманітних комп'ютерних розрахунках, які припускають моделювання електронних і структурних властивостей кластерів, що складаються як з металевих атомів, так і з напівпровідникових (кремнієвих і германієвих) наноструктур. Досліджено енергетичні та кінетичні властивості кластерів інертних газів, металів і напівметалів; металів, захоплених цеолітами та ін. Вивчено характеристики зчеплення кластерів у зв'язку з їх стабільністю і структурними особливостями фрактальних агрегатів, які формуються з них.

Практичні роботи ще більш різноманітні, ніж теоретичні дослідження. Наприклад, деякі фрактальні агрегати можуть бути отримані шляхом спалювання суміші у палаючому полум'ї, якщо забезпечуються оптимальні умови конденсації і утворення твердих частинок. Цей метод використовується, наприклад, для отримання фрактальних агрегатів SiO_2 під час спалювання SiH_4 у воднево-кисневому полум'ї. Порошок, що утворюється в умовах спалювання, містить фрактальні агрегати, які складаються з приблизно 10^3 частинок, радіус яких становить 8 – 10 нм із фрактальною розмірністю $D = 1,8 - 2,0$. Зі збільшенням розміру фрактального агрегату зменшуються його щільність та міцність. Актуальним завданням матеріалознавців є пошук способів і методів створення у твердих тілах керованої фрактальної структури. Однак технологічні аспекти у цьому розділі не розглядаються.

2.2. Геометрична фрактальна розмірність

Фрактальні структури формуються здебільшого з кластерів або частинок речовини, що мають розміри 2 – 10 нм. За визначенням кластери являють собою систему кінцевої кількості зв'язаних атомів або молекул і відрізняються від зв'язаних на мікрорівні малих частинок наявністю певного ряду чисел атомів у них (іноді їх називають *магічними*). Ці особливі числа відповідають заповненим структурам кластерів або заповненим шарам і оболонкам.

У той час, як параметри малих мікроскопічних частинок є монотонними функціями, кількість атомів, параметри кластерів мають екстремуми за певних кількостей атомів у них (рис. 2.1). Наприклад, для магнію особливі числові значення кластерів відповідають заповненим структурам геометричної фігури *ікосаедра*, що і є основним структурним елементом кластера. Кластери з певною кількістю атомів характеризуються більш високими енергіями зв'язку, підвищеним потенціалом іонізації, більшою енергією спорідненості з електроном і т.ін.



Коли від кластера віднімається або до нього додається всього один атом, то кластерні властивості найчастіше зникають – такий кластер стає просто малою частинкою.

Зміну питомої поверхневої енергії кластерів A залежно від кількості атомів n у кластері кубічної гранецентричної структури та осцилюючу природу функції $A(n)$ показано на рис. 2.1. Екстремальні значення поверхневої енергії відповідають кластерам із *заповненими поверхневими гранями*, коли структура кластера стає оптимальною для певної кількості атомів у кластері, що і створює максимальну енергію зв'язку атомів між собою.

Таким чином, кластери в умовах взаємодії один з одним являють собою більш активні об'єкти порівняно з частинками з «немагічною» кількістю атомів, і тому вони більш схильні до утворення фрактальних структур, ніж інші частинки тієї ж речовини.

Взаємодія кластерів описується теорією фракталів. Характерною особливістю об'єктів, що отримали назву фракталів, є їх **неціла розмірність**. Цю розмірність можна визначити таким чином. Нехай є об'єкт, що складається з великої кількості точок, розміщених у тривимірному просторі (рис. 2.2).

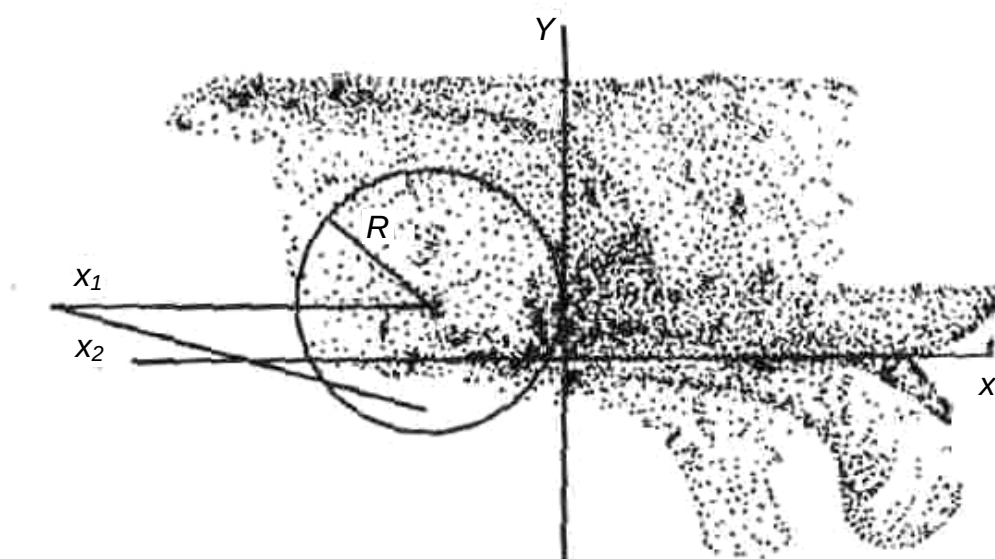


Рис. 2.2. Множина точок, що створюють фрактальну структуру у двовимірному просторі

Для розрахунку середньої кількості точок $f(R)$ у крузі радіусом R можна скористатися формулою

$$f(R) = [1/N(N-1)] \sum Q(R - |x_i - x_j|), \quad (2.1)$$

де N – загальна кількість точок; x_i і x_j – координати точок; Q – степенева функція. Якщо об'єкт є фракталом, то

$$f(R) \propto R^D, \quad (2.2)$$

де D – фрактальна (*fractal* – дробова) розмірність. У реальних умовах існує кінцевий інтервал значень R , у якому виконується рівність (2.1). Значення R має бути меншим від розміру самого фрактала L_x і в той же час R має бути набагато більшим від мінімального розміру між точками l_f .

Існування кінцевого інтервалу, у якому $f(R) \propto R^D$, відображає фундаментальні властивості фракталів – їх скейлінгову (*scaling*) інваріантність, тобто самоподібність для різних масштабів, і є визначенням фракталів. За одним з визначень, заснованих на нових зображеннях складних структур, *фрактальною називають структуру, що складається з частин, які в якомусь сенсі подібні до цілого*. Таким чином, основною властивістю фракталів є самоподібність. Визначення фрактала як самоподібної множини є швидше математичним, ніж фізичним. Фізичний сенс його полягає в симетрії подібності, яка відіграє велику роль у живій природі. Все живе одночасно зі зміною зовнішніх форм під впливом зовнішніх умов безперервно еволюціонує і не набуває точно колишнього стану.

Розглянемо приклади утворення конденсованих середовищ, перше з яких має звичайну компактну структуру, а друге – фрактальну. Якщо зародження мікрочастинок під час появи нової фази в твердому стані є компактным, то кількість структурних компонентів (атомів, молекул або частинок), що містяться в зародку нової фази розміром R , визначають співвідношенням

$$N \sim R^d, \quad (2.3)$$

де d – розмірність простору – відрізняється від значення D , яке

визначають за виразом (2.2). Такий же вигляд функціональної залежності характерний для об'єму виділення V :

$$V = A_d R^d, \quad (2.4)$$

де A_d – геометричний фактор, що враховує форму фрагменту. Якщо він має порівнянну (рівновісну) форму, то з підставленням розмірності $d = 1, 2$ і 3 у формулу (2.4) $A_d = 2\pi$ і $A_d = 4\pi/3$ відповідно. У цьому разі щільність компактного фрагменту $\rho = N/V$ виявляється параметром, що не залежить від розміру ділянки виділення.

Зовсім інша ситуація спостерігається у середовищах, які не є компактними об'єктами. Перші спостереження фрактальної структури твердої речовини були зроблені у процесі формування утворень, які виникають в атмосфері інертних газів з мікроскопічних частинок твердої фази. Такі частинки утворюються в результаті випаровування (наприклад, заліза, цинку, оксиду кремнію і т.ін) і наступної конденсації пари цих речовин, охолоджуваних у буферному газі. У процесі дифузії і зіткнень атоми з'єднуються між собою і утворюють малі частинки (кластери), які потім злипаються в агрегати, що осідають на стінках реакційної камери. Середній розмір кластера становить $2 - 8$ нм. Такі утворення є досить крихкими і пористими. Кількість частинок у такому *фрактальному агрегаті* розміром R

$$N \sim R^D. \quad (2.5)$$

Аномальний характер залежності (2.5) зумовлюється тим, що фрактальна розмірність D не збігається з розмірністю фізичного простору відповідно до рівняння (2.3) для виділення густини. З порівняння виразів (2.1) і (2.3) випливає, що густина

$$\rho \sim R^{-(d-D)}, \quad d > D, \quad (2.6)$$

є спадною функцією розміру, що призводить до некомпактного фрактала. Із формули (2.6) випливає, що чим більше розрізняються топологічна розмірність d і фрактальна розмірність D , тим більш крихкою є фрактальна структура. Таким чином, однією з основних характеристик фрактальної системи є *фрактальна розмірність*, яка не збігається з розмірністю того простору, в якому утворюється фрактал.

Цей підхід демонструє такий приклад. Нехай є озеро діаметром R , де R – лінійний розмір озера. Площа поверхні цього озера $S \sim R^2$. Виміряємо периметр озера. Інтуїтивно видається зрозумілим, що довжина берегової лінії озера L не має залежати від вибору масштабу вимірювання l у разі прагнення l до нуля. Однак ситуація виявляється не такою вже простою. Візьмемо 10-метрову рулетку і виконаємо вимірювання таким чином, щоб вершини кутів були на межі поділу вода–суша. Повна довжина ламаної лінії – це периметр озера. А тепер за допомогою метрової лінійки виміряємо периметр озера. У цьому разі периметр виявиться більшим, оскільки вимірювання метровою лінійкою враховує нерівності берега, які не вимірювалися 10-метровою рулеткою. Якщо ж виміряти периметр озера 10-сантиметровою лінійкою, то він збільшиться ще більше. Таким чином, видно, що периметр озера залежить від масштабу вимірювання. Показник, що враховує зв'язок між периметром озера і масштабом його вимірювання, характеризує нецілу розмірність берегової лінії.

Отже, периметр озера апроксимується різними за масштабом відрізками, які дедалі зменшуються. Довжину збільшуваної ламаної лінії можна подати у вигляді

$$L = l(R/l)^D, \quad (2.7)$$

де l – параметр використовуваного масштабу. Параметр D називають *фрактальною розмірністю*. Берегова лінія є множиною, що займає проміжне положення між звичайною лінією ($D = 1$) і поверхнею ($D = 2$), причому значення $1 < D < 2$ тим більше, чим більше порізаний берег.

Для кращого розуміння фрактальної розмірності розглянемо геометричні моделі найпростіших множин Коха і Кантора.

Для побудови фігури Коха (рис. 2.3) беруть відрізок одиничної довжини для кроку $n = 0$. Із подальшим кроком $n = 1$ посередині відрізка обирають інтервал довжиною $1/3$, у якому будують рівносторонній трикутник без основи. Для наступного кроку на кож-

ному з отриманих відрізків обирають інтервал довжиною $(1/3)^2$ і виконують таку саму побудову, як і за умови $n = 1$.

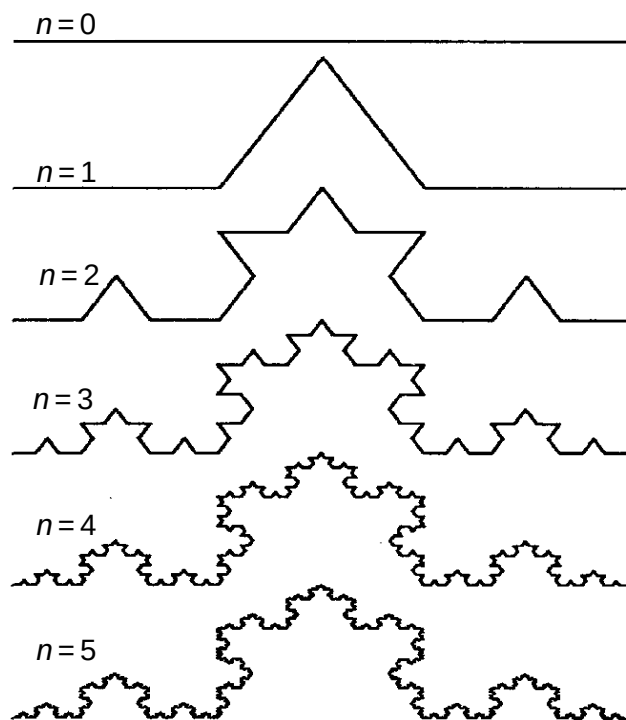


Рис. 2.3. Побудова тріадної фігури Коха

Далі процедуру побудови повторюють $n \rightarrow \infty$ разів. Визначають довжину L отриманої складної геометричної фігури. Оскільки після кожного кроку вона збільшується в $4/3$ разу, то для n -го кроку $L_n = (4/3)^n$. Оскільки довжина кожної ланки $l_n = (1/3)^n$, то $n = -\ln l_n / \ln 3$. Між повною довжиною L , що визначається виразом (2.7), і елементарною довжиною l виконується співвідношення

$$L \sim l^{1-D},$$

де фрактальна розмірність $D = \ln 4 / \ln 3 = 1,263 \dots$ У цих умовах кількість відрізків $N_n = L_n / l_n$, що складають фігуру Коха, визначають співвідношенням

$$N(l) \sim l^{-D}. \quad (2.8)$$

Як видно з рис. 2.3, крива Коха являє собою утворення, проміжне між звичайною лінією за умови $n \rightarrow \infty$ і поверхнею. Тому її фрактальна розмірність лежить в інтервалі $1 < D < 2$ і залежить від кількості відрізків, визначуваної зі співвідношення (2.8).

Фігура Коха виражається самоподібною множиною, що визначається як фрактал (рис. 2.3). Для кожного кроку відтворюється одна й та ж побудова у зменшеному масштабі. Кожен фрагмент фігури Коха можна отримати простим збільшенням будь-якої його складової до потрібного масштабу. Властивість самоподібності притаманна не тільки фігурі Коха, але й усім фрактальним утворенням.

Розглянемо тепер інший приклад фрактальної множини з розмірністю $D < 1$. Це так званий «канторовий пил» (рис. 2.4). Побудова такої множини відрізняється від множини Коха тим, що для n -го кроку не додаються, а видаляються n інтервалів довжиною $l_n = (1/3)n$. Тому довжина множини становить $L_n = (2/3)n$, а кожна ланка l_n залишається такою ж, що й у фігури Коха.

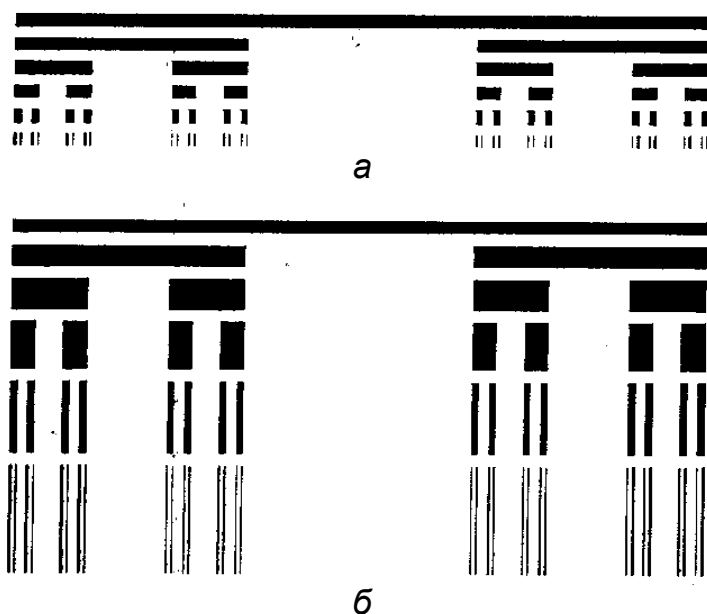


Рис. 2.4. Побудова тріадної канторової множини:
а – геометричний спосіб; б – метод згортання

У результаті залежність між L_n і l_n аналогічна залежності (2.8), де $D = \ln 2 / \ln 3 = 0,631\dots$. Умова $D < 1$ означає, що «канторовий пил» є проміжним між точкою і лінією утворенням. Видно, що кількість відрізків l_n також виражається формулою (2.9), як і у випадку

множини Коха. У загальному випадку вираз для фрактальної розмірності множин Коха і Кантора можна подати у вигляді

$$D = \ln j / \ln \varepsilon^{-1}, \quad (2.9)$$

де j – кількість блоків, що складають елементарний фрагмент фрактала для множини Коха, $j = 4$ і 3 відповідно, а ε – показник подібності, що визначає, наскільки зменшується величина блока на кожному кроці побудови. Для фігур Коха і Кантора $\varepsilon = 1/3$.

2.3. Методи визначення фрактальної розмірності

Приклад визначення фрактальної розмірності плоскої кривої, яка може бути, наприклад, ділянкою берегової лінії на карті, контуром чорнильної плями або фрактального кластера. Для цього зображення кривої покривають сіткою, сторони квадратів якої l_1 . Підраховують кількість квадратів, через які проходить така «берегова лінія»: $N(l_1)$. Змінюючи масштаб сітки і, отже, сторін квадрата $l_2, l_3, \dots, l_n$, щоразу знову підраховують кількість квадратів, що перетинають «берегову лінію»: $N(l_2), N(l_3), \dots, N(l_n)$. Потім у подвійних логарифмічних координатах будують залежність $N(l)$, за допомогою якої визначають фрактальну розмірність (рис. 2.5):

$$D = (\text{const} - \ln N) / \ln l. \quad (2.10)$$

Такий метод визначення фрактальної розмірності називають *геометричним*.

Іншим різновидом геометричного методу є визначення D зі співвідношення між характеристиками множин з різною топологічною розмірністю. Для фігури, обмеженої фрактальною межею, необхідно вимірювати площу $S \sim R^2$ і довжину периметра $L \sim R$. Тут R – характерний розмір фігури.

Зі співвідношення $S^{1/2} \sim R \sim L^{1/D}$ випливає формула

$$D = (\text{const} + \ln L^2) / \ln S, \quad (2.11)$$

згідно з якою фрактальну розмірність D межі фігури можна визначити за допомогою побудови, показаної на рис. 2.5.

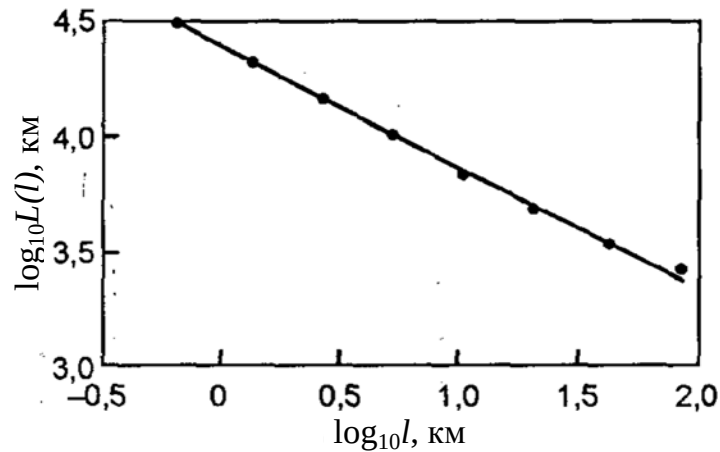


Рис. 2.5. Типовий приклад залежності довжини фрактальної кривої від кроку, що покриває квадратна ґратка

Геометричні методи визначення значення D з використанням рівнянь (2.10) і (2.11) мають недолік: доводиться емпіричним шляхом підбирати значення l . З одного боку, цей параметр не має бути настільки малим, щоб став неможливим підрахунок кількості елементів l у пропонованому масштабі, а з другого – не настільки великим, щоб вийти за межі виразу (2.7).

Більш надійними і точними є методи, що ґрунтуються на геометричному аналізі зображень фрактальних структур. Залежно від розміру об'єкта (фрактального агрегату) його зображення можна виконати шляхом фотографування в звичайному оптичному або електронному мікроскопі. Яскравість точок зображення вказує на те, де розміщена та чи інша точка – на фракталі, чи поза ним. Подальше опрацювання зображення для отримання фрактальних характеристик зводиться до поділу поля зображення фотографії і розділяється на кінцеву кількість елементів, або квадратиків. Яскравість зображення в межах кожного елемента вважається однаковою. Мінімальний розмір зображення l_0 залежить від роздільної здатності апаратури, що, у свою чергу, позначається на якості фрактального аналізу. Оптимальним є випадок, коли розмір елемента зображення l_0 і розмір частинки r , з яких потім утворюється фрактальний агрегат. Розмір кадру приблизно відповідає ро-

зміру фрактального агрегату. Кількість дискретних елементів зображення має бути достатньо великою (10^4), щоб мати змогу масштабно інваріантність перевіряти в досить широкому діапазоні розмірів. Одне з проявів фрактальної структури – це тверда речовина з надзвичайно низькою густиною. Фрактальні властивості реалізуються у вигляді фрактальних агрегатів розміром 10 – 1000 нм, які сформовані з однорідних частинок розміром $a_0 = 1 - 10$ нм. Густина такого матеріалу

$$\rho = \rho_0 (R/a_0)^{D-d}, \quad D < d,$$

де R – розмір фрактального агрегату; ρ_0 – густина об'ємного матеріалу; a_0 – розмір частинок, що складають фрактальний агрегат. Фрактальна розмірність агрегатів такого типу $D = 2 - 2,9$. Для досить великих значень R і $D < d$ густина матеріалу має бути значно меншою від густини частинок, що його складають.

Якщо фрактальні властивості виявляються в масштабах, що не перевищують 1 мкм, для визначення фрактальної розмірності слід використовувати випромінювання з короткими довжинами хвиль – рентгенівське або нейтронне, а в деяких випадках – випромінювання оптичного діапазону з довжинами хвиль 0,3 – 0,5 мкм.

Колімірований промінь рентгенівського, нейтронного або світлового випромінювання взаємодіє зі структурою досліджуваного об'єкта, в результаті чого відбувається розсіювання променя на кут θ . Як правило, для вимірювань використовують порошковий метод (метод Дебая–Шерера). Для впорядкованих кристалічних об'єктів (розташованих у неупорядкованому середовищі) у результаті взаємодії з'являються дифракційні піки, які визначаються законом Брегга, якщо справджується співвідношення

$$2\pi/d = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2) = q, \quad (2.12)$$

де d – відстань між атомними площинами в кристалі; λ – довжина хвилі використовуваного випромінювання; q – значення хвильового вектора розсіювання.

Розсіювання спостерігається для ансамблю тривимірних агрегатів, зображених у верхній частині рис. 2.6. Використовуючи рентгенівське, нейтронне і світлове випромінювання, значення $q = 4\pi \sin(\theta/\lambda)$ можна варіювати від 10^{-5} до 1 нм^{-1} , що відповідає довжині хвиль $10^{-2} - 1000 \text{ нм}$. На кривій розсіювання спостерігається широкий максимум в околі $q = 0,2 \text{ нм}^{-1}$, який виникає в умовах розсіювання рентгенівського випромінювання на аморфному кремнії.

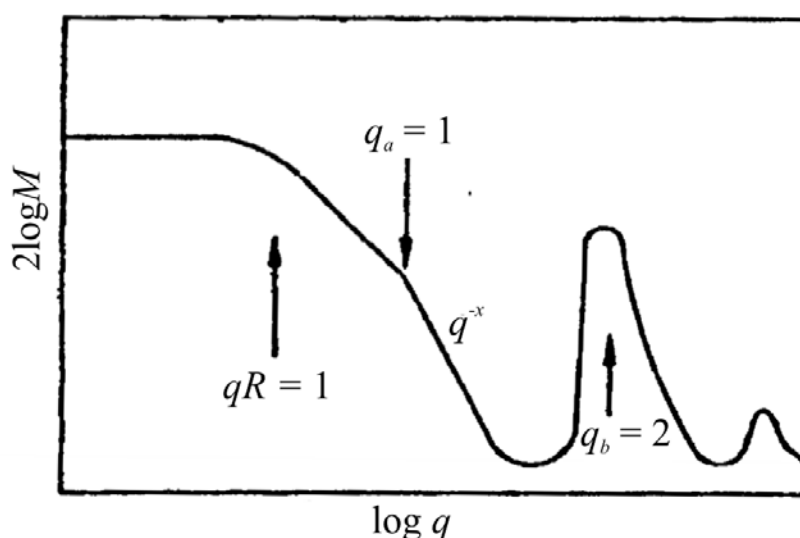


Рис. 2.6. Крива розсіювання для тривимірних колоїдних агрегатів, що мають різну структуру

У лівій частині рис. 2.6 показано розсіювання на малі кути від тривимірних агрегатів. Якщо $q = 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$, розсіювання від більшості неупорядкованих об'єктів приблизно однакове і не має яких-небудь особливостей. У цій ділянці спектру інтенсивність розсіювання пропорційна квадрату молекулярної довжини об'єкта. Таким чином, молекулярна вага є важливою особливістю, що визначає значення кривої інтенсивності розсіювання.

В околі $\theta < qR < 1$ спостерігається зниження кривої розсіювання. Хід кривої інтенсивності розсіювання I може бути отриманий в умовах безпосереднього виміру розміру R об'єкта, що розсіює випромінювання за законом:

$$I(q) = \exp(-R^2 q^2/3).$$

Режим «порода» (рис. 2.6) відповідає нерівності $l \ll qR$ і визначає, що об'єктом дослідження є суміш мас фрактальних агрегатів, утворених з первинних частинок радіусом a , інтенсивність розсіювання зазнає зламу, коли $q = 1/a$. У цій частині спектру крива розсіювання є типовою степеневою функцією і відповідає співвідношенню

$$I \sim R^D.$$

Якщо значення вектора розсіювання лежить в інтервалі $(a - 1)$, то інтенсивність розсіювання на малий кут визначають за формулою

$$I(q) = I_0 q^{-D},$$

де I_0 – інтенсивність падаючого пучка. Побудувавши залежність $I(q)$ у логарифмічних координатах, за кутом нахилу отриманої прямої (рис. 2.6) можна визначити фрактальну розмірність:

$$D = [\ln I_0 - \ln I(q)] / \ln q.$$

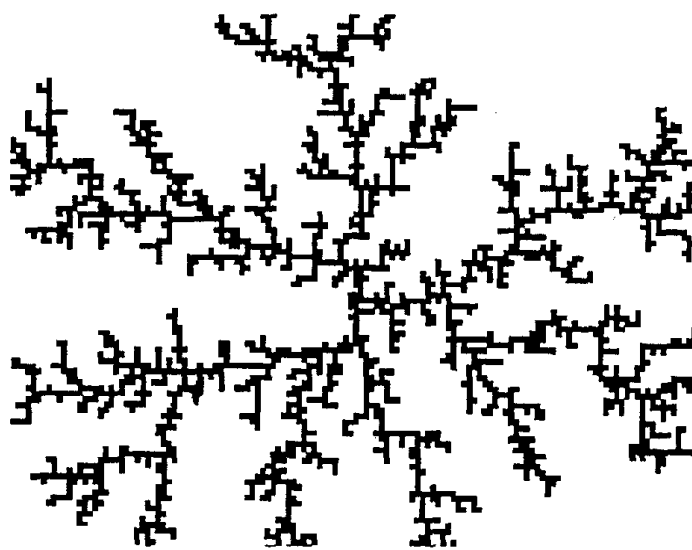
Аналіз способів визначення фрактальної розмірності не вичерпується наведеними вище прикладами.

2.4. Моделі конденсованих середовищ з фрактальною структурою

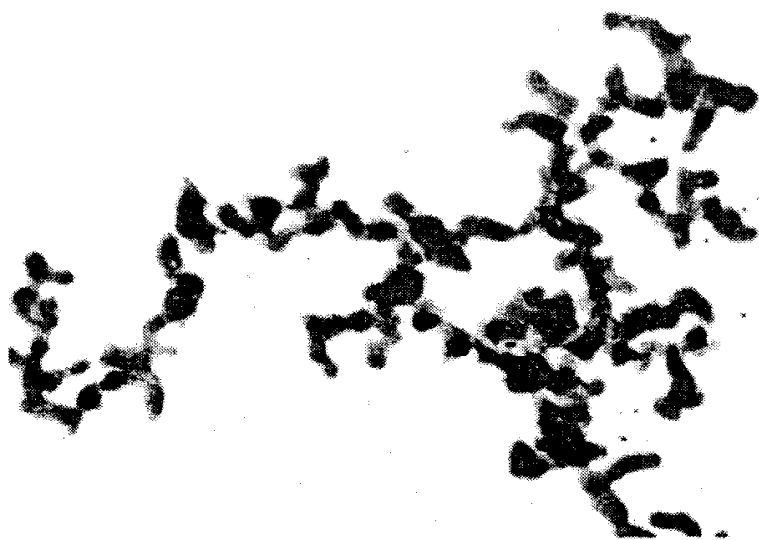
Однією з моделей отримання фрактальної структури є комп'ютерна модель дифузійно-обмеженої агрегації частинок. Фрактальна структура з частинок формується таким чином. Нехай є обмежений двовимірний простір, поділений на безліч квадратних комірок. В одну з комірок поміщається частинка. В математичному сенсі – це точка, а у фізичному – атом, молекула або кластер, що складається з $10^2 - 10^4$ атомів. Потім у двовимірний обмежений простір у будь-яку з комірок додається по одній частинці випадковим чином.

Частинка рухається по клітинах також випадковим чином – її шлях задається за допомогою методу Монте-Карло. Якщо частинка під час свого руху досягла межі простору, то вона відбивається

від неї і продовжує рух доти, доки не виявиться поблизу іншої частинки. Тоді вона зупиняється і закріплюється в цій комірці, а в простір запускається наступна частинка. Якщо частинок надто багато, то утворюється структура, показана на рис. 2.7, *а*, де кожна частинка «знайшла свого сусіда». Така гілляста структура, що складається з частинок, отримала назву «фрактальний агрегат».



а



б

Рис. 2.7. Фрактальні агрегати: *а* – схема утворення однієї з моделей; *б* – мікрофотографія фрагмента структури фрактального агрегату вуглецю

Модель підтверджується численними експериментами. Як приклад на рис. 2.7, б показано мікрофотографію фрагмента структури фрактального агрегату вуглецю, утвореного в умовах конденсації з парогазової фази. Первинними структуроутворювальними елементами фрактального кластера є лінійні асоціації атомів, що складаються з двох-трьох частинок, комбінації яких і утворюють гіллясті структури (рис. 2.7, б).

Простий опис, що пояснює утворення багатьох фрактальних структур, ґрунтується на уявленні про перколяційну модель, спочатку створену для опису процесу заповнення рідиною пористого середовища з випадковим розподілом пор. Цей процес називають «протіканням» або «перколяційним процесом», коли рідина поводить себе так, як вода у перколяторі.

Найбільш характерною особливістю перколяційних процесів є наявність **порога протікання**, нижче за який процес розповсюдження рідини обмежується кінцевою ділянкою середовища. Значення порога протікання визначають за допомогою числового моделювання.

Основні поняття теорії протікання на прикладі *двовимірного протікання по квадратній ґратці*. Випадковим чином заповнюється деяка частка вузлів квадратної ґратки будь-якими об'єктами, як то показано на рис. 2.8, а. У матриці ці об'єкти відповідають порам. Сусідні пори сполучені між собою невеликими капілярними каналами, через які рідина, введена в будь-яку пору, може потрапити в сусідню пору. Пори або вузли, сполучені з центром інжекції, тобто з вузлом, куди спочатку вводиться рідина, утворюють **кластер** – сукупність сполучених між собою вузлів і пор.

На рис. 2.8, б один великий кластер містить 46 вузлів, другий за величиною кластер – уже 29 вузлів, третій – 20 вузлів і т.д. Є декілька кластерів, що містять лише по одній порі. Жоден з кластерів не простягається по всій ґратці, і тому неможливо очікувати, щоб інжектвана у вузол біля лівого краю ґратки рідина витече десь біля правого краю цієї структури.

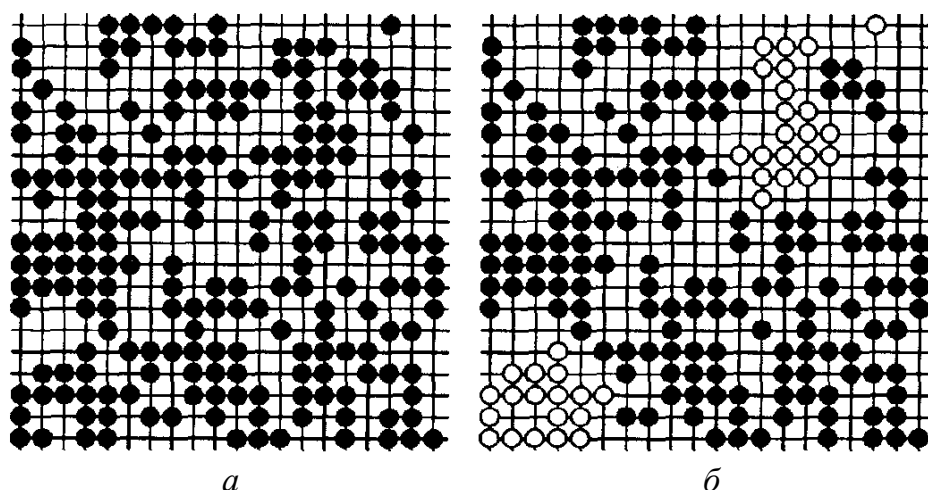


Рис. 2.8. Квадратна ґратка, що складається з $L \times L$ вузлів, $L = 20$:
 a – половина вузлів зайнята порами; b – сполучені утворення – кластери

Підвищення ймовірності P мати на ґратці «порожні пори» призводить до того, що для $P = 0,58$ навіть невеликий кластер має малі розміри, у той час, як для $P = 0,62$ кластер вже простирається на всю ґратку і містить значну частину всіх вузлів. Кластер, який розповсюджується по всій ґратці, називається *перколяційним кластером*.

У разі повторення числових експериментів щоразу з'являються кластери нових конфігурацій. Числове моделювання на дуже великих ґратках показує, що ймовірність утворення $P < P_c$ зменшується до нуля за $L \rightarrow \infty$ (ґратка складається з $L \times L$ вузлів). У разі, коли $P > P_c$, кластеру належить кінцева кількість вузлів. У разі протікання від вузла до вузла на квадратній ґратці критична ймовірність P_c , за якою спочатку виникає кластер, що простирається по всій ґратці, дорівнює 0,593.

Ймовірність протікання $P_\chi(P)$ визначають як ймовірність того, що рідина, введена в будь-який випадково вибраний вузол, затече у безліч пор. Ймовірність того, що рідина затече у дуже велику кількість пор, якщо її ввести в пору, про яку відомо, що вона належить кластеру, дорівнює $P_\infty(P)/P$.

На практиці розглядають системи, що складаються з кінцевої кількості пор N . Для квадратних ґраток $N = L^E$, де $E = 2$ – розмірність

евклідового простору, в якому розміщено ґратку. Для числового моделювання визначають кількість вузлів $M(L)$, що належать найбільшому кластеру на ґратці $L \times L$ вузлів, і оцінюють імовірність протікання $P_N(P)$, яка дорівнює $M(L)/L^2$. Імовірність протікання визначають за виразом

$$P_\infty(P) = \lim_{N \rightarrow \infty} P_N(P),$$

Криві ймовірності протікання $P_N(P)$ на ґратках $L \times L$ за значеннями $L = 50, 200$ і 450 вузлів показано на рис. 2.9. За низькою концентрацією пор імовірність протікання P_N мала і нею можна знехтувати. Для збільшення P імовірність належності вузла до найбільшого кластера різко зростає поблизу критичного значення $P_c = 0,593$, далі ймовірність протікання P_N зростає майже лінійно до одиниці. На рис. 2.9 лінію 1 побудовано за значенням $L = 450$, лінія 2 – відповідає $L = 200$, а лінія 3 – $L = 50$. В умовах збільшення L перколяційний перехід стає більш різким. Вертикальна лінія відповідає $P = P_c = 0,59275$.

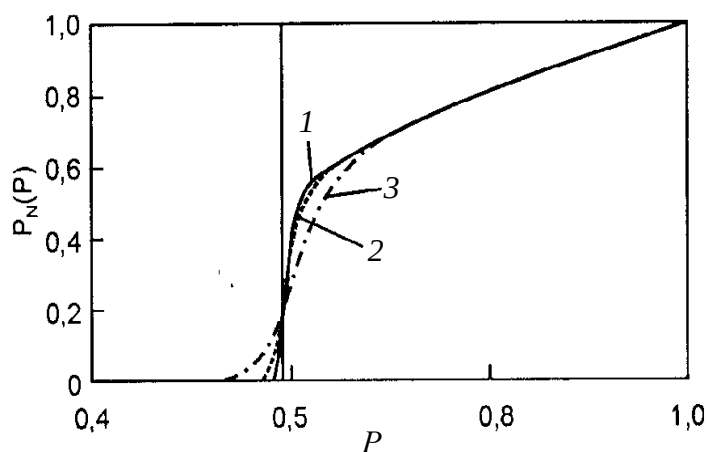


Рис. 2.9. Імовірність $P_N(P)$ належності вузла до найбільшого кластера залежно від імовірності P того, що цей вузол не заповнений, тобто є порою на квадратній ґратці $L \times L$

Перколяційний процес зумовлює перехід зі стану локальної зв'язаності до стану, за якого зв'язки простираються необмежено далеко. Екстенсивне (розширення межі поширення) моделювання

і теоретичні міркування показують, що поблизу P_c імовірність протікання зменшується за законом

$$P_X \sim (P - P_c)^\beta, \text{ якщо } P > P_c \text{ та } P \rightarrow P_c. \quad (2.13)$$

У рівнянні (2.13) показник β , незалежно від структури ґратки, для тривимірного простору має універсальне значення $\beta = 0,42$, яке пов'язане з фрактальною розмірністю D і фрактальною розмірністю ґратки перколяції ξ .

Геометричне розуміння розміру перколяційного фрактала ξ описується показником степеневої функції заповнення $P - P_c$:

$$\xi(P)/a \cong |P - P_c|^{-\nu}, \quad (2.14)$$

де $\nu = 0,87$ – універсальний критичний показник для всіх типів тривимірних ґраток (кубічних, октаедричних та ін.); змінна a – розмір частинки, знак $\cong$ означає рівність за порядком величини.

Ці фактори дозволяють з умов $P_\infty = 1$ і $\xi = a$ для повністю зайнятої ґратки з $P = 1$ з урахуванням виразу (2.13), стверджувати, що ξ є порогом перколяції для $P = P_c$ у разі великої ґратки. Це означає,

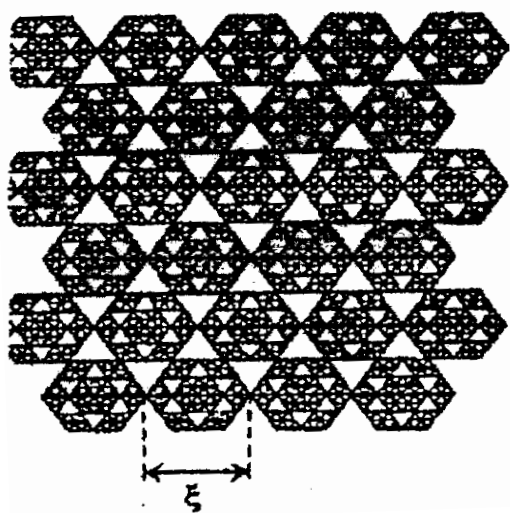


Рис. 2.10. Схематичне зображення фрактальної ґратки наповнювача, що складається з фрактальних елементарних комірок зі значенням ξ

що за умови $P = P_c$ ґратка перколяції складається з окремих фрактальних одиниць. Зі збільшенням параметра розподілу $P > P_c$ значення ξ визначає фрактальну розмірність, а ґратка перколяції набуває структури, аналогічної до тієї, що показано на рис. 2.10, тобто відповідає самоподібності й однорідності на великій шкалі вимірювань. Якщо масштабна довжина більша за ξ , ґратка однорідна, якщо масштабна довжина менша за ξ , структура самоподібна (фрактальна).

Для твердотільних фрактальних структур основною характеристикою є *масова* фрактальна розмірність (фрактальна розмірність

за масою – d_l), одиниця вимірювання якої – кількість частинок усередині кулі, радіус якої $r < \xi$: $N(r) = (r/\xi)^d$, якщо $r < R$.

Для тривимірних ґраток будь-якого типу фрактальна розмірність $d_l = 2,5$, тобто кількість частинок збільшується повільніше порівняно з тим, коли радіус сфери r має третій степінь (r^3). Це означає, що ділянка зайнятих вузлів ґратки зі збільшенням відстані від центра кулі не має збільшуватися. Тому щільність частинок у міру зростання радіуса сфери r довжини кореляції ξ має однакову розмірність. Звідси випливає характеристичний закон масштабу для ймовірності перколяції P_∞ :

$$P_\infty(\xi) = N(\xi)a^3/\xi^3 \cong (a/\xi)^{3-d}. \quad (2.15)$$

Якщо підставити рівняння (2.14) в (2.13), тоді

$$P_\infty(\xi) \cong (a/\xi)^{\beta/\nu}. \quad (2.16)$$

Порівняння експонент (2.15) і (2.16) показує, що фрактальна розмірність d_l пов'язана з критичними експонентами ν і β таким чином:

$$d_l = 3 - \beta/\nu. \quad (5.17)$$

Співвідношення (2.17) демонструє сумісність критичних експонент з універсальністю, за якої незалежно від типу ґратки визначається зв'язок фрактальних структурних одиниць і перколяційної ґратки.

У моделях, де фрактальні агрегати формуються дифузійно-обмеженою агрегацією атомів, молекул або малих частинок, структури виходять крихкими, не мають утворень у вигляді замкнутих петель, оскільки ймовірність одночасного прилипання дифундуючої молекули або кластера до двох контактних місць фрактального агрегату дуже незначна.

За умов використання узагальненої концепції, де об'єктами агрегації є кластери активного середовища, рух «активних наповнювачів» випадковими дифузійними шляхами (каналами) зумовлює утворення більш компактних фрактальних структур. Цей механізм утворення фрактальних агрегатів називають *кластер-кластерною агрегацією*.

Для кластер-кластерної агрегації фрактальних структур характерна відносно невелика фрактальна розмірність $d_l = 1,8$ у тривимірному

просторі, що впливає з рівняння (2.14) як наслідок порівняно повільного наростання кількості частинок зі збільшенням величини кластера.

Результати кінетичного агрегування із сферичних частинок наповнювачів у каучуку для двох концентрацій наповнювачів, що утворюють ґратку (ϕ нижче і вище відзначення ϕ^*). Механізм кластерів-утворень еквівалентний процесу створення гелів у колоїдному розчині частинок. За високої концентрації наповнювача ($\phi > \phi^*$) цей механізм зумовлює утворення фрактальної ґратки, сформованої з наповнювача у вигляді конфігурації щільноупакованих кластер-кластерних агрегатів.

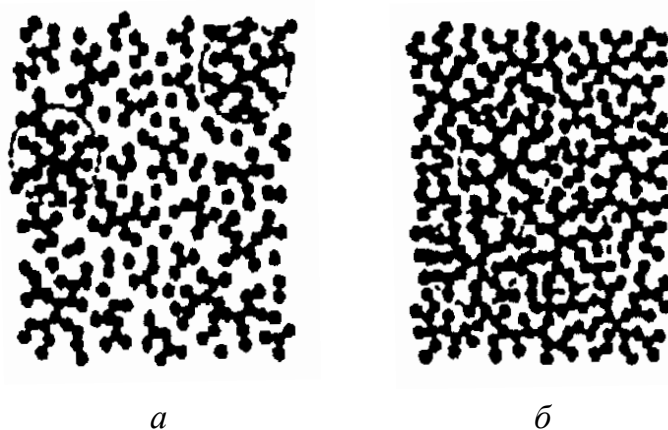


Рис. 2.11. Схематичне зображення кластерних конфігурацій заповнювача в каучуку, отриманих за моделлю кінетичної агрегації:

а – у разі концентрації наповнювача нижче від «точки гелю» ϕ^* ($\phi < \phi^*$);

б – вище від «точки гелю» ϕ^* ($\phi > \phi^*$)

Процес агрегації колоїдних наповнювачів у каучуку виражається кінетичною моделлю, яка ґрунтується на припущенні про те, що на початковій стадії процесу змішування диспергована унаслідок флуктуаційних коливань частинка може вийти з рівноважного стану. Довжина флуктуації дорівнює довжині ланцюжка полімеру, тобто середній відстані d_0 параметра ланцюжка. Ця полімеризаційна довжина d_0 для більшості каучуків становить 4–7 нм. В умовах досить сильної взаємодії між частинками відносний рух призводить до утворення кластерів. Агрегація відбувається за схемою: під час контакту двох сусідніх коливних частинок відбувається

необоротне їх злиття (з'єднання) з огляду на те, що енергія адгезії більша, ніж теплова енергія частинки. Кластер з двох частинок знову флюктує в околі d_0 і може захопити сусідню частинку або кластер. Процес агрегації закінчується, коли всі частинки стають агрегованими на відстанях, менших ніж d_0 .

Такі кластерні конфігурації, які формуються, коли середня відстань між частинками $d > d_0$, показано на рис. 2.11, а. Утворюється повністю зв'язана ґратка наповнювача і між кластерами залишаються характерні прогалини на відстані d_0 один від одного. Випадок $\phi > \phi^*$, що відповідає ситуації $d < d_0$, показано на рис. 2.11, б. Середня відстань d між частинками настільки мала, що довжина зв'язку d_0 не обмежується в умовах формування кластерів.

Довжину кореляції ξ фракталів (кластер-кластерних агрегатів, тобто кінетично агрегованих сіткових наповнювачів) можна визначити за умови, що твердотільна фракція має бути основною. Концентрація цієї фракції ϕ_A в однорідній ґратці за умови $d > \xi$ пов'язана лінійною функцією з концентрацією наповнювача:

$$\phi_A(\phi) = N_F^{-1}, \text{ якщо } \phi > \phi^*.$$

Фактор N_F має значення 1 і являє собою узагальнену функцію, що враховує взаємне проникнення сусідніх кінетичних сформованих агрегатів. Для схеми, показаної на рис. 2.11, б, $N_F = 1$.

Для виведення зв'язку між ϕ і ξ потрібно враховувати фрактальні розмірні характеристики твердотільної складової ϕ_A відповідно до рівняння:

$$\phi_A(\phi) = NF(\xi)a^3/\xi^3 \approx (a/\xi)^{3-d}. \quad (2.18)$$

Порівняння виразів (2.15) і (2.20) показує, що ймовірність перколяції P у перколяційній ґратці і параметр ϕ_A відіграють однакову роль: обидва структурні параметри описують щільність частинок у відповідному структурному агрегаті.

З рівнянь (2.17) і (2.18) випливає закон розмірності для кінетичної агрегованої ґратки:

$$\xi(\phi)/a \approx \phi^{1/(d-3)}, \text{ якщо } \phi > \phi^*. \quad (2.19)$$

Модель сіткової перколяції і кінетично сегрегованої ґратки відрізняються вимірністю елементарної комірки: $d_l = 2,5$ у формулі (2.20) і $d_l = 1,8$ у формулі (2.19), а також залежністю довжини кореляції від концентрації частинок P і ϕ відповідно. Параметр ξ не залежить від концентрації $\phi - \phi^*$, порівнянної з «точкою гелю» ϕ^* .

Крім розглянутих моделей утворення фрактальної структури, існують і інші, наприклад, аномальна дифузія у фрактальній ґратці.

Концепцію аномально сповільненої дифузії у фрактальній ґратці запропонував Де Жен приблизно 30 років тому на підставі випадкових статистичних моделей «мураха в лабіринті». На відміну від нормальної дифузії в однорідних середовищах, в яких середня квадратична відстань $\langle r^2 \rangle$ частинки, що дифундує, *пропорційна коефіцієнту дифузії і часу t* , у разі дифузії у фрактальних кластерах $\langle r^2 \rangle$ змінюється *повільніше*, ніж передбачено пропорційною залежністю від t . Відповідне співвідношення із застосуванням аномальної дифузійної експоненти d_w має вигляд $\langle r^2 \rangle \sim t^{d_w}$, якщо $r < \xi$.

Нормальній дифузії відповідає $d_w = 2$, тоді як для аномальної дифузії $d_w > 2$.

У разі дифузії в перколяційній сітці методом числового моделювання за умови $r < \xi$ отримано значення $d_w = 3,8$, у той час, як для $> \xi$ спостерігається нормальна дифузія. Даних про моделювання для кінетично агрегованої сітки немає. На основі відносно простої структури кластера «без закритих петель» аналітичним шляхом знайдено значення $d_w = 3,1$.

Істотна відмінність між перколяційною та кінетично агрегованою моделями полягає в тому, що за перколяції не рекомендується характеристична величина прогалін, тоді як кінетична модель постулює, і за меншого ϕ^* між сусідніми кластерами виникають прогалини розміром d_0 . Експериментально визначено d_0 у каучуку, наповненому сажею, за допомогою вимірювання провідності за низьких температур: $d_0 = 5,1$ нм. Це значення добре узгоджується з $d_0 = 4,3$ нм, яке безпосередньо можна спостерігати за іншими методами.

3. КВАЗІКРИСТАЛИ

3.1. Заборонені осі симетрії

У фізиці твердого тіла традиційно вважалося, що всі тіла в природі можна розділити на два діаметрально протилежні класи: невідпорядковані аморфні тіла, яким не притаманна закономірність у взаємному розміщенні атомів, і кристалічні тіла, які характеризуються їх упорядкованим розміщенням. Такий поділ структури твердих тіл проіснував майже до кінця XX ст., коли були відкриті особливі кристалічні тіла – квазікристали. Їх стали розглядати як проміжну форму між аморфними і кристалічними тілами.

Без прикладання далекого порядку в розміщенні атомів (іонів, молекул) або своєрідне, незвичайне для ідеальних кристалів упорядкування структурних одиниць трапляється не тільки в рідинних кристалах, але і в порівняно недавно виявлених об'єктах, названих квазікристалами.

Квазікристали – це одна з форм організації структури твердих тіл поряд з кристалами й аморфними тілами (склом), що характеризується відсутністю симетрії, забороненою у класичній кристалографії, і наявністю далекого порядку. Їх стабільність зумовлюється мінімальною внутрішньою енергією квазікристалів порівняно з іншими фазами; як наслідок квазікристали мають бути стабільними і за температури абсолютного нуля.

Звичайні кристалічні структури визначають як системи з далеким порядком розміщення частинок. Знаючи побудову елементарної комірки кристала, через тривимірну періодичність можна передбачити укладання атомів у будь-якій іншій комірці і взаємне розміщення атомів у всій структурі – положення кожного атома відносно іншого атома, розміщеного як завгодно далеко. Це означає, що *ідеальний кристал має трансляційну симетрію*. Структуру такого кристала можна описати за допомогою

нескінченного переміщення одиничної елементарної комірки по трьох векторах трансляції.

Трансляційна симетрія забезпечує наявність у кристалі регулярних кристалографічних площин, завдяки яким розсіювання рентгенівського випромінювання створює характерну дифракційну картину з *чітко виявленими вузькими максимумами*. Така особливість дифракційної рентгенівської картини, властива для кристалів, стала їх відмітною характеристикою.

Приклад кубооктаедричного осередку *ідеального кристала* кубічної симетрії показано на рис. 3.1. Фігура має центр симетрії C ; площина симетрії m ділить куб і октаедр на дві рівні частини.

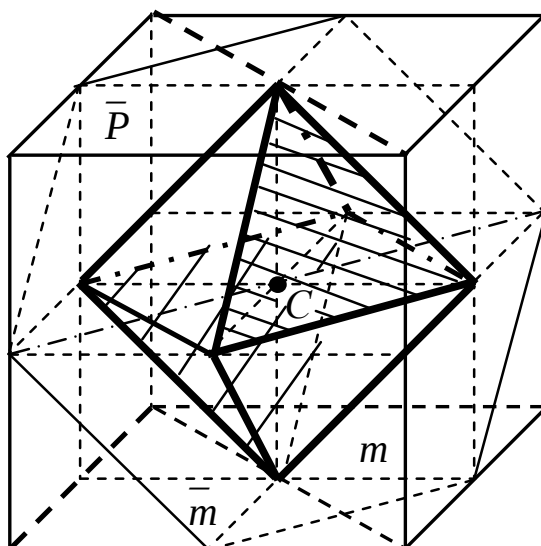


Рис. 3.1. Куб і вписаний у нього правильний октаедр

Елементарну комірку таких кристалів можна зобразити у вигляді як куба, так і октаедра. На великому кубі показано один з чотирьох шестикутників, що являє собою одну з чотирьох площин, перпендикулярних до осей симетрії третього порядку. У куб вписано октаедр, у який, у свою чергу, вписано малий куб, у який знову вписано октаедр. Об'єм кожного октаедра, вписаного у відповідний куб, дорівнює $1/6$ частини об'єму куба. В цих умовах ребро октаедра по довжині дорівнює ребру шестикутника, вписаного в цей куб. У свою чергу, вписаний в октаедр куб має об'єм, що

дорівнює $2/9$ частини від об'єму октаедра. Крім опису кубічної симетрії (характерної для більшості металевих структур), рис. 3.1 ілюструє модель скейлінга (подібності).

Полікристалічні тіла за своєю будовою подібні до монокристалів, оскільки вони складаються з дрібних хаотично орієнтованих кристалів. Унаслідок розсіювання рентгенівських променів на полікристалах формуються пучки з конічною симетрією і чітко вираженими дифракційними максимумами, за якими можна визначити як симетрію, так і параметри кристалічної ґратки.

Істотна відмінність між рентгенівськими спектрами виникає в **аморфних твердих тілах**, що характеризуються розмитою картиною дифузійного розсіювання без вузьких чітко виявлених максимумів. Аморфний стан – це такий стан твердого тіла, у якому немає тривимірної періодичності. За такого визначення аморфної структури терміни «невпорядкований», «некристалічний», «аморфний», «склоподібний» є синонімами. Розміщення атомів у такому тілі, однак, не зовсім випадкове, як у газах. Сили зв'язку, що діють між атомами в аморфному тілі, подібні до сил у кристалі, і хоча далекого порядку не спостерігається, близький порядок зберігається. Цей близький порядок розміщення атомів характеризується такими параметрами, як довжини і кути зв'язків, а також кількістю найближчих сусідніх атомів. Слід зазначити, що в аморфному стані через порушення структури ці параметри мають певний статистичний розкид, і їх середні значення можуть дещо відрізнятися від значень в ідеальному кристалі.

Однак **квазікристали** демонструють особливий, **новий тип симетрії**, відмінний від класичних випадків. У них виявляються такі елементи симетрії, які раніше вважалися неможливими у кристалах. Річ у тім, що трансляційна симетрія ідеального кристала накладає жорсткі обмеження на порядок поворотних осей симетрії, які

наявні у кристалі. Ідеальний кристал, крім тривіальної осі *першого* порядку, може мати тільки осі симетрії *другого, третього, четвертого і шостого* порядків. Тільки ці осі забезпечують паралельне перенесення елементарної комірки в процесі її трансляції. Сформоване уявлення про ідеальні кристали суперечить наявності в них осей симетрії *п'ятого, сьомого і вищих* порядків. Елементарні комірки з такими осями не можуть забезпечити повного заповнення навіть площини (і тим більше – об'єму кристала).

3.2. Основні особливості квазікристалів

Уперше в 1984 р. Шехтман описав металевий сплав з незвичайними властивостями – віссю симетрії *п'ятого порядку*. Цей сплав отримано швидким охолодженням розплаву алюмінію і марганцю (зі швидкістю охолодження близько 10^6 К/с). У цьому сплаві виявилися зерна у формі правильного додекаедра – тіла, що має поворотні осі симетрії *п'ятого* порядку.

Як відомо, осі симетрії *п'ятого* порядку мають два типи з п'яти відомих правильних опуклих багатогранників – *ікосаедр* і *додекаедр* (рис. 3.2). Можливість існування *тільки п'яти* правильних опуклих багатогранників уперше довів ще Ейлер.

Ікосаедр являє собою правильний багатогранник, що складається з 20 граней – рівносторонніх *трикутників* – і має 12 вершин та 30 ребер (рис. 3.2, а). *Додекаедр* – це правильний багатогранник, що складається з 12 граней (правильних *п'ятикутників*) і має 30 ребер та 20 вершин (рис. 3.2, б).

Ікосаедр і додекаедр описуються однаковими елементами симетрії, зокрема й осями симетрії *п'ятого* порядку (тому відповідну симетрію називають *ікосаедричною*). Додекаедр та ікосаедр уписуються один в один подібно до куба й октаедра. Оскільки в ідеальних кристалах вісь симетрії *п'ятого* порядку заборонена, то ікосаедр і додекаедр в описі трансляційної симетрії в *класичній кристалографії* не використовувалися.

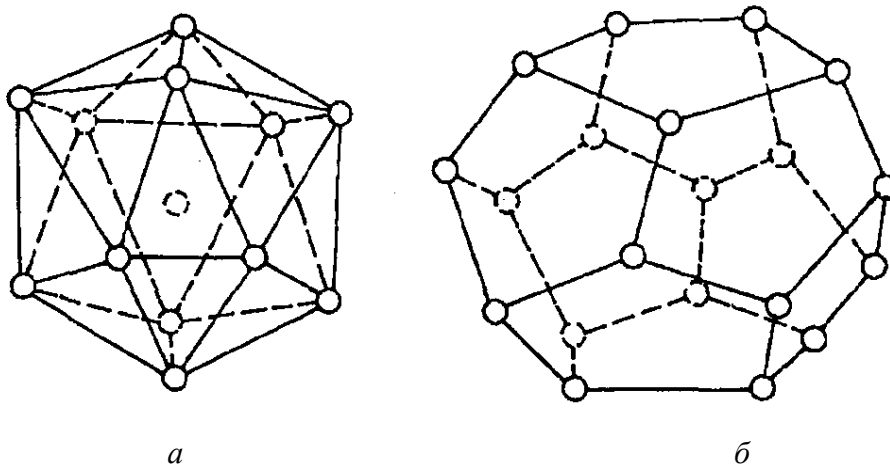


Рис. 3.2. Моделі однієї з квазікристалічних структур:

a – тринадцятиатомний ікосаедр;

б – двадцятиатомний пентагональний додекаедр

Дифракційна картина розсіювання рентгенівських променів у сплаві алюмінію і марганцю являє собою регулярні максимуми, що відповідають структурі, яка має *поворотну симетрію п'ятого порядку*. Подібна дифракційна картина може утворитися тільки в тому разі, коли сама атомна структура має вісь симетрії п'ятого порядку. Це означає, що ікосаедрична симетрія може бути властива не тільки частинці металу (об'єкта розміром кілька сотень мікронів), але й атомам в елементарних комірках.

Виявлена структура, названа «шехтманітом», спочатку видалася парадоксальною. Наявність різких рефлексів свідчила про впорядкування атомів у структурі, а наявність осі симетрії п'ятого порядку – про те, що досліджений матеріал у звичайному розумінні не можна вважати кристалом. Додаткові дослідження «шехтманіту» методами електронної мікроскопії підтвердили однорідність отриманої речовини і збереження обертальної симетрії п'ятого порядку в мікроділянках розміром кілька десятків нанометрів, що унеможливило пояснення незвичайної для кристалів симетрії п'ятого порядку двійником структур.

Натепер уже виявлено й синтезовано багато аналогічних структур сплавів, названих *квазікристалами*. Наприклад, квазікристали

можна добути різким охолодженням розплаву алюмінію, міді і заліза, які у процесі затвердіння утворюють додекаедричні зерна. У більшості синтезованих квазікристалів за допомогою рентгенодифракційних досліджень були виявлені характерні структури з ікосаедричною симетрією, властивою точкової групі симетрії $m\bar{3}5$, що містить поворотні осі п'ятого порядку. Крім того, знайдені й інші квазікристали – з поворотними осями симетрії **восьмого, десятого й дванадцятого** порядку (усі ці осі симетрії також «заборонені» у трансляційній симетрії ідеальних кристалів).

Квазікристали складаються здебільшого з атомів металів і (іноді) кремнію, наприклад сплави Al–Li–Cu, Al–Pd–Mn, Zn–Mg–Y, Al–Cu–Co–Si, Al–Ni–Co, Au–Na–Si та деякі інші.

3.3. Структура квазікристалів

Квазікристали характеризуються сполученням нетрадиційної локальної симетрії (наприклад, ікосаедричної) з далеким упорядкуванням, що забезпечує різкі піки дифракційної картини, які спостерігаються під час експерименту. Після виявлення квазікристалів з віссю симетрії п'ятого порядку природно залучати для їх модельної характеристики правильні багатогранники: додекаедр та ікосаедр. Наприклад, ікосаедричні кластери можна використовувати в моделі, що складається з однакових твердих сфер. З чотирьох щільно з'єднаних сфер можна утворити тетраедричну структуру, обмеживши її площинами, що проходять через центри цих сфер, – правильний тетраедр. Сполука 20 таких тетраедрів утворює дещо спотворений ікосаедр. Подібну ж структуру можна побудувати, оточивши тверду сферу 12 рівновіддаленими сферами. Однак між 12 периферійними сферами, які зображують атоми, неминуче виникають зазори, оскільки в цьому разі кожен атом буде віддалений приблизно на 5% один від одного порівняно з відстанню до центрального атома. Щільне заповнення простору такими ікосаедричними кластерами має швидко порушитися,

тобто таке ікосаедричне пакування не може поширитися на весь кристал.

Деякі структури, що мають близький ікосаедричний порядок, являють собою *металеві стекла*. Вони утворюються в умовах дуже швидкого охолодження (близько 10^6 К/с) деяких розплавів металів. Такі структури мають тільки близький порядок, і, будучи аморфними, формують рентгенівський спектр із широкими розмитими максимумами. У квазікристалах, однак, рентгенівські максимуми виражені чітко.

Для пояснення спектрів квазікристалів висувалася ідея про наявність на межах ікосаедричних кластерів регулярних утворень, що могли б забезпечити далекий порядок у структурі і, отже, сформувати рентгенівську дифракційну картину з вузькими піками. Тому для характеристики деяких квазікристалів пропонувалися досить складні структурні одиниці, що містять кілька десятків атомів. Але поставила проблема фізичної природи виникнення і стабільності настільки складних кластерів. Більш того, рентгенівські і нейтронодифракційні методи показали, що в реальних структурах квазікристалів лише мала частина атомів має ікосаедричне оточення.

Таким чином, для забезпечення реально існуючого далекого порядку всі квазікристаличні структури мають бути «нетрансляційно» упорядкованими. Тобто у цих структурах простір заповнюється атомами (молекулами) за визначеним алгоритмом, коли далекий порядок забезпечується без повної трансляційної симетрії. Без трансляційного обмеження така квазікристалічна структура може мати осі п'ятого порядку. Упорядковане розміщення структурних одиниць забезпечує інтерференцію рентгенівських хвиль, розсіяних атомами в певних напрямках, та утворення вузьких і сильних дифракційних рефлексів.

Основні ідеї побудови квазікристалів розглядалися на одновимірних і двовимірних структурах. Обґрунтувати далекий порядок в **одновимірній (1D)** структурі без трансляційної симетрії

можна різними способами. Наприклад, далекий порядок розміщення атомів можна змодельовати у лінійному ланцюжку атомів з міжатомною відстанню a в разі зсуву кожного атома відстань

$$\Delta_j = \varepsilon a \sin(2\pi\sigma_j a),$$

де j – порядковий номер атома; ε і a – деякі числа.

Якщо число a ірраціональне, то зсуви всіх атомів будуть різними, навіть якщо розглядати нескінченний ланцюжок з певною кількістю атомів. Отримана таким методом одновимірною (1D) структура не має жодної трансляції. Разом з тим координати всіх атомів визначаються єдиним законом, тобто визначена послідовність є абсолютно упорядкованою структурою. Трансляційна симетрія в цьому разі спричинена не хаотичним зсувом атомів (що характерно для аморфних структур), а накладенням двох неспіврозмірних періодичностей у їх розміщенні. Відношення їх періодів – ірраціональне число. Оскільки випадкових зсувів атомів не спостерігається, то нетрансляційне упорядкування зумовлює дифракційну картину розсіювання рентгенівських хвиль, що характеризується чітко вираженими максимумами. Побудований у такий спосіб ланцюжок атомів є прикладом 1D-квазікристала. Цей приклад показує доцільність використання ірраціональних чисел для побудови моделей квазікристалів.

Як математичну модель **двовимірних (2D)** квазікристалів можна використати «мозаїку Пенроуза», показану на рис. 2.3. Ця структура принципово відрізняється від класичних «застиглих» форм ідеальних кристалів. Пенроуз розробив алгоритм заповнення нескінченної площини без порожнеч і перекриттів фігурами всього двох видів. Обидві фігури, необхідні для побудови мозаїки Пенроуза, являють собою ромби з однаковими сторонами. Внутрішні кути «широкого» ромба дорівнюють 72° і 108° , а внутрішні кути «вузького» ромба – 36° і 144° .

Мозаїкою з таких ромбів можна заповнити весь «нескінченний» простір на площині, але тільки за спеціальним вибором кутів цих ромбів. Примітно, що відношення кількості «вузьких» ром-

бів до кількості «широких» ромбів точно дорівнює значенню *золотого перерізу*. Золотим перерізом називають певне число: $(\sqrt{5} - 1)/2 = 0,618\dots$, що дорівнює відношенню двох частин цілого (Φ і S), що підкоряється такому правилу: відношення більшої частини Φ до цілого $(\Phi + S)$ дорівнює відношенню меншої частини S до більшої частини: $\Phi/(\Phi + S) = S/\Phi$.

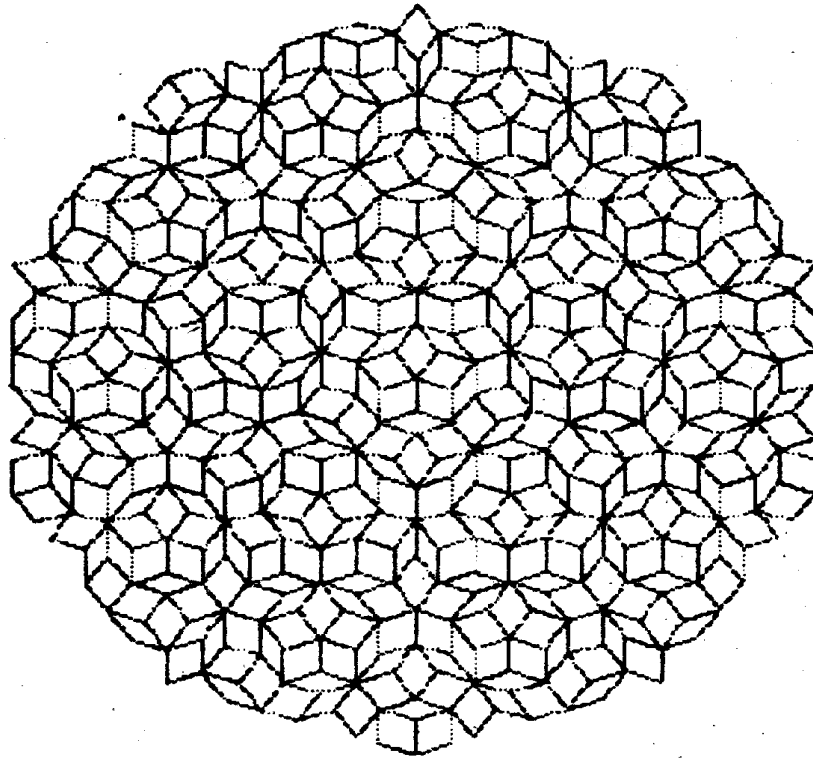


Рис. 2.3. Мозаїка Пенроуза – зразок двовимірної квазікристалічної структури

Оскільки золотий переріз являє собою ірраціональне число, то і в розглянутій мозаїці неможливо виокремити яку-небудь «елементарну комірку», що містить цілу кількість ромбів кожного виду за будь-якої трансляції, якою можна було б заповнити площину. Отже, мозаїка Пенроуза не є $2D$ -кристалом у традиційному розумінні, але являє собою $2D$ -квазікристал.

Важливо звернути увагу на такі факти:

– істотно те, що побудова мозаїк реалізується за визначеними алгоритмами, тобто мозаїки є не випадковими, а упорядкованими структурами;

– розрахунком розсіювання рентгенівських променів для структури, утвореної атомами, розміщеними у вершинах фігур мозаїки Пенроуза, виявлено, що дифракційна картина має поворотну симетрію *десятого порядку*. Річ у тім, що мозаїка Пенроуза містить правильні косинці, що мають абсолютно однакові орієнтації;

– ромби мозаїки (з паралельними сторонами) утворюють п'ять сімей паралельних одна одній ліній, які перетинаються під кутами, кратними куту 72° . Отже, у мозаїці Пенроуза є далекий порядок, що й забезпечує дифракційну картину з обертальною симетрією п'ятого порядку.

Таким чином, у мозаїці Пенроуза площа закривається «золотими ромбами» без пропусків і перекриттів, і її можна безмежно розгортати в довжину і ширину. Але для побудови нескінченної мозаїки треба дотримуватися певних правил, що істотно відрізняються від одноманітного повторення однакових елементарних комірок – складових звичайного кристала. Якщо правило підганяння «золотих ромбів» порушити, то через деякий час зростання мозаїки припиниться, оскільки з'являться такі фрагменти, яких не можна усунути без неузгодженості.

У нескінченній мозаїці Пенроуза «золоті» ромби розташовуються без суворої періодичності. Однак відношення кількості широких «золотих» ромбів до кількості вузьких «золотих» ромбів точно дорівнює «золотому числу» $\Phi = (1 + \sqrt{5})/2 = 1,6180339 \dots$. Оскільки число Φ ірраціональне, то в подібній мозаїці не можна виокремити елементарну комірку з цілою кількістю ромбів кожного виду, трансляцією якої можна було б побудувати всю мозаїку. Побудова мозаїки реалізується за певним алгоритмом, унаслідок чого вона виявляється не випадковою, а впорядкованою структурою. Будь-яка її кінцева частина трапляється у всій мозаїці незліченну кількість разів.

У мозаїці можна виокремити багато правильних десятикутників, що мають абсолютно однакові орієнтації. Вони створюють далекий

орієнтаційний порядок, названий квазіперіодичним. Це означає, що між віддаленими структурами мозаїки існує взаємодія, яка погоджує розташування і відносну орієнтацію ромбів певним, хоча і неоднозначним способом.

Якщо послідовно вирізнити всі ромби зі сторонами, паралельними якому-небудь вибраному напрямку, то вони утворюють серію ламаних ліній. Уздовж цих ламаних ліній можна провести прямі паралельні лінії, віддалені одна від одної приблизно на однакову відстань. Завдяки цій властивості можна стверджувати про деякої «трансляційної симетрії» у мозаїці Пенроуза. Послідовно зафарбовані ромби утворюють п'ять сімей подібних паралельних ліній, що перетинаються під кутами, кратними 72° . Напрямки цих ламаних ліній відповідають напрямкам сторін правильного п'ятикутника. Тому мозаїка Пенроуза має дещо поворотну симетрію п'ятого порядку і в цьому сенсі подібна квазікристалу.

До відкриття «шехтманіту» ікосаедрична симетрія мало приваблювала увагу вчених, оскільки вважалося, що відповідні їй структури на атомному рівні у вигляді кристалів не реалізуються. Екзотичність ситуації із «шехтманітом» якраз і полягала в тому, що в ньому виявилися зерна у формі додекаедра – симетричного тіла з 12 гранями у формі правильних п'ятикутників (тому цю фігуру нерідко називають пентагон-додекаедром). Більш того, ікосаедричній симетрії відповідало не лише «зерно», яке мало розмір сотні мікронів, але й розміщення атомів на більш елементарному структурному рівні.

Після відкриття «шехтманіту» було вивчено і **тривимірне (3D)** узагальнення мозаїки Пенроуза, що також має ікосаедричну симетрію. Експериментальні дослідження показали, що в реальних квазікристалах більшість атомів мають такі найближчі сусідні атоми, які розміщені у вершинах правильного додекаедра. Однак у разі побудови структури з твердих сфер зі двадцятьма вершинами додекаедра реальні атоми займають не більше восьми вершин. Тому перша координаційна сфера кожного атома має сильну змінність.

Подібні структури, що мають як близький, так і далекий порядок (але не звичайний трансляційний), можна побудувати з ромбоєдрів тільки двох типів: один з ромбоєдрів – стисканням куба вздовж його просторової діагоналі, другий – розтяганням куба вздовж його просторової діагоналі. У двох протилежних вершинах першого ромбоєдра сходяться три однакові тупі кути граней:

$$\alpha_c = \arccos(-1/3) \approx 109^\circ 39''.$$

У двох протилежних вершинах другого ромбоєдра сходяться три рівні гострі кути $\alpha_d = \pi - \alpha_c \approx 70^\circ 32''$. Всі грані обох ромбоєдрів однакові, а довжини просторових діагоналей утворюють золотий переріз Φ .

Щільно упакувавши такі ромбоєдри, можна побудувати кластери із симетрією ікосаедра. У «нескінченній» тривимірній мозаїці відношення кількості ромбоєдрів одного типу до кількості ромбоєдрів іншого типу, так само, як і в «паркеті» Пенроуза, дорівнює значенню золотого перерізу. Цю мозаїку також не можна побудувати традиційною трансляцією одного елементарного осередку. Розрахунки дифракційної картини, отриманої розсіюванням рентгенівських променів, виявилися близькими до тих, що були розраховані для «шехтманіту».

Алгоритм пакування 2D-ромбів або 3D-ромбоєдрів у мозаїках Пенроуза складається з декількох кроків і тому має альтернативи. Зі зростанням реального квазікристала можливі збої алгоритму побудови структури, тому в квазікристалі можуть утворюватися ділянки з її порушенням. Подібні «аморфні» вкраплення розширюють піки на рентгенівській дифракційній картині, що й спостерігається в експериментах. Крім того, свідченням наявності локальних ділянок безпорядку є низька електропровідність синтезованих квазікристалів металевих сплавів, у той час, як щільно-паковані структури, побудовані за алгоритмом Пенроуза, мають добре проводити електричний струм.

Квазікристали зазвичай з'являються у разі різкого охолодження таких сплавів, у мікроструктурі яких переважають нетрансляційні

осі симетрії. Тому в умовах нерівноважного охолодження методом «теплого шоку» передусім виникають і стабілізуються такі структури близького порядку (наприклад ті, що мають осі п'ятого порядку), які характерні для локальної електронної структури розплаву і не заборонені симетрією кулі. Ці структурні елементи, що залишилися (у розглядуваному випадку з осями п'ятого порядку) залишаються у «застиглій» після теплового удару структурі, забезпечуючи у ній певний далекий порядок. Річ у тім, що утворювані кластери можуть мати достатню енергію внутрішнього зв'язку, щоб протистояти тепловому руху і зберігати елементи симетрії, неординарної для ідеального (трансляційного) далекого порядку. Сплав, що зазнав різкої зміни температури, властиві «статичні» елементи симетрії, забезпечувані динамікою трансляційної ґратки. Тому властивості такого сплаву стають нетрадиційними.

3.4. Моделювання квазікристалічних структур

Зовнішні впливи (теплота, гідростатичний тиск, електричне, магнітне або теплове поля, механічне напруження, а також додавання сторонніх атомів у кристал) можуть змінювати умови динамічної рівноваги частинок, що складають кристал, тобто змінювати властивості кристалів відповідно до принципу Кюрі :

Кристал, що перебуває під зовнішнім впливом, виявляє такі елементи симетрії, які є загальними для як самого кристала (без впливу), так і самого впливу.

Інакше кажучи, у відгуку на зовнішні впливи залишаються тільки загальні елементи симетрії кристала і впливу, так само, як і в разі накладення двох симетричних фігур одна на одну, коли виходить фігура тільки з тими елементами симетрії, які є загальними для обох фігур в умовах заданого взаємного розміщення.

П'єр Кюрі доповнив і розширив поняття симетрії, розглядаючи її як властивості середовища, у якому відбувається це явище.

Наприклад, для утворення тієї або іншої структури кристала необхідно враховувати:

- стан і будову самого середовища (розчину, розплаву, газового середовища);
- рух зростаючого кристала відносно середовища, яке його формує;
- вплив на зростаючий кристал інших фізичних факторів.

Форма кристала, який зростає в певних умовах, у результаті зберігає тільки ті елементи власної симетрії, які збігаються з накладеними на неї елементами симетрії середовища, і в результаті частина елементів симетрії цього кристала зовні зникає. Його форма зберігає тільки ті елементи власної симетрії, які збігалися з елементами симетрії середовища.

Кристал реагує зміною своєї форми на зміну умов кристалізації. Різним умовам кристалізації відповідають різні форми кристала. У разі надто різних фізико-хімічних умов мінерали одного й того ж складу набувають різних структур (явище поліморфізму). Такі, наприклад, мінерали чистого вуглецю: кубічний алмаз, гексагональний графіт, гексагональний алмаз та ін.

Кюрі надавав особливого значення зниклим елементам власної симетрії об'єкта. Таку зниклу симетрію він назвав дисиметрією. Згідно з його концепцією для передбачення нових явищ дисиметрія більш істотна, ніж сама симетрія. «Саме дисиметрія творить явища» – зазначав Кюрі у своїх працях, які вказують на універсальну роль симетрії не тільки у кристалографії, а й у сфері фізичних явищ взагалі.

Нині застосовують такі поняття, як симетрія подібності і криволінійна симетрія, що поглиблюють і уточнюють поняття дисиметрії. Зокрема це зумовлено дослідженнями еволюції біологічних об'єктів. Передбачається, що перехід від прямолінійних осей і площин симетрії до елементів криволінійної симетрії для опису природних тіл (найпростіших організмів, геологічних об'єктів і т. ін.) дасть змогу узагальнити принцип збереження симетрії у широкому її розумінні.

Для розплавів металів залежно від компонентів сплаву мікросиметрія створюється завдяки особливостям електронної структури сусідніх у розплаві іонів (зокрема, формою поверхні Фермі). Мікροструктура в розплавах може бути досить різною, зокрема мати осі симетрії п'ятого порядку (так само, як і осі симетрії вищих порядків), заборонені симетрією побудованого «ідеального» кристала. Теплове поле – вплив на кристал – має симетрію кулі і містить будь-які елементи симетрії (включаючи й осі будь-якого порядку).

Квазікристали з'являються під час різкого охолодження сплавів з нетрансляційними осями мікросиметрії. У кристалі, що зазнав різкої зміни температури, властиві йому «статичні» елементи симетрії (забезпечувані динамікою трансляційної ґратки) не зберігаються, і тому властивості такого сплаву стають особливими.

Для математичного моделювання квазікристалічних структур різної розмірності зазвичай використовують один з методів «ірраціональних перерізів». Побудова квазікристала починається з вибору багатовимірної кристалічної ґратки, що має певну трансляційну симетрію. Найчастіше використовується проста кубічна M -вимірна ґратка. Далі ґратка розтинається N -вимірною площиною (де $N < M$), і вузли вихідної ґратки проєктуються на гіперплощину. Проекції вузлів утворюють деяку N -вимірну структуру.

Залежно від кута нахилу січної гіперплощини відносно особливих напрямків вихідної кубічної ґратки можна реалізувати як трансляційно впорядковані структури, так і N -вимірні квазікристали. Спільною особливістю цього методу є те, що N -вимірні квазікристалічні структури (тобто такі, що мають «нетрансляційне» упорядкування) утворюються в умовах перерізу $2N$ -вимірної кубічної ґратки N -вимірною площиною, розміщеною відносно особливих напрямків у вихідній ґратці під деяким кутом, тангенс якого виражається певним *ірраціональним числом*. Подібні перерізи для стислості називаються ірраціональними. Зокрема, ікосаедричні тривимірні квазікристали були отримані як переріз шестивимірного кристала тривимірною площиною.

У практичних розрахунках ірраціональні числа завжди замінюються наближеними значеннями – раціональними числами. Ірраціональні тангенси кутів фактично замінюються раціональними. За цих умов в отриманих перерізах утворюються періодичні структури (тобто N -вимірні кристали). Якщо раціональні числа, що замінюють тангенс кута перерізу, поступово наближаються до ірраціонального, який відповідає квазікристалу, то кристали називають *апроксимантами* цього квазікристала.

Як приклад доцільно розглянути побудову $1D$ (одновимірної) квазікристала та його апроксимантів, що починається з вибору $2D$ (двовимірної) періодичної ґратки, яка складається з точок, що містяться у вершинах однакових квадратів. Подібна ґратка є $2D$ аналогом примітивної $3D$ (тривимірної) кристалічної ґратки.

Структура $1D$ квазікристала і його апроксимантів можна моделювати проектуванням вузлів квадратної сітки на пряму лінію V , що має деякий нахил до осей координат. Проектуються лише точки всередині смужки, паралельної вибраній прямій V . Ширину смужки L вибирають таким чином, щоб елементарна комірка квадратної кристалічної ґратки була квадратом, уписаним у проєктовану смужку (рис. 3.4).

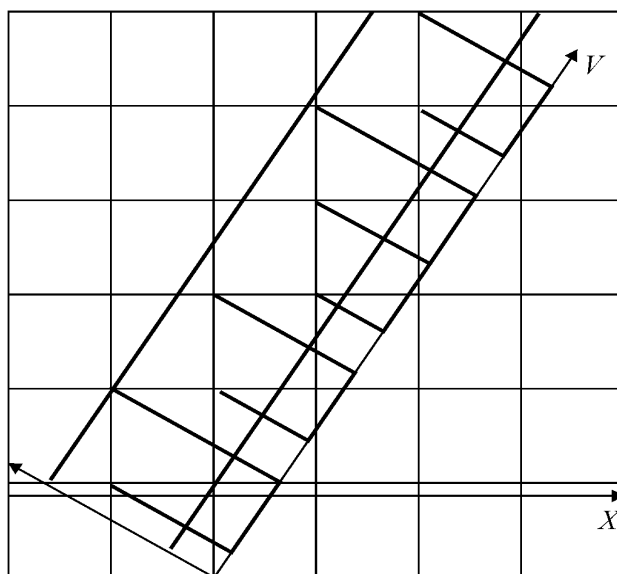


Рис. 3.4. Схема побудови одновимірної апроксиманти

Орієнтацію прямої лінії V до осі X (і, отже, проектованої смужки) можна визначити тангенсом кута нахилу φ .

Ширина смужки визначається вписаним заштрихованим квадратом. Вузли квадратної сітки всередині смужки проектується на вісь V і утворюють послідовність довгих і коротких відрізків, які являють собою апроксимант одновимірного кристала. $1D$ -структура – це послідовність відрізків на осі V , які розділяються точками побудованих проекцій вузлів квадратної ґратки. За такого вибору ширини смужки послідовність буде складатися з відрізків тільки двох різних довжин, які позначаються буквами A і B відповідно.

У тому разі, коли тангенс кута нахилу φ є раціональним числом, послідовність відрізків A і B буде періодичною, тобто буде відповідати $1D$ кристала. Наприклад, для значення $\operatorname{tg}\varphi = 1/2$ послідовність відрізків така:

ABAABAABAABAABAB ...,

а для $\operatorname{tg}\varphi = 1$ спостерігається $1D$ -примітивна ґратка, оскільки довжини відрізків A і B збігаються. Коли ж $\operatorname{tg}\varphi = \Phi$, що відповідає золотому перерізу або золотому середньому, то така послідовність відрізків A і B буде також відповідати $1D$ -кристалу.

Число Φ наближено дорівнює 0,618034..., і квазікристалічна послідовність відрізків починається таким чином:

ABABAABAABAABAABAABAABAABA.

Для досягнення дедалі точніших значень золотого середнього використовують його послідовні наближення сусідніх чисел Фібоначчі:

$$\Phi = F_n/F_{n+1},$$

де $F_n = 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21, \dots$; $F_n = F_{n+1} + F_{n+2}$; $n = 3, 4, 5 \dots$

Вибираючи різні наближення золотого середнього, що дорівнюють $F_1/F_2, F_2/F_3, F_3/F_4, \dots$, можна знайти тангенс кута нахилу послідовних апроксимантів $1D$ -квазікристала. Апроксиманти, що поступово наближаються до істинної структури квазікристала, формуються за переходом до більш «далеких» чисел Фібоначчі.

Після побудови апроксимантів квазікристала стало можливим вивчення дифракційних властивостей квазікристалів за допомогою математичного моделювання розсіювання хвиль на отриманих структурах.

3.5. Розсіювання електромагнітних хвиль на атомах твердого тіла

Розглянемо основні експериментальні методи, що використовуються для вивчення особливостей кристалічних структур. Дифракційні методи розрізняються за виглядом використовуваних випромінювань. Розрізняють методи *рентгенографії*, *електронографії* і *нейтронографії*. Всі ці методи ґрунтуються на принципах дифракції хвиль або частинок під час проходження через речовини. Теорія дифракції, розроблена спочатку для рентгенівських променів, дозволяє здійснювати перехід від картин дифракції до визначення взаємного розміщення атомів у просторі. Дифракційна картина являє собою сукупність вузлів оберненої кристалічної ґратки у положенні відбиття (з урахуванням правил загасання). Перейти від оберненого простору до прямого, тобто від дифракційної картини до взаємного розміщення атомів, можна, використовуючи обернене перетворення Фур'є. Таким чином, дифракційні методи є підставою для розрахунку параметрів структури.

Основна розбіжність трьох наведених дифракційних методів зумовлюється різною природою взаємодії рентгенівського, електронного та нейтронного випромінювань з речовиною.

Рентгенівське електромагнітне випромінювання під час проходження через кристал взаємодіє з *електронними оболонками атомів*, і дифракційна картина асоціюється з розподілом електронної густини в досліджуваній речовині.

У разі електронографії використовують електрони таких енергій, що взаємодіють головним чином не з електронними оболонками атомів, а з електростатичними *полями, створюваними ядрами* дослід-

жуваної речовини. Взаємодія між двома зарядженими частинками (електроном і ядром атома) значно сильніша, ніж між електромагнітним випромінюванням і електронною оболонкою атома. Тому інтенсивність дифракції електронного випромінювання приблизно в 10^6 разів сильніша, ніж рентгенівського, унаслідок чого для спостереження рентгенограм потрібно кілька годин експозиції, а для електроннограм – кілька секунд.

У разі нейтронного випромінювання нейтрони взаємодіють з *потенціалом ядерних сил*, і інтенсивність дифракції порівняно з рентгенівським випромінюванням приблизно в 10^2 разів слабкіша.

Кінцевим результатом для визначення структури кожним з трьох методів є встановлення функції розподілу електронної густини, або електростатичного потенціалу, або ядерного потенціалу. Ці функції визначаються взаємним розміщенням атомів, яке можна відобразити за допомогою геометричної теорії дифракції.

Послідовність методики проведення експерименту за допомогою одного з найбільш інформативних способів вивчення атомної структури речовини – розсіювання рентгенівських променів на досліджуваному зразку – показано на рис. 3.5. Пучок рентгенівських променів спрямовується на об'єкт, що вивчається; розсіяні рентгенівські промені реєструються детектором, розташованим під деяким кутом Ψ відносно напрямку первинного променя. Переміщення детектора у просторі дозволяє змінювати кут Ψ в інтервалі $0-180^\circ$ ($0 < \Psi \leq \pi$).

Рентгенівські промені – це потік плоских монохроматичних електромагнітних хвиль з довжиною хвилі близько ангстрема ($\text{\AA} = 10^{-8}$ см). У комплексній формі компоненти електромагнітного поля первинної рентгенівської хвилі можна подати у вигляді

$$A_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r} + \varphi_0)],$$

де A_0 – амплітуда падаючої хвилі; ω – частота коливань; $\mathbf{r}$ – радіус-вектор довільної точки простору; $\mathbf{k}$ – хвильовий вектор; φ_0 – по-

чаткова фаза хвилі; t – час. Модуль хвильового вектора $k = 2\pi/\lambda$ обернено пропорційний довжині хвилі випромінювання.

Фізичну картину розсіяння рентгенівських променів на атомах розглядають із застосуванням деяких спрощень. Електромагнітна хвиля розсіюється унаслідок взаємодії електромагнітної хвилі з електрично зарядженими частинками (електронами і атомними ядрами); кожен із зарядів стає джерелом вторинної електромагнітної хвилі. Різниця мас електронів і ядер дозволяє в достатньому наближенні не брати до уваги слабкі вторинні хвилі, що генеруються ядрами.

Відстань від досліджуваного зразка до детектора (рис. 3.5) перевищує розмір зразка, який, у свою чергу, на кілька порядків більший від міжатомної відстані. Тому можна вважати, що з чутливим елементом детектора взаємодіють такі розсіяні хвилі, поверхня постійної фази яких є частиною площини. Таким чином, геометричні умови експерименту забезпечують реєстрацію детектором суми розсіяних хвиль, які можна розглядати як плоскі хвилі з паралельними хвильовими векторами, тобто реалізуються добре відомі в оптиці умови дифракції Фраунгофера.

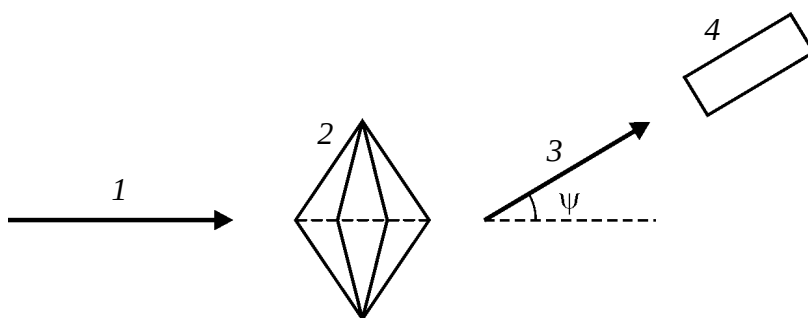


Рис. 3.5. Принципова схема експерименту з розсіювання рентгенівських променів на досліджуваному зразку: 1 – первинний пучок рентгенівських променів; 2 – досліджуваний зразок; 3 – пучок розсіяних променів; 4 – детектор

Взаємодія монохроматичної хвилі з одновимірною структурою відбувається в умовах, коли рентгенівські промені розсіюються на кінцевому наборі N однакових об'єктів, розміщених вздовж

прямої лінії, що є віссю координат x . Як показано на рис. 3.6, початок координат поєднується із самим лівим центром розсіювання. Кожен центр розсіювання характеризується своєю координатою x_j , де $j = 0, 1, 2, \dots, N - 1$. Хвильовий вектор первинної хвилі перпендикулярний до лінії розміщення центрів розсіювання, тобто поверхня постійної фази паралельна осі x . Положення детектора (зважаючи на його віддаленість) задається променем, напрямленим під кутом Ψ до напрямку хвильового вектора.

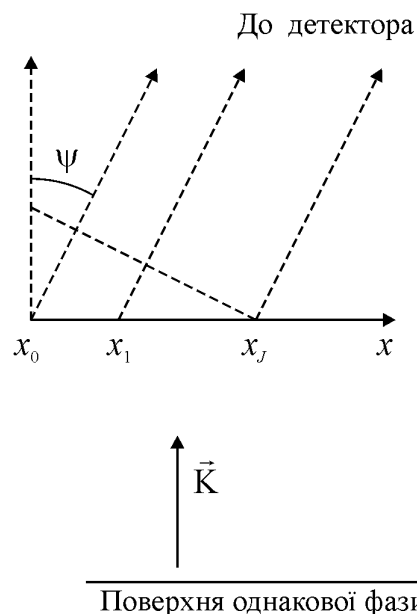


Рис. 3.6. Схема дифракції Фраунгофера на лінійній послідовності точкових центрів розсіювання

Під час пружного розсіювання модулі хвильових векторів усіх розсіяних хвиль однакові, а їх частоти дорівнюють частоті ω . Вторинні хвилі, що виникли в результаті взаємодії первинної хвилі з центрами розсіювання, є когерентними і мають однакову початкову фазу ϕ_0 . Таким чином, всі розсіяні хвилі, що реєструються детектором, описуються періодичними функціями. Для реалізації умов дифракції Фраунгофера відстань від початку координат до вікна детектора L вибирається набагато більшою, ніж розмір дослідженого ланцюжка. Крім того, у разі малого поглинання хвиль у середовищі можна вважати, що всі розсіяні хвилі надходять у детектор з однаковою амплітудою A .

Для моделювання структури речовини можна, задавши певне розміщення атомів у просторі, розрахувати дифракційну картину. Цей зв'язок у математичній формі виражається інтегралом Фур'є, що властиво оборотності. Використовуючи теорему оборотності і маючи дифракційну картину (дифракційний експеримент), можна по ній розрахунковими методами (інтегральний аналіз Фур'є) відтворити побудову об'єкта, тобто розміщення атомів у просторі.

Для аморфних тіл важко вказати розміщення атомів, але можна задати функцію, що статистично описує всі можливі міжплощинні відстані. Такою функцією є функція радіального розподілу, що описує імовірні міжатомні відстані.

Таким чином, сучасні експериментальні методи структурного аналізу є надійною основою для теоретичних припущень про структуру кристалів, квазікристалів та аморфних твердих тіл.

Відкриття квазікристалів стимулювало дослідження цієї цікавої галузі. В останні роки було відкрито багато квазікристалічних сплавів. Виявилося, що, крім сплавів, які мають «ікосаедричну» симетрію (п'ятого порядку), є також сплави з декагональною симетрією (десятого порядку), а також симетрією 12-го порядку. Нате-пер відкрито понад 200 квазікристалічних сплавів, властивості яких активно досліджуються. Їх вивчення розширює відомі уявлення про будову речовини.

Модель квазікристала може бути створена на основі мозаїки Пенроуза з двома «елементарними комірками», з'єднаними одна з одною за певними правилами стикування. Ці спеціальні правила набагато складніші, ніж примітивне транслювання однакових комірок у класичних кристалах. Модель Пенроуза добре описує деякі основні властивості квазікристалів, але недостатньо пояснює реальні процеси їх атомного зростання, що мають явно нелокальний характер. Існують й інші теоретичні моделі, що пояснюють природу квазікристалічних структур. Мозаїки Пенроуза з двома і більше фігурами визнаються найбільш правильним ключем до розуміння структури квазікристалів.

Важливим питанням залишається термодинамічна стійкість квазікристалів: за яких швидкостей охолодження з розплаву буде утворюватися квазікристалічна фаза, чи буде вона більш стійкою порівняно з кристалічним аналогом, наскільки довго вона існує і чи не перейде в умовах зміни зовнішніх умов у кристалічну фазу.

Перші винайдені квазікристалічні ікосаедричні сплави алюмінію з марганцем можна було синтезувати лише швидким охолодженням з певною швидкістю з рідинного стану (за більш високої швидкості охолодження виходили аморфні фази), або іншими настільки ж екзотичними методами. Експериментаторам вдалося потрапити в дуже вузьку «температурну щілину» і створити матеріали з незвичайними новими властивостями. Пізніше відкриття квазікристалічної фази у системі Al–Cu–Li (та інших сплавів) показало, що квазікристали можуть бути стійкими аж до температури плавлення і зростати за рівноважних умов, як і звичайні кристали.

Квазікристали мають парадоксальну з погляду класичної кристалографії структуру, передбачену з теоретичних міркувань (мозаїки Пенроуза). Теорія мозаїк Пенроуза дозволила відійти від звичних уявлень про федорівські кристалографічні групи (що ґрунтуються на періодичних заповненнях простору). Загальноприйнятий опис таких структур ґрунтується на тому факті, що точкова симетрія, заборонена для кристалічної ґратки в тривимірному просторі, може бути застосована в просторі більшої розмірності D . Згідно з такими моделями структури атоми в квазікристалі в місцях перетину деякого (симетричного) тривимірного підпростору R^D (названого фізичним підпростором) має періодичність розміщення розмірності $3D$, що є трансверсальним фізичним підпростором.

Проблематика квазікристалічних станів не обмежується лише фізикою твердого тіла. Симетрійні властивості квазікристалів є універсальними. Це означає, що якщо який-небудь спосіб пакування комірок деякої форми знайдено у твердому тілі, то аналогічний спосіб пакування «рідинних комірок» може бути виявлений у гідродинамічних умовах (у структурі фазової площини динамічної системи) та ін. Тому в дослідження квазікристалів залучені фізики, математики, кристалографи і матеріалознавці.

Під час дослідження квазікристалічних об'єктів зроблено чимало відкриттів і прикладних застосувань. Структурна досконалість термодинамічно стабільних квазікристалів ставить їх в один ряд з кращими зразками звичайних кристалів. На їх основі виготовляють легкі й дуже міцні стекла. Тонкі плівки та покриття з квазікристалів мають дуже низький коефіцієнт тертя. З використанням квазікристалів створюють композиційні матеріали, наприклад стійкі до тертя гуми. Особливо привабливі їх мала електро- і теплопровідність, висока твердість, стійкість до корозії і окиснення, хімічна інертність і нетоксичність. Натепер уже створено чимало перспективних квазікристалів, що мають значні перспективи технічного застосування.

4. РІДКІ КРИСТАЛИ

Для фізики і особливо для електронних приладів істотним є існування перехідних станів між кристалічним (анізотропним) і рідким (ізотропним) станами речовини. **Рідкокристалічний стан** – це термодинамічно стійкий агрегатний стан, у якому речовина зберігає **анізотропію** фізичних властивостей (як і звичайні тверді кристали) і **плинність**, характерну для рідини. Таке незвичайне поєднання властивостей зумовлює широке застосування рідких кристалів у сучасній електроніці й інформатиці. Річ у тім, що рідкий кристал *перебуває у стані фазового переходу, «розмитого» у деякому інтервалі температур.*

Як відомо, поблизу фазового переходу структура речовини і більшість її фізичних властивостей, зумовлених цією структурою, легко змінюються навіть під *слабким* впливом зовнішніх полів – електричного, температурного, магнітного, механічного. Ця «піддатливість» уможливорює керування властивостями (зазвичай оптичними властивостями) рідинного кристала в умовах малих керувальних полів (здебільшого електричних).

Перші спостереження рідкокристалічних, або **мезоморфних** властивостей були проведені Рейнітцером і Леманом близько 100 років тому. Натепер відомо вже кілька тисяч органічних сполук, що утворюють рідкі кристали. Неодмінною умовою виявлення мезоморфізму є істотна **геометрична анізотропія молекул**, що мають бути *довгими* і порівняно *вузькими*. Залежно від особливості геометрії молекул система може проходити через одну або більше мезофаз (проміжних фаз) до переходу в ізотропну рідину. Переходи у ці проміжні стани можуть спричиняти як чисто термічні процеси (**термотропний** мезоморфізм), так і дія розчинників (**ліотропний** мезоморфізм).

4.1. Класифікація рідких кристалів

Проміжна рідкокристалічна фаза (яку часто називають мезофазою) – це стан між звичайним кристалом і звичайною рідиною. Основні види *упорядкування* молекул називають *нематичним* (ниткоподібним), *сметичним* (площинним) і *холестеричним* (гвинтовим). «*Не́та*» грецькою мовою означає «нитка» і характеризує одновимірність упорядкування; «*сме́гма*» (також грецького походження) – означає «мило» – саме для розчинів мила характерні *плоскі шари сильно зв'язаних молекул*. Спіральні зміни орієнтації молекул спостерігаються в похідних відомої органічної речовини – *холестерину*.

Нематичні рідкі кристали вирізняє *одновимірне* упорядкування

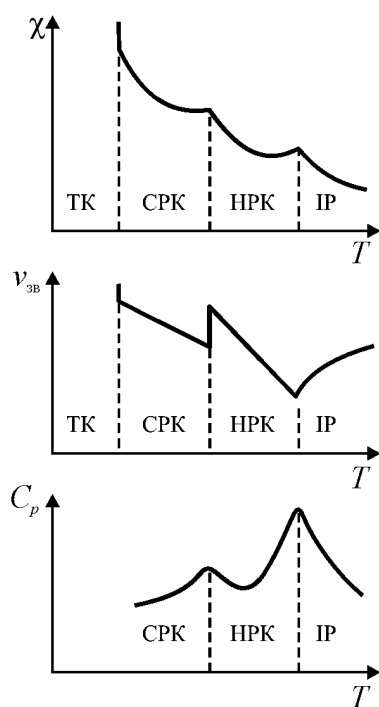


Рис. 4.1. Температурні залежності теплопровідності χ , швидкості звуку $v_{зв}$ і теплоємності рідких кристалів в умовах постійного тиску C_p від температури у послідовному процесі зміни мезофазного стану:

ТК – твердий кристал; ІР – ізотропна рідина; НРК – нематичні рідкі кристали; СРК – сметичні рідинні кристали

ізоетричних молекул, що утворюють у мікроділянках рідкого кристала упорядковані «рої», які складаються з великої кількості ($10^5 - 10^7$) однаково орієнтованих молекул (рис. 4.1). Певний порядок напрямку орієнтації молекул, що мають тенденцію встановлюватися паралельно деякій загальній осі, характеризується одиничним вектором (або «директором») $\mathbf{n}$. Це властиво всім макроскопічним анізотропним нематичним рідким кристалам, описуваним тензорами.

Напрямок $\mathbf{n}$ у просторі довільний; на практиці він визначається слабкими силами (такими, як їх орієнтує *вплив стінок судини*). Стани «директорів» (оптичних осей) $\mathbf{n}$ і $-\mathbf{n}$ не розрізняються. Наприклад, якщо окрема молекула має постійний дипольний момент, то кількість диполів, напрямлених угору,

точно дорівнює кількості диполів, напрямлених униз, тому нематична рідкокристалічна система не є піроелектриком (або сегнетоелектриком).

Анізотричними називають молекули, геометрична форма яких істотно відрізняється від звичайної квазісферичної форми; зазвичай це витягнуті еліпсоїди. У розміщенні центрів ваги таких молекул далекого порядку немає і, отже, на рентгенограмах нематичного рідинного кристала немає брегівських піків. Кореляція положень центрів ваги сусідніх молекул подібна до кореляції, характерної для звичайної рідини. Справді, нематики течуть, як рідини, хоча й мають дуже велику в'язкість.

Двоїста природа нематичної фази (що схожа на рідину, але оптично одновісна) найбільше виявляється в спектрі ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Одновісна симетрія зумовлює певне розщеплення ліній (якого не буває у звичайній ізотропній рідкій фазі).

Смектичні рідкі кристали характеризуються двовимірним молекулярним упорядкуванням – у смектику стійко існують *плоскі молекулярні прошарки* з чітко визначеною відстанню між шарами, яку можна виміряти за допомогою дифракції рентгенівських променів. В об'ємі рідкого кристала ці шари можуть деформуватися (згинатися або скручуватися), зберігаючи і в цих умовах строге упорядкування між найближчими сусідніми молекулами (рис. 4.2, б). Відомо багато видів смектиків, що являють собою різноманітні макроскопічні текстури, які розрізняються за оптичними методами. Три основні типи смектиків позначаються літерами *A*, *B* та *C*. Наприклад, багато ефірів холестерину і зниженням температури перетворюються у смектика *A*, основні характеристики якого мають такі особливості:

- товщина шарів близька до повної довжини молекул;
- усередині кожного шару центри ваги молекул не мають далекого порядку;
- кожен шар являє собою двовимірну рідину;

- система є *оптично одновісною* з оптичною віссю z , перпендикулярною до площини шарів;
- напрямки z і $-z$ еквівалентні.

Вимогу сталості між шарами накладає умова: $\text{rot } \mathbf{n} = 0$. Отже, спіральне розміщення молекул заборонене.

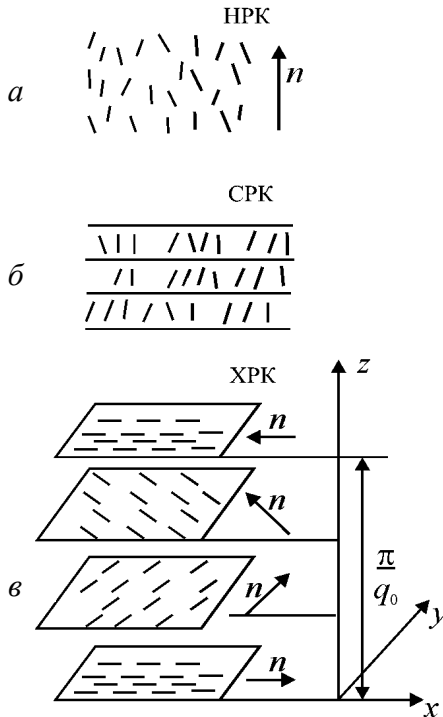


Рис. 4.2. Розміщення молекул у рідких кристалах:
 а – у нематичній фазі (НРК);
 б – у смектика А (СРК);
 в – у холестеричній фазі (ХРК)
 зображені послідовні площини з показниками орієнтацій диполів $\mathbf{n}$

У смектиках А і С кожен шар поводить ся як двовимір на рідина. Однак слід зауважити, що смектик С є *оптично двовісним*. У смектику В шари виявляють періодичність і міцність двовимірного твердого тіла, тобто подібні до кристалічної плівки. З трьох основних фаз смектиків фаза В є найбільш упорядкованою.

Холестеричні рідкі кристали за молекулярним упорядкуванням нагадують *нематики*, але в них орієнтація веретеноподібних молекул спонтанно утворює *спіральні структури* (рис. 4.2, в). Тут також немає далекого порядку в розміщенні центрів ваги молекул, які переважно орієнтовані вздовж осі, направленої по «директору» $\mathbf{n}$. Однак $\mathbf{n}$ не має постійного напрямку в просторі. Якщо

позначити вісь спіралі через z , то $\mathbf{n}$ можна описати такими компонентами:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \varphi); \\ n_y &= \sin(q_0 z + \varphi), \\ n_z &= 0. \end{aligned}$$

Як напрямок осі спіралі, так і значення кута φ довільні; тобто у холестеричному рідкому кристалі спостерігається інший тип порушення симетрії, ніж у нематичному кристалічному кристалі.

Структура періодична по z , і (оскільки $\mathbf{n}$ і $-\mathbf{n}$ еквівалентні) просторовий період L складає половину кроку спіралі:

$$L = \pi/|q_0|.$$

Типове значення L становить близько 3000 Å, тобто період набагато більший за розмір молекул. Оскільки L порівнянне з довжиною хвилі світла у видимому діапазоні, то така періодичність зумовлює брегівське розсіювання світла. Для спірального розміщення молекул виконується умова $\text{rot } \mathbf{n} = -q_0 \mathbf{n} \neq 0$.

Для різних речовин температурний інтервал існування рідкокристалічної фази може становити від 0,01 до 100 К. У цьому температурному інтервалі відбуваються **фазові переходи**, які й визначають багато особливостей рідинних кристалів.

Перший перехід (рис. 4.1) – це *плавлення* твердого кристала з появою однієї з рідкокристалічних фаз. Потім можуть відбуватися фазові переходи між різними мезоморфними фазами, і, зрештою, з підвищенням температури часткове упорядкування анізотричних молекул зникає, а рідкий кристал перетворюється в ізотропну рідину.

Типові послідовності переходів у міру підвищення температури такі:

$$\text{ТК} \rightarrow \text{СРК} \rightarrow \text{НРК} \rightarrow \text{ІР};$$

$$\text{ТК} \rightarrow \text{ХРК} \rightarrow \text{НРК} \rightarrow \text{ІР};$$

$$\text{ТК} \rightarrow \text{СРК-А} \rightarrow \text{СРК-С} \rightarrow \dots \rightarrow \text{НРК} \rightarrow \text{ІР};$$

$$\text{ТК} \rightarrow \text{СРК} \rightarrow \text{ХРК} \rightarrow \text{ІР},$$

де ТК – твердий кристал; СРК (смектичний рідкий кристал) – смектична фаза; НРК (нематичний рідкий кристал) – нематична фаза; ХРК (холестеричний рідкий кристал) – холестерична фаза; ІР – ізотропна рідина.

У деяких випадках рідких кристалів смектичних і холестеричних фаз може бути багато. Усі переходи між фазами зазвичай обернені. В околі мезоморфних переходів змінюються майже всі фізичні властивості речовини, зокрема електричні й оптичні. Важливо, що

властивості рідкого кристала виявляються дуже лабільними (нестійкими). Вони дуже змінюються, коли ззовні прикладаються електричні або магнітні поля, а також під дією освітленості, температури і тиску. Це зумовлюється **порушенням балансу** між молекулярними взаємодіями в рідкому кристалі, що полегшується близькістю фазових переходів, коли структура рідкого кристала хитлива.

Рідкі кристали – це органічні сполуки, молекули яких анізотричні та мають достатню «твердість» (що забезпечує стійкість їх орієнтації) і притягуються одна до одної силами електричної природи (дипольні, квадрупольні та більш складні взаємодії).

Температурний інтервал існування рідкого кристала мезофази в чистих сполуках зазвичай невеликий; наприклад, у МББА (*p*-метоксибензиліден-*p'*-*n*-бутиланілін) від 20 до 46 °С, у ЕББА (*p*-етоксибензиліден-*p'*-*n*-бутиланілін) від 35 до 80 °С. Однак у сумішах цей інтервал розширюється; наприклад, у евтектиці МББА – ЕББА рідкокристалічна фаза існує в інтервалі, прийнятному для технічних застосувань, – від мінус16 до +55 °С.

Появу рідкокристалічного стану пояснюють кілька теорій. Найбільшого визнання набула статистична теорія. Відповідно до цієї теорії найважливішим фактором, що визначає імовірність виникнення рідкокристалічного стану, є *сили міжмолекулярної взаємодії* в деяких речовинах. Під час переходу з ізотропного стану в рідкокристалічний молекули починають орієнтуватися певним чином (наприклад, паралельно одна одній). Молекули речовини, яка має схильність до утворення рідкокристалічного стану, є анізотричними. Їх форма відрізняється від сферичної і має, наприклад, веретеноподібну форму. У таких випадках істотно збільшується внесок диполь-дипольної складової міжмолекулярної взаємодії, у результаті чого й виникає додатковий виграш в енергії, що стабілізує рідкокристалічний стан.

Значущість цього енергетичного виграшу значною мірою визначається анізотропією діелектричної поляризованості молекули,

що характеризується величиною $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, де $\alpha_{\parallel}$ і $\alpha_{\perp}$ – поляризованість у напрямках, відповідно паралельних і перпендикулярних до довгої осі молекули. На величину енергетичного виграшу ΔF істотно впливають сили, зумовлені молекулярним відштовхуванням:

$$\Delta F = -AS^2 - BTS^2 - T \Sigma(S),$$

де S – ступінь упорядкованості; AS^2 – енергія, зумовлена силами дисперсійної взаємодії (A приблизно пропорційна анізотропії молекулярної поляризованості); BS^2 – ентропійний внесок, зумовлений пакуванням молекул у рідкому кристалі; $\Sigma(S)$ – ентропійний внесок, зумовлений орієнтацією молекул.

Теорія дозволяє розрахувати температуру ізотропного переходу:

$$T_{iz} = A/(4,55k\nu^2),$$

де k – стала Больцмана; A – молекулярна константа, що включає анізотропію діелектричної поляризованості молекули; ν – молярний об'єм нематичної фази в умовах температури ізотропного переходу. Із формули випливає, що *температура ізотропного переходу підвищується зі збільшенням анізотропії* молекулярної поляризованості, але *знижується зі збільшенням молярного об'єму*.

Із-поміж великої різноманітності типів рідинних кристалів особливо значущими за своєю практичною значущістю є нематичні рідкі кристали, що відрізняються від інших типів рідких кристалів одновісною упорядкованістю, відповідно до якої молекули вибудовуються таким чином, що їх довгі осі паралельні одна одній.

Для деяких речовин молекули самі по собі не мають анізотричних (рідкокристалічних) властивостей, але їм властива здатність агрегації з іншими молекулами, що приводить до створення *частково упорядкованої структури*. Саме ця здатність, названа *мезогенністю*, є головною властивістю рідкокристалічних сполук, а вивчення зв'язку між будовою молекул і їх мезогенністю становить основу хімії.

Одним з найбільш важливих параметрів, що характеризують мезогенність сполуки, є ширина температурного інтервалу існування мезофази. Чим більше розрізняються енергії міжмолекулярної взаємодії, напрямленої уздовж довгої осі молекули і перпендикулярно до неї, тим ширший температурний інтервал існування мезофази.

Під час розгляду фазових переходів рідких кристалів зазвичай користуються теорією *фазових переходів Ландау*. Ця теорія ґрунтується на припущенні про можливість аналітичного опису стану *параметра порядку*, а також на аналітичному описі вільної енергії в околі фазового переходу. Повний опис переходу потребує експериментального визначення параметра порядку і термодинамічних характеристик рідкокристалічної речовини.

Параметр порядку не є однаковим для всіх типів мезофазного стану. Наприклад, для опису переходів з нематичної фази в ізотропну як параметр порядку використовують *анізотропну частину тензора діамагнітної сприйнятливості*. Для опису переходу з нематичної фази у смектичну фазу (А-фазу) зазвичай застосовують дві величини: *густину розподілу молекул у смектичних шарах та відносний зсув шарів*. Експериментальні методи визначення параметрів порядку досить складні та громіздкі.

Вимірювання термодинамічних параметрів рідких кристалів поблизу переходів свідчить здебільшого про те, що це переходи *першого роду* (переходи, що супроводжуються стрибком теплоємності і наявністю прихованої теплоти). Тому для експериментального визначення температури переходів може бути використаний метод диференціального термічного аналізу, завдяки якому експериментально визначається зміна теплоємності досліджуваного об'єкта зі зміною температури.

Детектування фазових переходів у рідкому кристалі потребує застосування високочутливих термодетекторів, оскільки виділювана теплота під час цих фазових переходів дуже мала – на порядок, а іноді й на два порядки менша від теплоти плавлення інших

органічних речовин. Наприклад, перехід «нематична фаза $\rightarrow$ ізотропний розплав» супроводжується тепловим ефектом не більш як 4 Дж/м^3 , а перехід між «смектичними А- і С-фазами» – $0,4 \text{ Дж/м}^3$. Варто враховувати, що для дослідження можуть бути взяті лише дуже невеликі кількості рідкокристалічних речовин.

Вимога високої чутливості детектування і строгої лінійності зміни температури вимірювального блока має виконуватися ще й тому, що для великої групи рідкокристалічних речовин характерна наявність *декількох переходів у вузькому інтервалі температур*. Слід зазначити, що температури фазових переходів є найбільш чутливими параметрами до наявності домішок у рідкокристалічній речовині.

Фазові перетворення першого роду припускають можливість термічного гістерезису внаслідок наступності властивостей фаз. Висока в'язкість рідких кристалів і їх мала теплопровідність (навіть за умови мінімальної швидкості охолодження з інтенсивним перемішуванням) створюють передумови для значного переохолодження. Крім того, часто під час охолодження рідкокристалічних сумішей відбувається не кристалізація, а склування зразків, тобто утворення нерівноваженого, але термодинамічно досить стійкого стану.

4.2. Електричні характеристики рідких кристалів

Рідкі кристали є діелектриками, що характеризуються властивим твердим кристалам *тензорним характером* питомої електропровідності σ і діелектричної проникності ϵ . Зазвичай використовують такі параметри: $\epsilon_{||}$, $\sigma_{||}$, $\text{tg}\delta_{||}$ – відповідно діелектричну проникність, провідність і тангенс кута діелектричних утрат у напрямку *поздовжньої осі молекули* рідкокристалічної речовини і $\epsilon_{\perp}$, $\sigma_{\perp}$, $\text{tg}\delta_{\perp}$ – такими самими параметрами, але в напрямку *поперечної осі молекули*. Крім того, використовують поняття

анізотропії діелектричної проникності ($\Delta\epsilon$) і анізотропії електропровідності ($\Delta\sigma$), які визначають в такий спосіб:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}; \quad \Delta\sigma = \sigma_{||} / \sigma_{\perp}.$$

Для загального випадку напрямку електричного поля $\mathbf{E}$ співвідношення між електричною індукцією $\mathbf{D}$ і полем має вигляд

$$\mathbf{D} = \epsilon_{\perp} \mathbf{E} + (\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n}.$$

Різниця $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ може бути як додатною, так і від'ємною – залежно від особливостей хімічної структури молекул, що складають нематик:

1. Якщо кожна молекула має постійний дипольний момент, паралельний (або майже паралельний) її поздовжній осі, то електричне поле $\mathbf{E}$ може орієнтувати диполь уздовж осі нематику (якщо поле напрямлене вздовж $\pm \mathbf{n}$, диполів буде більше вздовж $+\mathbf{n}$, ніж уздовж $-\mathbf{n}$). Однак поле $\mathbf{E}$, перпендикулярне до $\mathbf{n}$, діє дуже слабо (у цьому разі $\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp}$).

2. Якщо постійний дипольний момент молекули приблизно перпендикулярний до довгої осі молекули, то ситуація буде зворотною і $\epsilon_{||} < \epsilon_{\perp}$.

Діелектрична анізотропія дозволяє орієнтувати нематик електричним полем. Електричний внесок у термодинамічний потенціал (у розрахунку на 1 см^3) становить

$$-\epsilon_0 \int \mathbf{D} d\mathbf{E} = -(\epsilon_{\perp} \epsilon_0 / 2) E^2 - (\Delta\epsilon \epsilon_0 / 2) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2.$$

Наведена формула виражає потенціал, який необхідно мінімізувати в умовах фіксованої напруги на зовнішніх провідниках. Перший доданок не залежить від орієнтації молекул. Другий доданок приводить до паралельного розміщення молекул ($\mathbf{n}$ колінеарна $\mathbf{E}$), якщо $\Delta\epsilon > 0$, але $\mathbf{n}$ перпендикулярне до напрямку поля розміщення, якщо $\Delta\epsilon < 0$.

Значення питомої електропровідності використовують для вираження чистоти рідкокристалічних речовин. Наявність або відсутність струмопровідної домішки в рідких кристалах має принципове значення для визначення можливостей їх практичного

використання. Значення провідності σ не є таким об'єктивним критерієм, як температура фазового переходу, і дозволяє оцінити тільки вміст електрохімічно активних домішок, що передусім є значущими для застосування рідинних кристалів у електрооптиці. За значенням σ можна лише якісно оцінити концентрацію домішки: чи «багато» або «мало» її в конкретному випадку. Для вимірювання компонентів тензорів ϵ , σ і $\text{tg}\delta$ потрібні вимірювальні прилади спеціальних конструкцій, оскільки молекули рідкокристалічної речовини мають бути орієнтовані в заданому напрямку.

Із частотних залежностей компонентів ϵ , σ і $\text{tg}\delta$ (методом діелектричної спектроскопії) можна отримувати дані про структуру молекул досліджуваного матеріалу і міжмолекулярної взаємодії. Температурні залежності електричних характеристик рідкого кристала дають змогу отримувати таку саму інформацію, що і кріометричні вимірювання, однак цей метод аналізу фазових переходів у рідкому кристалі дотепер майже не використовувався.

Значення питомої електропровідності використовують для опису *чистоти* рідкокристалічних речовин. Характер і прояв електрооптичних ефектів значною мірою визначаються чистотою використовуваного рідкокристалічного матеріалу. Хоча механізм впливу домішок на електрооптичні характеристики рідких кристалів дотепер вивчені недостатньо, щоб використовувати σ для кількісного аналізу, відносна простота вимірювань цієї величини (порівняно, наприклад, із кріометрією) робить їх корисними.

4.3. Електрооптичні ефекти в рідких кристалах

Унікальне суміщення властивостей рідини і твердого тіла зумовлює незвичайність електрооптики рідких кристалів. Фізична сутність електрооптичних ефектів у рідких кристалах полягає в тому, що будь-який процес змінювання їх оптичних властивостей

за допомогою зовнішнього електричного поля має три головні особливості.

По-перше, внаслідок анізотропії діелектричної проникності та провідності рідкий кристал (аналогічно твердому кристалу) має обертальний момент, що прагне зменшити енергію анізотропного тіла в електричному полі. По-друге, внаслідок відносно невеликої в'язкості рідини обертальний момент приводить до переорієнтації рідкого кристала за відносно короткий час (цього не відбувається з твердими кристалами через величезні сили тертя). По-третє, внаслідок великої анізотропії оптичних властивостей будь-яка зміна структури зразка легко фіксується оптично (в повній аналогії з властивостями твердих тіл).

Тонкі рідкокристалічні шари здатні змінювати свої оптичні властивості під впливом низької напруги (від декількох до десятків вольтів) за умов надзвичайно малого споживання потужності (10^{-4} – 10^{-5} Вт/см²).

Дослідження електрооптичних властивостей рідких кристалів і їх використання в різних пристроях як електрооптичного матеріалу здебільшого проводять у комірці типу «сендвич», конструкцію якої показано на рис. 4.3. Рідкий кристал міститься між двома стеклами, на внутрішніх боках яких нанесено прозорі електроди з двооксиду олова або індію. Товщину шару рідкокристалічної речовини визначають за товщиною діелектричної прокладки.

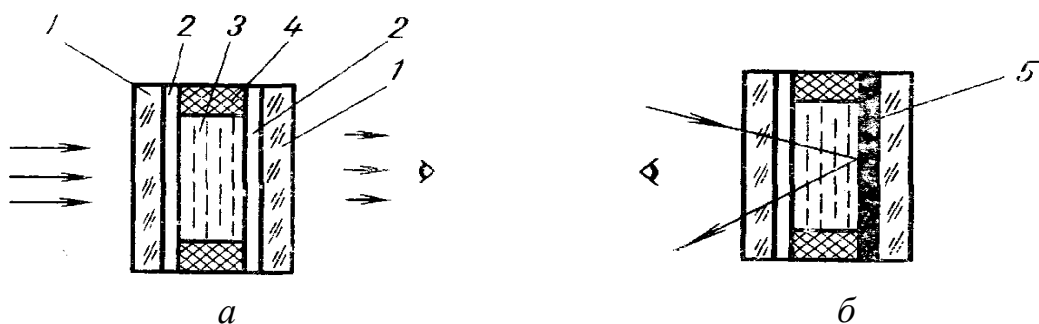


Рис. 4.3. Оптична рідкокристалічна комірка:

a – функціонування на просвіт; *б* – функціонування на відбиття;

1 – скляні підкладки; 2 – прозорий електрод; 3 – шар рідкого кристала;

4 – діелектрична ізоляція; 5 – металеве дзеркало

Вихідну орієнтацію молекул рідкого кристала, потрібну для спостереження того або іншого ефекту, задають різними способами. Для нематичних рідких кристалів основними є такі три орієнтації (рис. 4.4):

1) планарна (гомогенна) орієнтація, за якої довгі осі молекул рідкого кристала поблизу стекол і у всьому шарі паралельні стеклам і напрямлені в один бік;

2) гомеотропна орієнтація, коли довгі осі молекул перпендикулярні до площини стекол поблизу їх поверхні й у шарі рідкого кристала;

3) закручена структура («твіст»-структура), коли довгі осі молекул рідкого кристала на кожному електроді паралельні одна одній і площині електрода, але взаємні напрямки довгих осей молекул на різних електродах різні, найчастіше перпендикулярні одна до одної; у глибині шару рідкого кристала в цих умовах спостерігається плавний перехід від орієнтації, заданої на одному електроді, до орієнтації, заданої на іншому електроді.

Холестеричні рідкі кристали або суміші нематичних і холестеричних рідинних кристалів залежно від способу оброблення поверхонь і умов виникнення мезофази можуть утворювати або **планарну** текстуру, що є прозорою і має оптичну активність, або **конфокальну** текстуру, досить тусклу, непрозору структуру.

Смектичні рідкі кристали можуть утворювати або дуже прозору гомеотропну текстуру, або конфокальну текстуру, що розсіює світло. Наявність чіткої фіксованої вихідної орієнтації рідкого кристала або заданої текстури є необхідною умовою для прояву електрооптичних ефектів.

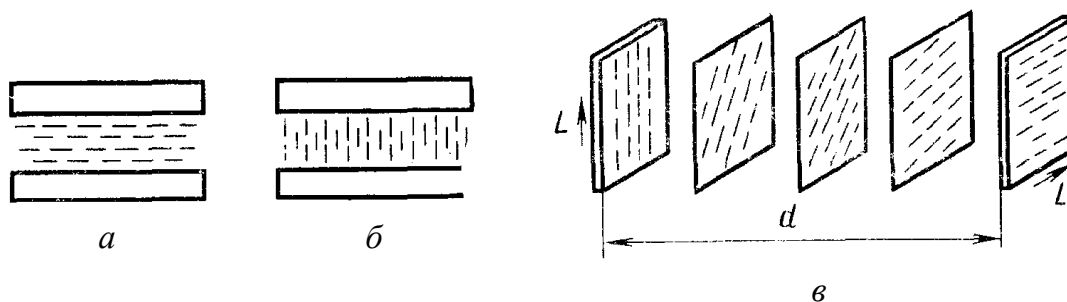


Рис. 4.4. Основні види орієнтації молекул рідкого кристала в електрооптичній комірці: *a* – планарна; *b* – гомеотропна; *c* – закручена («твіст»)

У звичайній рідині, що не має оптичної осі без поля, молекули, як і під його впливом, теж можуть орієнтуватися паралельно. Однак для цього потрібно прикласти дуже сильне електричне поле, що породжує у рідині оптичну вісь. Чим сильніше поле, тим більш чіткою стає орієнтація осі. Так відбувається під час нагрівання нематіку і «розплавлення» його в звичайний рідкий стан. Але й у цьому разі нематик залишає свій слід. Річ у тім, що звичайна рідина, яка була нематиком, зберігає про нього пам'ять, тобто про те, що вона складається з кластерів-зерен, які тепер орієнтовані хаотично. Розмір цих кластерів або кількість молекул у них дуже залежать від нагрівання. З підвищенням температури кластери-зерна дрібнішають. Але, якщо рідина нагріта трохи вище від температури плавлення нематіку, то розміри зерен ще великі – близько 100 нм, і орієнтувати молекули полем набагато легше поблизу температури плавлення, ніж далі від неї.

4.4. Орієнтаційні електрооптичні ефекти у нематичних рідинних кристалах

Під час орієнтаційних електрооптичних ефектів впливу електричного поля протидіє момент пружних сил, що прагнуть повернути структуру нематичного рідкого кристала до рівноважного стану, заданого граничними умовами (зазвичай стінками електрооптичного осередку). Деформація шару нематичного рідкого кристала призводить до зміни оптичних властивостей для поляризованого світла через велике двопроменезаломлення ($\Delta n = n_e - n_o \approx 0,15 - 0,4$). Основними є три види орієнтаційних електрооптичних ефектів у нематичних рідких кристалах *S*-, *B*- і «твіст»-ефекти, фізичний зміст яких демонструє рис. 4.5.

Для *S-ефекту* вихідною є планарна орієнтація. В умовах накладення електричного поля нематичний рідкий кристал з додатною

діелектричною анізотропією ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$) переорієнтовується, прагнучи до стану з найменшою енергією (напрямок, уздовж якого значення ϵ максимальне, має збігатися з напрямком електричного поля). Двопроменезаломлення в цьому разі змінюється від максимального значення до нуля.

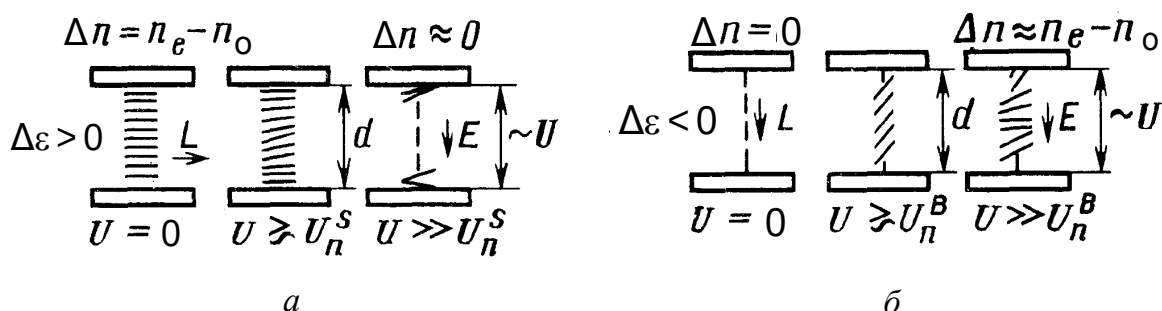


Рис. 4.5. Орієнтаційні електрооптичні ефекти в нематичних рідких кристалах: а – S-ефект; б – B-ефект

У разі **B-ефекту** під дією електричного поля також відбувається переорієнтація молекул рідкого кристала. У цих умовах вихідна орієнтація гомеотропна, тому нематичний рідкий кристал має від'ємну діелектричну анізотропію ($\Delta\epsilon < 0$).

У разі «**твіст**»-ефекту вихідною є «твіст»-структура, що має оптичну активність, що зумовлює обертання площини поляризації лінійно поляризованого світла на 90° . Під дією електричного поля структура нематичного рідкого кристала із $\Delta\epsilon > 0$ стає гомеотропною, і оптична активність нівелюється. Для виявлення орієнтаційних електрооптичних ефектів не потрібне проходження струму через шар рідкого кристала, тобто це чисто *польові ефекти*.

Здавалося б, як завгодно слабе поле може повертати оптичну вісь нематиду. Так і було б, якщо рідинне середовище простиралось би необмежено в усіх напрямках. Насправді ж шар нематиду має кінцеву товщину і жорстку орієнтацію молекул на скляній поверхні комірки. Таким чином, керувальне поле починає «протистояти» зі стабілізуювальною дією пружних сил. Фактично відхилення оптичної осі у шарі нематиду починається лише тоді, коли

момент електричних сил дорівнює або стає більшим за момент пружних сил, що стабілізують структуру. Тому для нематіку існує чітко визначений поріг поля (або різниці потенціалів на електродах), вище від якого оптичною віссю вже неможливо керувати.

Зі збільшенням поля оптичні осі у нематіку повертаються дедалі більше і досягають 90° майже у всіх нематичних рідких кристалах, за винятком тонкого приповерхневого шару, де молекули прилипли до скла комірки. Таке поведіння нематіку називають *ефектом Фредерікса*.

Теорію деформації нематичного рідкого кристала електричним полем натеper ґрунтовно розроблено і як наслідок гранична напруга

$$U_n = \pi(4\pi K_{ii}/\Delta\epsilon)^{1/2},$$

де $K_{ii} = K_{11}$ (*S*-ефект) і K_{33} (*B*-ефект); K_{11} і K_{33} – константи пружності рідинного кристала.

Для *S*- і *B*-ефектів фазова затримка Φ (різниця ходу між звичайним і незвичайним променями) становить:

$$\Phi(E) = 2\pi d\Delta n(E)/\lambda,$$

де d – товщина шару нематичного рідкого кристала; λ – довжина хвилі падаючого світла; $\Delta n(E)$ – значення двопроменезаломлення, що залежить від прикладеного електричного поля.

Для монохроматичного лінійно поляризованого світла інтенсивність світла I , що пройшло крізь осередок і аналізатор (поляроїд), визначають за формулою (*S*-ефект):

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2(\Phi/2),$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла; β – кут між вектором поляризації падаючого світла $\mathbf{P}$ і «директором» $\mathbf{L}$ (одиничним вектором, що збігається з напрямком переважної орієнтації довгих осей молекул рідинного кристала), коли $V = 0$ для *S*-ефекту, і напругою повної переорієнтації для *B*-ефекту).

Таким чином, для *S*- і *B*-ефектів інтенсивність світла на виході системи «поляризатор–рідкий кристал–комірка–аналізатор» зі зміною напруги осцилюватиметься, і розмах осциляцій буде

максимальним за умови $P \parallel A$ (або $P \perp A$) і $\beta = 45^\circ$ (A – вектор поляризації світла, що пропускається аналізатором).

Час вмикання $\tau_{\text{вкл}}$ і вимикання $\tau_{\text{вим}}$ орієнтаційних електрооптичних ефектів підкоряються співвідношенням:

$$\tau_{\text{вм}} \sim 4\pi\gamma_1 d^2 / [\Delta\epsilon V^2 - 4\pi^3 K_{ii}]; \quad \tau_{\text{вим}} \sim \gamma_1 d^2 / \pi^2 K_{ii},$$

де γ_1 – коефіцієнт в'язкості.

S- і B-ефекти. У разі S-ефекту (S- від англ. *splay* – поперечний вигин) оптична індикатриса анізотропного рідкого кристала змінює свою орієнтацію внаслідок змушеної електричним полем переорієнтації подовжених молекул, що змінює умови проходження світла крізь осередок з нематичним рідким кристалом. Електричне поле керує значенням двопроменезаломлення світла аж до повного його зникнення.

B-ефект (від англ. *bend* – позовжній вигин) полягає в тому, що в електричному полі в спеціально приготованому осередку зі складною структурою електродів виникає двопроменезаломлення світла, що можна використовувати для модуляції й інших перетворень оптичних сигналів.

Якість вихідної орієнтації рідкого кристала істотно впливає на граничні й контрастні характеристики S- і B-ефектів. У разі недосконалої вихідної орієнтації залежність $\Phi(U)$ стає псевдопороговою, тобто початок деформації нематичного рідкого кристала уже не має граничного характеру і починається за напруги, меншої за порогову напругу $U_{\text{п}}$, а розмах осциляцій зменшується.

В умовах освітлення системи «поляризатор–рідкий кристал–комірка–аналізатор» білим світлом для S- і B-ефектів на виході буде спостерігатися чергування кольорів світла (а не осциляції інтенсивності) через різницю фазових затримань для різних довжин хвиль.

Зазвичай час повного вмикання і вимикання орієнтаційних електрооптичних ефектів становить від десятків мілісекунд до декількох секунд. Така швидкодія для деяких застосувань рідких кристалів є недостатньою, і тому вишукуються шляхи її по-

ліпшення. Так, модулювати світло (*S*-ефект) можна зміною фазового затримання точно на величину π , тобто використанням лише ділянки вольт-контрастної залежності, де інтенсивність світла змінюється від мінімального значення до максимального або навпаки.

Зменшити час увімкнення сигналу *S*-ефекту (зміна фази за π) до сотень і десятків мікросекунд можна, використовуючи висковольтні імпульси напруги (100 – 300 В) зі спеціально підбраною амплітудою і тривалістю. Застосування нематичних рідких кристалів зі зміною знака діелектричної анізотропії на низьких частотах (5 – 10 кГц) дозволяє за тим же принципом і вимикати ефект, використовуючи для цього високочастотну напругу. В таких умовах можна досягти 100% модуляції світла з частотою 1 кГц за кімнатної температури.

«Твіст»-ефект виявляється в рідкокристалічних комірках з оптично активною спіральною структурою («твіст»-структурою, від англ. *twist* – закручування). Керувальне електричне поле переорієнтовує молекули рідинного кристала і перетворює *T*-структуру в однорідну, тобто оптичну активність рідкого кристала можна змінювати керуванням.

Під час спостереження «твіст»-ефекту електрооптичної комірки осередок, який містить нематичні рідкі кристали із «твіст»-структурою, поміщають між схрещеними поляроїдами так, щоб напрямок довгих осей молекул («директора» *L*) на одному з електродів збігався з вектором поляризації падаючого на осередок світла. В умовах схрещених поляроїдів у вихідному стані система «поляризатор–рідинний кристал–комірка–аналізатор» буде пропускати максимум світла (втрати світла тільки у поляроїдах), а в умовах паралельних поляроїдів не буде пропускати світла. Коли подається напруга, то оптичне пропускання системи змінюється на зворотне.

Типову вольт-контрастну криву «твіст»-ефекту показано на рис. 4.6. Контрастне відношення становить для монохроматичного

світла понад 100:1, а для білого світла – близько 10:1 і залежить від якості поляроїдів та досконалості вихідної «твіст»-орієнтації нематичного рідкого кристала в осередку. Вольт-контрастна крива «твіст»- ефекту характеризується граничною напругою ($U_{\text{п}}$), за якої починається круте підвищення (або спад) вольт-контрастної характеристики, а також напругою насичення («робочою» напругою $U_{\text{роб}}$), за якої вольт-контрастна крива виходить на плато. Робоча напруга зазвичай в 2 – 3 рази вища за $U_{\text{п}}$. Слід зазначити, що $U_{\text{п}}$ не є дійсним порогом «твіст»-ефекту. Збільшення діелектричної анізотропії нематичного рідкого кристала призводить до зменшення як $U_{\text{п}}$, так і $U_{\text{роб}}$.

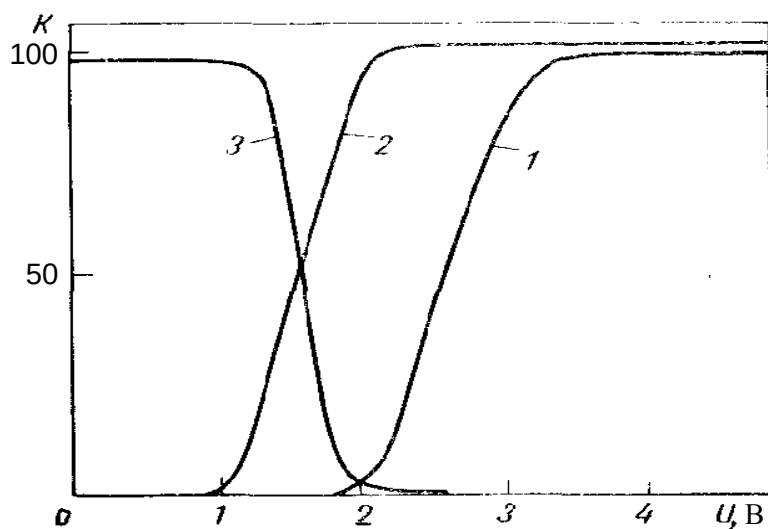


Рис. 4.6. «Твіст»-ефект: залежність пропускання комірки від напруги для суміші *n*-ціанфенілових ефірів *n*-алкілбензойних кислот і азоксісполук; 1 – $\Delta\epsilon = +3,5$; 2, 3 – $\Delta\epsilon = +20$; 1, 2 – поляроїди паралельні; 3 – поляроїди схрещені

Оскільки для вимикання сигналу «твіст»-ефекту не потрібно повного повернення нематичного рідкого кристала до вихідної структури, то $\tau_{\text{вим}}$ у цьому разі в кілька разів зменшується порівняно з іншими ефектами. Час увімкнення «твіст»-ефекту можна істотно зменшити двома способами.

По-перше, можна подавати імпульс напруги ($U = U_{\text{роб}}$) з випередженням на час затримання (τ_3), що дасть вигравш у часі приблизно в 2 – 3 рази $\tau_3 \approx (2 - 3)\tau_0$, де τ_0 – час зміни оптичного сигналу,

$\tau_{\text{BM}} = \tau_3 + \tau_0$. По-друге, можна постійно подавати на нематичний рідкий кристал напругу $U \approx U_{\text{п}}$ і в потрібний момент часу перемикати її на $U_{\text{роб}}$. Однак під час роботи в режимі $U_{\text{п}} \rightarrow U_{\text{роб}}$ помітно збільшується час вимикання «твіст»-ефекту. Використовуючи нематичний рідкий кристал зі зміною знака $\Delta\epsilon$, можна і вмикати, і вимикати «твіст»-ефект електричним полем (частотою – відповідно низькою і високою). Збільшуючи напругу і величину $|\Delta\epsilon|$ на низьких і високих частотах, можна істотно зменшити τ_{BM} і $\tau_{\text{вим}}$. У режимі безперервного двочастотного збудження на «твіст»-ефекті за кімнатної температури досягається стовідсоткова модуляція світла з частотою до 2 кГц.

Ефект «гість–хазяїн» (G–H-ефект (*guest-host*) = «гість–хазяїн») спостерігається тоді, коли серед основних молекул нематику розчинені молекули барвника. Це важливий різновид S-ефекту, що виникає в сумішах нематичних рідких кристалів із барвниками, які характеризуються дихроїзмом поглинання світла (різним поглинанням у різних напрямках). Орієнтація основних анізотричних молекул електричним полем призводить до змушеної орієнтації молекул барвника, унаслідок чого в керувальному полі змінюється спектр поглинання і колір рідкокристалічного елемента.

Наприклад, ефект «гість–хазяїн» спостерігається у разі впливу електричного поля на нематичний рідкий кристал («хазяїн»), що містить як домішку до 1 – 2% анізотропно поглинального («плеохроїчного») барвника («гість»). Якщо молекула барвника має витягнуту форму, то вона орієнтується своєю довгою віссю у напрямку довгих осей молекул нематичного рідкого кристала.

Розчин барвника в нематичному рідком+-у кристалі характеризується дихроїзмом оптичного поглинання, що залежно від розміщення осцилятора дипольного переходу відносно довгої осі молекули може бути як таким, що $D_{\parallel} > D_{\perp}$, так і таким: $D_{\parallel} < D_{\perp}$, де $D_{\parallel}$ і $D_{\perp}$ – оптична густина розчину для вектора поляризації світла $\mathbf{P}$, паралельного і перпендикулярного до «директора» $\mathbf{L}$ нематичного

рідкого кристала. Для переорієнтації молекул барвника найчастіше використовують S-ефект.

У вихідному стані у разі освітлення поляризованим світлом з вектором поляризації, що є паралельним довгим осям молекул барвника, осередок з рідким кристалом виглядає кольоровим. Якщо ввімкнути напругу, рідкий кристал переорієнтується і колір осередку зникає. У неполяризованому світлі ефект зміни кольору виражається набагато слабкіше. Можна також змінювати один колір на інший барвником з двома взаємно перпендикулярними осциляторами дипольних переходів.

Електрогідродинамічна нестійкість у рідких кристалах. Цей ефект зумовлюється появою в рідкому кристалі непрозорих ділянок (доменів), що утворюють регулярну періодичну структуру, параметри якої залежать від напруженості електричного поля. У ділянці непрозорості виникає вихровий рух анізотричних молекул, оскільки сильне електричне поле призводить до нестійкості рідкокристалічної фази, змінюючи локальну провідність і поляризованість речовини.

Принципову роль у виникненні електрогідродинамічної нестійкості в рідких кристалах відіграють струм, що проходить крізь шар рідкого кристала, і неоднорідний об'ємний заряд. Під дією електричного поля у шарі рідкого кристала розвиваються гідродинамічні потоки. Розрізняють механізм виникнення електрогідродинамічної нестійкості, зумовлений анізотропними властивостями рідкого кристала («провідний» режим), і механізми, характерні для будь-якої рідини як для постійного, так і для змінного електричного поля («діелектричний» режим), візуалізація яких виявляється можливою завдяки оптичній анізотропії рідких кристалів.

Оптична картина електрогідродинамічної нестійкості має деякі загальні ознаки. Існує гранична напруга («провідний» режим) або граничне поле («діелектричний» режим). За напруги, вищої ніж $U_{\text{п}}$

(або E_n), рух рідини спричиняє стаціонарні періодичні порушення структури рідкого кристала, що спостерігаються у вигляді доменів (світлих і темних смуг, що чергуються, ґратки і т.ін.). В умовах подальшого збільшення напруги ламінарні потоки рідини змінюються турбулентними, розміри структурних порушень зменшуються, доменна картина змінюється картиною «кипіння» рідини, що в разі «провідного» режиму зумовлює ефект динамічного розсіювання світла.

Вигляд доменів істотно залежить від багатьох умов: вихідної орієнтації і товщини шару нематичного рідкого кристала у комірці, питомої електропровідності σ , анізотропії електропровідності $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$, діелектричної анізотропії $\Delta\epsilon$, частоти f і прикладеної напруги U . Граничні характеристики і вигляд доменних картин залежно від параметрів і вихідної орієнтації нематичного рідкого кристала для провідного і діелектричного режимів ґрунтовно теоретично й експериментально досліджені.

Динамічне розсіювання світла. Цей ефект виникає в рідкому кристалі в умовах подальшого підвищення напруженості електричного поля, коли домени зникають, і весь рідкий кристал охоплює турбулентний рух молекул, через що світло цілком розсіюється і в ділянці прикладеного поля кристала стає непрозорим (як матове скло).

З усіх проявів електрогідродинамічної нестійкості в нематичних рідких кристалах ефект динамічного розсіювання світла набув широкого практичного використання. Оптично він виявляється у тому, що рідкокристалічна комірка, будучи у вихідному стані зовсім прозорою, за напруги, вищої від граничної напруги, стає тьмяною. Інтенсивне розсіювання світла відбувається на межах ділянок з різними показниками заломлення, що виникають під час турбулентного руху в рідкому кристалі. Якщо пропустити через такий осередок вузький рівнобіжний пучок світла (промінь лазера), то інтенсивність світла, що проходить крізь осередок (прямий пучок), максимальна у вихідному стані (I_0), буде зменшуватися з підвищен-

ням напруги ($I_E < I_0$). Інтенсивність світла, розсіяного електрооптичною коміркою у неосьовому напрямку буде навпаки збільшуватися. Ступінь світлорозсіювання характеризується значенням контрастного відношення K , що дорівнює відношенню сигналу в умовах увімкненої напруги до сигналу, коли напруги немає. Для прямого пучка $K_1 \leq 1$, а для розсіяного в неосьовому напрямку світла $K_2 \geq 1$.

4.5. Електрооптичні ефекти у нематико-холестеричних сумішах

Електрооптика холестеричних рідких кристалів багато в чому аналогічна електрооптиці цих кристалів, але внаслідок спіральної структури характеризується специфічними особливостями. З усього різноманіття електрооптичних ефектів, що виникають у холестеричних рідких кристалах, варто розглянути лише два: фазовий перехід із холестеричної фази у нематичну під дією електричного поля (холестеричний рідкий кристал $\rightarrow$ нематичний рідкий кристал) та ефект динамічного розсіювання з «пам'яттю», що вже набув широкого практичного застосування. Спостерігаються вони зазвичай у сумішах холестеричних та нематичних рідинних кристалів, що мають структуру холестеричного рідкого кристала, але за значеннями багатьох параметрів більш зручні для дослідження і застосування.

Перехід холестеричний рідкий кристал $\rightarrow$ нематичний рідинний кристал. Комірка із холестеричного рідкого кристала, що має конфокальну текстуру, сильно розсіює світло. Якщо діелектрична анізотропія холестеричного рідкого кристала від'ємна ($\Delta\epsilon < 0$), то з увімкненням електричного поля відбувається повне розкручування холестеричних спіралей, що означає перехід з холестеричної фази у нематичну. Структура електричного поля, що утворилася під дією нематичного рідкого кристала, гомеотропна, і комірка стає зовсім прозорою. У разі вимикання електричного

поля знову утворюється холестеричний рідкий кристал з конфокальною текстурою, і комірка повертається у вихідний стан, у якому розсіюється світло. Граничне поле повного розкручування холестеричної спіралі визначають за виразом

$$E = (\pi^2/\rho_0)(4\pi K_{22}/\Delta\epsilon)^{1/2},$$

де ρ_0 – крок спіралі в разі вимкненого поля.

Ефект переходу холестеричний рідкий кристал $\rightarrow$ нематичний рідкий кристал – орієнтаційний (польовий). Особливістю ефекту переходу холестеричний рідкий кристал $\rightarrow$ нематичний рідкий кристал є дуже крута вольт-контрастна залежність. Час увімкнення і вимкнення ефекту можна оцінити з формул:

$$\tau_{\text{вкл}} \sim 4\pi\rho_0^2/[\Delta\epsilon E^2\rho_0^2 - 4\pi K_{22}]; \quad \tau_{\text{вим}} \sim \gamma\rho_0^2/\pi^2 K_{22}.$$

Оскільки для електрооптичних ефектів у холестеричних рідких кристалах роль товщини осередку відіграє крок спіралі ρ_0 , то час $\tau_{\text{вкл}}$ і час $\tau_{\text{вим}}$ для них істотно менші, ніж для нематичних рідких кристалів, і складають десятки і сотні мікросекунд.

Ефект динамічного розсіювання з «пам'яттю». У цьому разі використовують холестеричний рідкий кристал з від'ємною діелектричною анізотропією ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} < 0$) і вихідною планарною текстурою. Якщо до комірки, яка у вихідному стані прозора, прикласти електричне поле з частотою $f < f_{\text{кр}}$, то в шарі рідкого кристала виникає електродинамічна нестійкість («провідний» режим), оптичний прояв якого цілком аналогічний ефекту динамічного розсіювання світла в нематичному рідкому кристалі. Зняття поля не призводить, однак, до зникнення світлорозсіювання, оскільки за цих умов утворюється конфокальна текстура, що сильно розсіює світло. Конфокальна текстура хистка, і згодом переходить у планарну. Час існування конфокальної текстури, тобто час «пам'яті», експоненційно залежить від відношення товщини осередку до кроку спіралі

$$\tau_{\text{вим}} \sim A \exp(-Bd/\rho_0),$$

де A і B – константи, і може складати від декількох хвилин до декількох місяців. Конфокальна текстура може переходити в пла-

нарну, тобто зі стану, що розсіює світло, у прозорий стан, швидко, якщо прикласти до комірки високочастотне електричне поле ($f > f_{\text{кр}}$).

4.6. Анізотропія електропровідності

Протікання струму крізь шар рідкого кристала зумовлює електрохімічні процеси на електродах і в об'ємі комірки, що призводить до деградації рідкого кристала й обмежує ресурс функціонування всього пристрою. В ідеалі рідкий кристал має бути чистим діелектриком, принаймні для використання орієнтаційних електрооптичних ефектів. Тому надзвичайно важливо очищувати рідкі кристали як від іонних, так і від інших домішок, що сприяють хімічному розкладанню основної речовини або утворенню іонів інших домішок.

Для електрооптичних ефектів, зумовлених електрогідродинамічною нестійкістю в рідкому кристалі, існує оптимальне значення електропровідності. Так, для ефекту динамічного розсіювання світла питома електропровідність має становити $10^{-9} - 10^{-10}$ См/см; в умовах менших σ ефекту динамічного розсіювання світла не виникає, а в разі великих σ значно знижується ресурс роботи рідкокристалічного пристрою. Для отримання оптимального значення питомої електропровідності максимально чистий рідкий кристал (σ – мінімальна) треба легувати його спеціально підібраними іонними домішками.

Анізотропія електропровідності характеризується відношенням $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$. Для нематичного рідкого кристала воно зазвичай становить $2 > (\sigma_{||}/\sigma_{\perp}) > 1$. Від величини анізотропії електропровідності істотно залежить поріг виникнення електрогідродинамічної нестійкості (провідний режим): зі зменшенням $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ гранична напруга доменів швидко збільшується. За допомогою легування нематичних рідких кристалів різними домішками (до 0,1%) можна ефективно змінювати відношення $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$: акцепторні й донорні домішки приводять до значення $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ від 1,05 до 1,4, а іонні – від

1,5 до 1,9. Використовуючи магнітне поле для орієнтації рідкого кристала у комірці, можна окремо вимірювати значення $\sigma_{||}$ і $\sigma_{\perp}$.

Струм у рідкокристалічній речовині може переноситися домішковими іонами – іонами солей, що спеціально вводять у рідкокристалічне середовище для додавання йому необхідного рівня електропровідності, а також іон-радикалами і сольватованими електронами, що генеруються на електродах. Дослідження природи носіїв струму в рідкокристалічній речовині необхідне для розуміння механізму роботи індикаторного рідкокристалічного пристрою. Збільшення терміну експлуатації рідкокристалічних індикаторів суттєво залежить від можливості реалізації уніполярної провідності, забезпечуваної сольватованими електронами.

4.7. Діелектричні властивості

Значення і знак діелектричної анізотропії ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$) відіграють велику роль в орієнтаційних електрооптичних ефектах. Так, для *B*-ефекту необхідні рідкокристалічні матеріали з $\Delta\epsilon < 0$, у той час, як для *S*- і «твіст»-ефекту значення $\Delta\epsilon$ має бути більшим від нуля. Гранична напруга залежить від величини діелектричної анізотропії: збільшення $|\Delta\epsilon|$ призводить до зниження не тільки $U_{п}$, але й робочої напруги. Великі значення $|\Delta\epsilon|$ зменшують час вмикання (і вимикання в умовах двочастотного збудження) орієнтаційних електрооптичних ефектів.

Для вимірювання $\epsilon_{||}$ і $\epsilon_{\perp}$ використовують мостовий метод, причому для орієнтації рідкого кристала у вимірювальній комірці застосовують магнітне поле. Відомі рідкі кристали з різними значеннями $\Delta\epsilon$ від -6 (у *n*-аміл-*n'*-етоксі- α -ціанстільбені) до $+41$ (у чотириціанфеніловому ефірі 4-(4'-гептілбензоілокси)-2-хлорбензойної кислоти).

Змішуючи рідкі кристали, можна синтезувати рідкокристалічний матеріал з наперед заданим значенням $\Delta\epsilon$. Тому можна викорис-

товувати властивості адитивності величини $\Delta\epsilon$ для попереднього розрахунку сполуки суміші.

Значення діелектричної анізотропії залишається постійним під час зміни частоти від нуля і аж до частоти дебаївської релаксації (f_D), що зазвичай перевищує 1 МГц. Відомі, однак, рідкі кристали (зазвичай, це суміші, наприклад, суміш WI), у яких частота f_D аномально низька (5 – 10 кГц). Якщо $f < f_D$, то $\Delta\epsilon > 0$, а якщо $f > f_D$, тоді $\Delta\epsilon < 0$. Це дозволяє використовувати такі рідиннокристалічні матеріали в режимі двочастотного збудження, що підвищує швидкодію. Спеціально підбираючи компоненти суміші, можна варіювати як f , так і $\Delta\epsilon$ для низьких ($f < f_D$) і високих ($f > f_D$) частот.

Ефект динамічного розсіювання світла спостерігається в таких рідких кристалах, у яких значення $\Delta\epsilon$ зазвичай становить від 0 до $-0,5$; у такому разі поріг виникнення доменів слабо залежить від $\Delta\epsilon$. Для рідких кристалів, якщо $\Delta\epsilon > 0$ (точніше, якщо $\Delta\epsilon > 0,3 - 0,5$), динамічного розсіювання світла не відбувається, а для рідких кристалів, якщо $\Delta\epsilon$ менше за мінус 0,5, починає позначатися стабілізувальна роль діелектричного моменту (збільшується гранична напруга).

4.8. Пружні та оптичні властивості

Константи пружності рідких кристалів K_{11} , K_{22} і K_{33} входять у вираз для граничної напруги і час умикання та вимикання електрооптичних ефектів. Знаючи їх точні значення, можна розраховувати граничні й часові характеристики. Константи пружності для різних рідких кристалів, за умови однакової температури, відрізняються незначно (у 1,5 – 2 рази). Існує ряд методів визначення констант пружності; один з найбільш простих – визначення констант пружності з граничних характеристик орієнтаційних електрооптичних ефектів.

Швидкодія електрооптичних ефектів істотно залежить від анізотропної в'язкості рідких кристалів. Для нематичних рідких кристалів є п'ять незалежних коефіцієнтів в'язкості. Для орієнтаційних електрооптичних ефектів головну роль відіграє коефіцієнт в'язкості γ_1 . Відомі рідкі кристали, коефіцієнти в'язкості яких розрізняються приблизно в 2 – 5 разів. Ведуться інтенсивні пошуки рідких кристалів із мінімальною в'язкістю; розробляються способи її зниження.

Оптична анізотропія $\Delta n = n_e - n_o$, де n_e і n_o – показники заломлення для незвичайного і звичайного променів відповідно, визначає величину фазового затримання в *S*- і *B*-ефектах. Велике значення Δn сприяє більш ефективному розсіюванню світла для створення ефекту динамічного розсіювання світла. Для відомих нематичних рідких кристалів Δn становить 0,15–0,4. Зазвичай для орієнтованих шарів рідких кристалів коефіцієнти заломлення вимірюють рефрактометричним методом. Для сумішей рідких кристалів n_e і n_o визначають за правилом адитивності рефракцій. Змішуючи рідкі кристали з різними значеннями Δn , можна змінювати оптичну анізотропію.

Для ефекту «гість–хазяїн» важливим параметром є дихроїчне відношення $N = D_{||}/D_{\perp}$; чим більше N , тим більша глибина модуляції світла. Використання більш довгих молекул барвника дозволяє збільшити N .

Рідкокристалічні матеріали, необхідні для застосування того чи іншого електрооптичного ефекту, виготовляють змішуванням різних рідких кристалів і їх легуванням спеціально підібраними сумішами. Для сумішей нематичних і холестеричних рідких кристалів крок спіралі ρ_0 , від величини якого залежать, зокрема, поріг ефекту фазового переходу холестеричний рідкий кристал $\rightarrow$ нематичний рідкий кристал і час «пам'яті» в ефекті динамічного розсіювання з «пам'яттю», можна змінювати, варіюючи сполуку суміші. Для невеликих концен-

трації холестеричного рідкого кристала у сумішах добре виконується емпіричне співвідношення $\rho_0 = \text{const}$.

4.9. Основні застосування рідких кристалів

За деякими винятками, використання рідких кристалів в електронних пристроях ґрунтується на їх здатності ефективно змінювати інтенсивність, кутовий розподіл і спектральну характеристику світла, що проходить крізь них, під впливом механічних, електричних або магнітних впливів. Поширенню рідкокристалічних пристроїв не завадила відносно мала швидкодія електрооптичних ефектів порівняно з іншими, раніше відомими електрооптичними матеріалами.

Близько 80% патентної і технічної літератури про можливе застосування рідкокристалічних матеріалів присвячено пристроям відображення інформації (матеріалам, конструкції і технології виготовлення), близько 10% – елементам і вузлам оптичного оброблення інформації (дефлекторам, модуляторам, хвилеводах і т.ін.), близько 5% – візуалізації невидимих процесів (надвисоко-частотне та інфрачервоне випромінювання, дефектоскопія і т.ін.) й інші 5% – різним застосуванням термотропних рідких кристалів.

Особливо варто вирізнити можливості застосування полімерних рідинних кристалів, що мають одночасно властивості і полімеру, і нематіку (холестерику, смектику). Тут досягнуто чималих успіхів. Але необхідно ще досконаліше вивчити властивості рідкокристалічних полімерів, знайти найбільш важливі галузі їх застосування. Наприклад, чи не може найтонша плівка такого полімеру стати майже сегнетоелектриком, тобто бути досить міцною і чуйно реагувати на найменші зміни електричного поля та різних деформацій. Такі плівки потрібні, наприклад, для нового покоління електрооптичних пристроїв, індикаторів ультразвукового випромінювання. Залишається нагальним удосконалення технології виробництва надміцних полімерних волокон, високоякісних коксів і графіту. Річ у тім, що внаслідок складної сполуки сумішей (для яких потрібні

хімічні реакції за високої температури) проміжний рідкокристалічний стан цих матеріалів вивчати дуже важко. Досягнення бажаних результатів залежить безпосередньо від вивчення методів керування орієнтацією молекул таких сполук.

Актуальними є питання взаємодії рідких кристалів із кристалічними, аморфними і полімерними поверхнями, оскільки від їх вирішення багато в чому залежить якість усіх сучасних приладів і пристроїв, для яких потрібна майже ідеальна орієнтація молекул. Вивчати фізику і хімію поверхонь досить складно як у технологічному, так і у наукового аспекті. Наприклад, проблему заміни скла, використовуваного як опір для рідких кристалів, зумовлено тим, що скло – тендітне і відносно важке, але може бути замінено полімерними плівками. А якщо створити потрібної якості полімери, рідкокристалічний екран був би у 3 – 5 разів тоншим і легшим від звичайного і, крім того, легко згинатися, не ламаючись і навіть не тріскаючись.

Варто також звернути увагу на те, що промені світла досить великої інтенсивності самі можуть впливати на орієнтацію молекул рідкого кристала, наприклад, нематіку. Напруженість електричного поля в лазерному промені з інтенсивністю, більшою ніж 100 Вт/см^2 , така, що саме поле променя викликає ефект Фредерікса у нематіку, тобто змінює орієнтацію оптичної осі матеріалу. Таким чином, можна створити оптичні системи, що автоматично регулюють проходження інтенсивного лазерного випромінювання. Дослідження в галузі таких систем є прерогативою нелінійної оптики рідинних кристалів.

Що ж стосується створення за допомогою рідинних кристалів плоского кольорового телеекрана, то вдосконалення таких пристроїв дотепер залишається актуальним для фізиків і хіміків, спеціалістів з електроніки, технологів – фахівців зі створення великих інтегральних схем. Сучасні дослідження у цій галузі спрямовані на оптимальний вибір фізичних ефектів і рідкокрис-

талічних станів, на вибір геометрії оптичного осередку та доцільність застосування тієї або іншої технології і т.ін. Застосування рідких кристалів наведено в табл. 4.1.

Нині розпочався «медико-біологічний» період у дослідженні рідких кристалів. Цей напрям уже достатньо визначився як дослідження ліотропних рідких кристалів, що відіграють винятково важливу роль у процесах, які відбуваються в живому організмі.

Таблиця 4.1

Рідкі кристали в техніці

Зовнішній вплив	Застосування	Тип рідинного кристала
Температура	Індикатори температури	Холестерики
	Теплове записування променем	Холестерики, смектики
	Оптичні фільтри	Холестерики, нематики
	Візуалізація випромінювання і голографія	Холестерики, нематики
	Теплове самофокусування світла	Нематики
	Декоративні та ювелірні вироби	Холестерики
Тиск та інші механічні впливи	Акустооптика (візуалізація звукових випромінювань та ін.)	Нематики
	Візуалізація в'язкості	Нематики, холестерики
	Неруйнівний контроль	Нематики
	Датчики тиску	Смектики і сегнетоелектрики
Хімічні домішки	Аналіз газових сумішей	Холестерики
	Криміналістика	Холестерики
Електромагнітне поле	Електрооптичні екрани	Нематики, холестерники, смектики
	Модулятори	Нематики
	Матеріали для нелінійної оптики	Смектики, сегнетоелектрики
	Неруйнівний контроль електричних кіл	Нематики
	Електрофотографія	Холестерики
	Фотохімічний запис зображення	Холестерики
Корпускулярне випромінювання	Дозиметри випромінювання	Холестерики, смектики

5. РІДКІ КРИСТАЛИ У БІОЛОГІЇ

5.1. Деякі особливості біологічних об'єктів

Наука про живе, названа біологією, надто складна. У біології дедалі частіше звертаються до фізики – для розуміння складних процесів. Інтерес до рідких кристалів з боку біологів не випадковий. По-перше, саме рідкі кристали суміщають упорядкованість, характерну для твердого тіла, і рухливість, що є властивістю рідини. Ці дві, здавалося б протилежні властивості, характерні і для живої матерії у всіх її проявах. Ось чому видається цікавим застосувати теорію, детально розроблену для рідких кристалів, до складних біологічних явищ і процесів. Такими є механізми скорочення м'язів, передавання нервових імпульсів, фотосинтез, функціонування клітинних мембран і т. ін. Однак такий підхід потребує певної обережності, оскільки фізика рідких кристалів розвинена для середовищ, досить однорідних у великих кількостях, на відміну від біологічних об'єктів. Структурні елементи, що вивчаються в біології, можуть мати наномасштабні розміри, сумірні з розміром молекул (наприклад, клітинні мембрани).

По-друге, особливістю рідких кристалів є здатність їх молекул самоорганізовуватися, тобто утворювати впорядковані структури (як наприклад, у випадку спіральної структури холестериків). Цю особливість можна застосовувати і до біологічних об'єктів,

у зв'язку з чим робляться спроби залучати відповідні методи для розгляду процесів самовідтворення молекул у клітині, вивчення проблем еволюції і т. ін.

По-третє, висока чутливість рідких кристалів до зовнішніх впливів (температури, сторонніх домішків, світла, зовнішніх полів і т. ін.) може «підказати» дослідникам нові підходи до з'ясування механізмів функціонування рецепторів, органів чуттів людини і тварин і т. ін.

5.2. Вода й анізотричні молекули

Вода – це основа всього живого. У людини, наприклад, вона становить 66% усієї маси тіла (у медузи – 95%). Вода виконує ряд важливих функцій: вона є розчинником для мінеральних солей та інших речовин, які вводяться в організм і виводяться з нього під час обміну речовин. Водночас у воді наявні також нерозчинні речовини, потрібні для збереження цілісності будови організму. Серед усіх відомих рідин вода має найбільшу теплоємність, що дуже важливо для збереження теплового балансу організму з навколишнім середовищем.

Такі значущі властивості води, як розчинник іонних сполук і надзвичайно висока теплоємність зумовлені специфічною її будовою (рис. 5.1). Атом кисню, сполучившись з двома атомами водню, утворює дипольну молекулу води (*а*) (стрілкою показано умовний напрямок диполя). Молекули води в рідкому стані зачіплюються одна за одну містками слабких хімічних зв'язків (*б*). Два іони водню, заряджені позитивно, та іон кисню, заряджений негативно, розміщуються у молекулі води у вигляді трикутника так, що створюють диполь (рис. 5.1, *а*). Важливо, що в рідкій воді молекули не є вільними, а з'єднані між собою досить слабкими хімічними зв'язками (між атомами кисню і водню). Один з варіантів таких зв'язків показано на рис. 5.1, *б*. Кожна молекула води сполучається з чотирма сусідніми молекулами. Під час нагріван-

ня води частина енергії витрачається на розрив цих зв'язків, чим і пояснюється *висока теплоємність води*.

У разі потреби розчинити у воді велику органічну молекулу доводиться немов би «насилено» втискувати її у «водну структурну ґратку», руйнуючи безліч хімічних зв'язків. Це енергетично невигідно. Ось чому органічні речовини (якщо вони не несуть електричного заряду, як це відбувається у разі іонних барвників), не розчиняється у воді, а немовби «виштовхуються» з неї. Таким чином, незвичайні властивості води цілком визначаються її специфічною будовою.

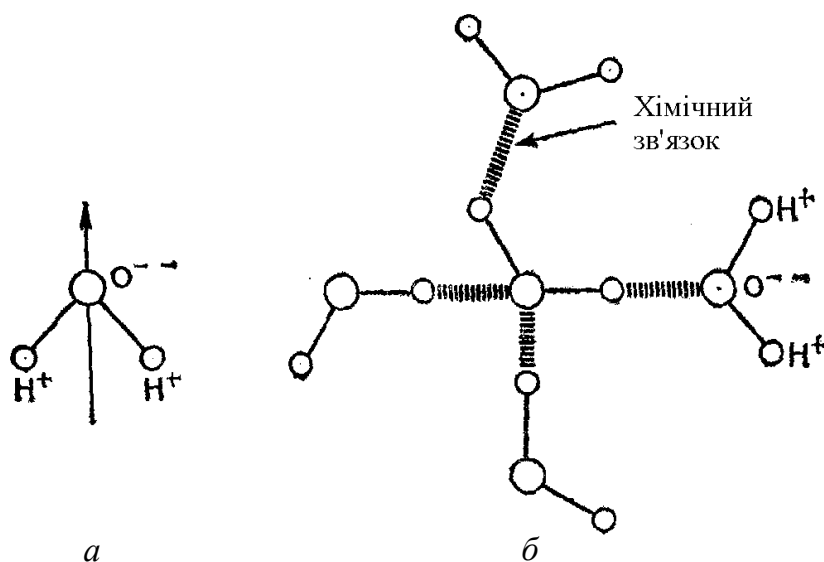


Рис. 5.1. Структура води: а – молекула; б – зв'язок між молекулами

Цікава ситуація виникає, коли в одній і тій же анізотричній молекулі об'єднано дві частини, одна з яких заряджена і сама по собі могла б розчинятися у воді, а інша частина не заряджена і відповідно нерозчинна (рис. 5.2, а). У цьому разі залежно від концентрації таких молекул у воді може спостерігатися така послідовність подій.

Нехай води дуже багато, а заряджених анізотричних молекул дуже мало. Тоді всі вони можуть легко розміститися на поверхні води. В цих умовах заряджені «головки» молекул занурені у воду (завдяки тяжінню до води з боку електричних зарядів), а «хвости»

цих молекул, як поплавки, стирчать угору, уникаючи, таким чином, контакту з водою (рис. 5.2, *а*). Всі ці молекулярні поплавки можна зрушити за допомогою плавучого бар'єра, як це показано на рис. 5.2, *б*. Спочатку такий бар'єр має дуже слабку протидію з боку молекул, але коли молекули збираються разом, їх протидія різко збільшується.

Процес цей схожий на стиснення газу поршнем. Поршень рухається легко, поки газ не перетвориться у рідину, яка майже не стискається. Відповідно до цієї моделі досліджують двовимірний (а не тривимірний) газ і двовимірну рідину. Якби молекули на поверхні води рухалися хаотично, утворюючи щільний мономолекулярний шар (товщина якого становить одну молекулу), то дійсно це була б справжня двовимірна рідина. Але молекули можуть переміщуватися у площині шару тільки зберігаючи одну й ту ж орієнтацію, і тому можна вважати, що вони утворюють двовимірний рідкий кристал – один шар смектику (рис. 5.3).

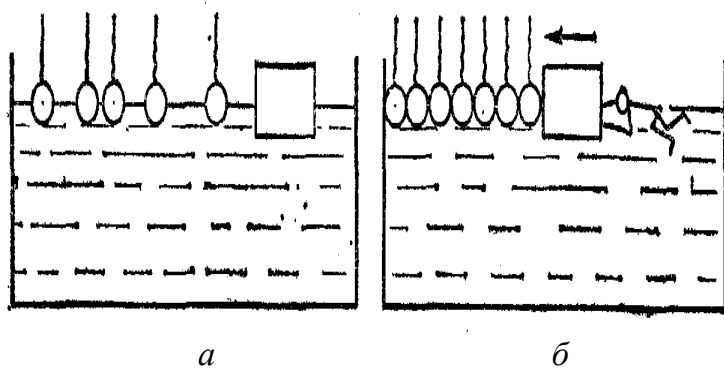


Рис. 5.2. Молекули-«пуголовки», що плавають на поверхні води «хвостами» догори (*а*), які легко зрушуються за допомогою поплавка так, щоб утворився щільний мономолекулярний шар (*б*)

У разі збільшення концентрації молекул-«пуголовків» поверхня води дедалі більше стає зайнятою. Але, як виявляється, є спосіб штучного збіль-

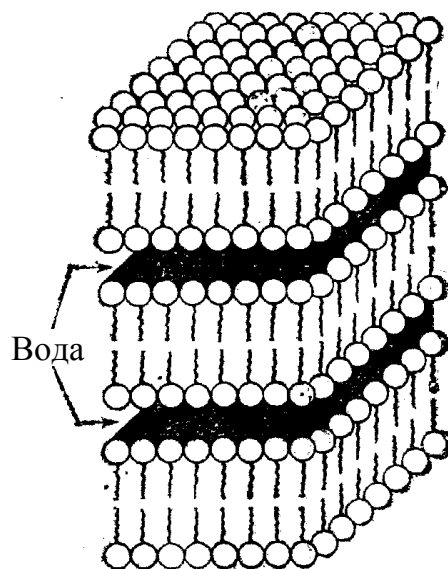


Рис. 5.3. Шарувата побудова ліотропного рідкого кристала

шення площі зайнятої поверхні. І молекули-«пуголовки» знаходять цей спосіб (рис. 5.4, а). Уникаючи контакту з водою, «хвости» цих молекул ховаються всередину сфер, утворених дипольними головками, створюючи *міцели* (від лат. *micella* – крихка). Міцели мають сферичну форму, і розчин в цілому стає схожим на суспензію твердих частинок у рідині. У поляризованому світлі такий розчин не демонструє двопроменезаломлення. Що стосується оболонки окремої міцели, залишаються справедливими міркування щодо природи мономолекулярного шару.

В умовах подальшого збільшення концентрації «хвостатих» молекул (або зменшення концентрації розчинника) кількість сферичних міцел буде збільшуватися доти, доки вони не почнуть злипатися. Води стає недостатньо, щоб обтікати всі сферичні міцели, і виникає нова геометрія пакування молекул (рис. 5.4, б).

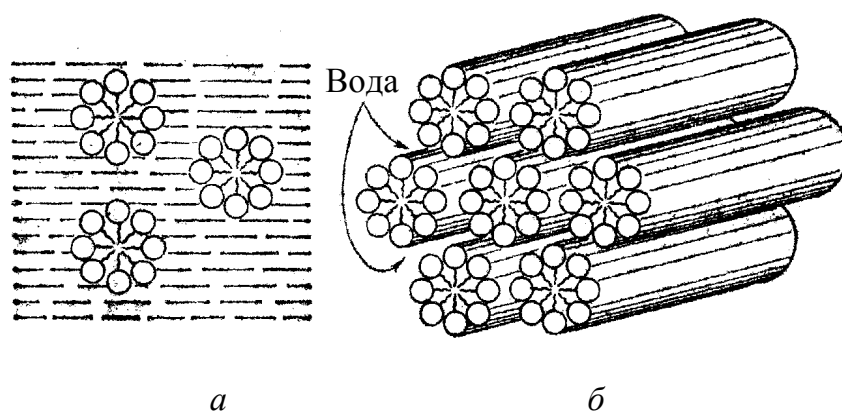


Рис. 5.4. Сферичні міцели вільно плавають у воді (а), а циліндричні упаковуються в шестикутну структуру (б)

Міцели набувають форми циліндрів, тісно розміщених поруч, і в перерізі утворюють пакування у вигляді шестикутників. Після цього оптичні властивості розчину стають дуже залежними від того, в якому напрямку він освітлюється – уздовж чи впоперек циліндрів. Розчин має значне *подвійне променезаломлення* і водночас він може текти. Він стає справжнім рідким кристалом. Такого типу рідкі кристали, здобуті розчиненням однієї речовини в іншій, називають *ліотропними* (від грец. *λυο* – розчиняю).

Експеримент з уже утвореним рідким ліотропним кристалом може бути подовженим. Якщо додати ще анізотричних («хвостатих») молекул або ж (що призводить до того ж самого) випарувати частину води, то після цього циліндрична побудова молекул стає вже енергетично невигідною, і речовина, перетворившись, набуває форми купки паралельних шарів (рис. 5.3). Як і раніше, довгі «хвости» молекул уникають контакту з водою, а вода утворює дуже тонкі прошарки між шарами речовини. Для таких тонких прошарків концентрації води ще вистачає, і вона відіграє роль «змащення», що дозволяє одному шару легко ковзати відносно іншого. Це схоже на мило, властивості якого подібні до властивостей смектичних рідких кристалів. Таким чином, шаруватий «пиріг» (рис. 5.3) за своїм походженням є ліотропним рідким кристалом, а за будовою – смектичним.

Якщо ще більше зменшити концентрацію води, то виникають нові структурні форми (рис. 5.5). Води вже так мало, що речовина являє собою вже не розчин з анізотричними молекулами у воді, а, навпаки – швидше воду, розчинену в цій речовині. В цих умовах вона може існувати у формі циліндрів (рис. 5.5, а), а якщо її зовсім мало, то й у формі невеликих сфер (рис. 5.5, б). Принцип, згідно з яким з водою контактують тільки дипольні «голівки» молекул, а не «хвости» молекул, виконується і в цих двох випадках. Система, зображена на рис. 5.5, б, вже не є рідким кристалом. Така побудова молекул утворює вже твердий кристал, що містить укріплення рідкокристалічної будови (так само, як і сферичні міцели). Однак структура, показана на рис. 5.5, а, ще може вважатися рідкокристалічною.

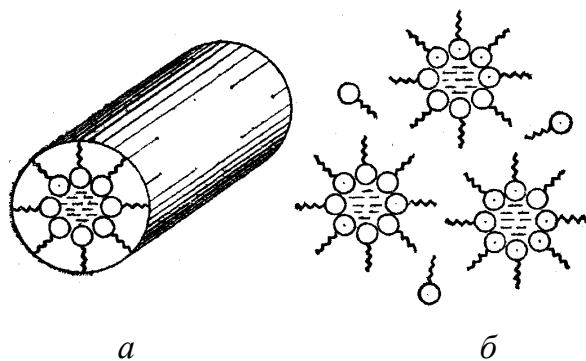


Рис. 5.5. Циліндричні (а) і сферичні (б) «міцели-перевертні», усередині яких містяться молекули води.

Випаровуючи залишки води, можна отримати справжній твердий кристал, у якому анізотричні молекули чітко зафіксовані на своїх місцях; їх «хвости» нерухомі і щільно притулені один до одного, причому спостерігається чітка упорядкованість у всіх напрямках (рис. 5.6).

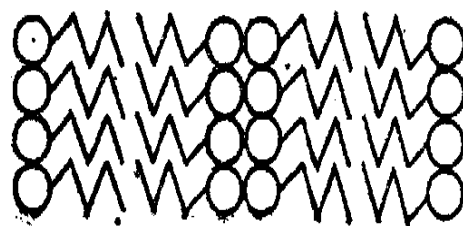


Рис. 5.6. Упорядковане розміщення молекулярних «хвостів», характерне для кристала

Розглянута послідовність етапів синтезу органічного твердого кристала була побудована логічним методом. На практиці можна спостерігати тільки її окремі ланки, наприклад, для одних речовин – це послідовний перехід від ситуації, показаної на рис. 5.2, до структури, зображеної на рис. 5.4, але для інших випадків відомі структури «оберненого типу». Це залежить від конкретної побудови анізотричних молекул-«пуголовків».

Наприклад, молекули жирних кислот мають одну дипольну головку та один «хвіст» і легко утворюють сферичні міцели (рис. 5.3, а). В іншому разі анізотричні молекули фосфоліпідів (ліпіди – це жири, що відіграють важливу роль у живих організмах) мають по два «хвости», приєднані до однієї головки, і не утворюють міцел. Причиною є те, що двом «хвостам» не вистачає місця в одній міцелі. Тому молекули фосфоліпідів утворюють лише стабільні плоскі подвійні шари, будови яких можуть дуже розрізнятися (рис. 5.7).

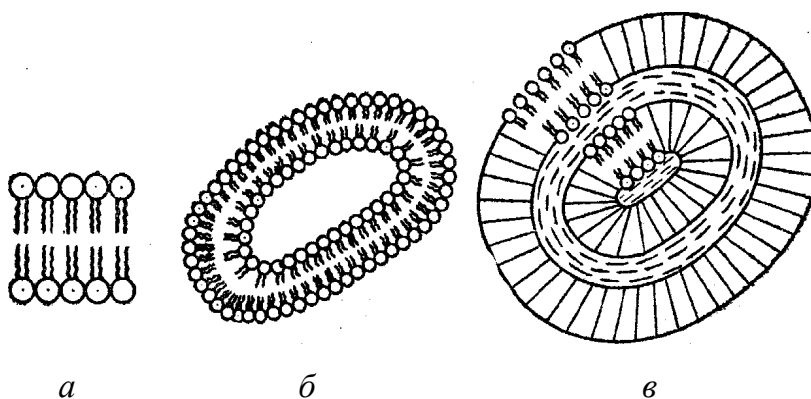


Рис. 5.7. Подвійний шар фосфоліпідів (а) – основа замкнених структур (ліпосом) різних типів (б і в)

5.3. Клітини та мембрани

Величезне різноманіття живих організмів, починаючи від бактерій і інфузорій і закінчуючи людиною, мають одну спільну особливість, що різко виділяє ці організми на фоні неживої природи. Всі вони мають клітинну будову. Клітини – це надто малі і дуже складні «цеглинки», з яких побудовано весь живий організм. Форма і розміри клітин дуже різняться. Найдрібніші клітини (наприклад, бактерії) можуть мати розмір близько 1 мкм, а великі клітини – досягати довжини 1 мм і більше.

Попри істотні відмінності у формі та розмірах, клітини навіть дуже несхожих один на одного організмів мають одну рідючу схожість. Усі вони оточені зовнішньою **клітинною мембраною**, всередині якої міститься клітинне ядро й інші частинки – внутрішньоклітинні **органели** (рис. 5.8).



Рис. 5.8. Клітина живого організму зовні оточена мембраною (всередині клітини містяться різні органели)

Кожна органела відповідає за певні життєво важливі функції клітини. Так, наприклад, у **ядрі** зберігається запас генетичної інформації, яка визначає всі успадковані ознаки організму. **Мітохондрії** можна уподібнити «електростанціям» клітини, що перетворюють енергію харчових речовин у біологічно корисну форму. Наприклад, **рибосоми** – це «фабрика будматеріалів», на якій виробляється синтез білкових молекул. Усі органели відокремлені від внутрішньоклітинної рідини також за допомогою тонких оболонок (**мембран**), що виконують надзвичайно важливі функції.

Зовнішня (плазматична) мембрана є механічною опорою і електричним ізолятором для клітин, що дозволяє клітинам зберігати свою цільність і специфіку. У разі рослинних клітин поверх

плазматичних мембрани є ще й жорстка клітинна оболонка, матеріал для якої знову виділяється мембраною.

Відомо, що у процесі побудови живої тканини клітини легко «розпізнають» своїх «родичів» і активно відторгають «чужаків». Своїх «родичів» розпізнає також зовнішня мембрана клітини. У клітині відбувається постійна робота всіх її органел, і на це потрібна енергія. Енергія виробляється від окиснення молекул харчових продуктів у процесі клітинного дихання і спочатку перетворюється в енергію хімічних зв'язків фосфатних груп складної біологічної молекули (АТФ). Цей процес окисного фосфорилування відбувається у мембрані, яка оточує клітинні мітохондрії.

Склад рідини зовні і всередині клітини не є однаковим. Зокрема, концентрація іонів певного типу по різні боки клітинної мембрани може відрізнятися в десятки разів. Мембрана в цьому разі відіграє роль тонко працюючого активного фільтра, що входить у середину клітини і виводить назовні найрізноманітніші речовини. В цих умовах мембрані часто доводиться «переганяти» іони (наприклад, натрію) з того місця, де їх мало, туди, де їх багато. За допомогою простої дифузії такий процес зазвичай відбуватися не може, тому мембрана виконує роль «насоса», що «перекачує» іони. Такий активний процес перенесення речовин через мембрану надзвичайно важливий для підтримання сталості внутрішнього середовища організму в разі зміни зовнішніх умов.

Зовнішня мембрана має також здатність захоплювати різний матеріал поза клітиною механічним чином, огортаючи його так, як показано на рис. 5.9, *а*. Вона може пропускати і досить великі частинки, які не спроможні пройти крізь мембрану лише за рахунок дифузії або навіть активного перенесення. Процес цей називають піноцитозом.

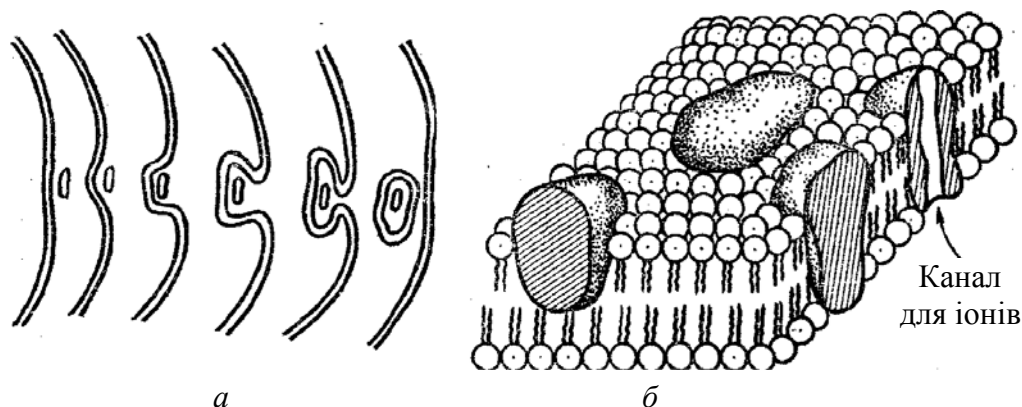


Рис. 5.9. Особливості мембран:

а – мембрана, що захоплює великі за розміром частинки;

б – великі молекули білків, розміщені всередині мембрани

Мембрани також є матрицями для біологічно важливих молекул, які відіграють ключову роль у функціонуванні різних рецепторів – зорових, нюхових. Наприклад, у зеленому листі перебігає процес фотосинтезу вуглеводів з вуглекислого газу з виділенням кисню. Його здійснюють молекули хлорофілу, впроваджені у мембрани спеціальних органел. Нарешті мембрани клітин нервових тканин (нейронів) відіграють вирішальну роль у процесах поширення електричних імпульсів по нервових волокнах.

Мембрани беруть участь в усіх життєво важливих процесах, що відбуваються в організмі. Вивчення мембран є плідним підходом до спроб розгадати таємниці життєдіяльності клітини. І хоча це стало зрозуміло порівняно недавно, вже створено нову науку – мембранологію.

Мембрани це не що інше, як шаруваті структури. За сучасними уявленнями біологічна мембрана являє собою подвійний шар, складений з фосфоліпідів і деяких інших анізотричних «молекул-пуголовків». Усередину цього подвійного шару проникають великі молекули білків. Вони можуть пронизувати мембрану наскрізь, занурюватись в неї тільки частково або взагалі бути на поверхні подвійного шару (рис. 5.9, б). Саме ці молекули білка і відіграють роль каталізаторів хімічних реакцій, що перебігають

у мембранах, можуть розпізнавати «свої» і «чужі» клітини, бути рецепторами сигналів і т. ін. Порівнюючи мембрану (рис. 5.9, *а*) з оболонкою мильної бульбашки (див. рис. 5.7, *б*), можна бачити, що біологічна мембрана являє собою антипод оболонки мильної бульбашки. Це й не дивно, оскільки клітина функціонує у рідинному середовищі, а мильна бульбашка існує у повітрі, утримуючи воду всередині своєї оболонки. Водночас шарувата періодична структура (див. рис. 5.4) містить у собі основний подвійний ліпідний шар – елемент мембрани.

Однак тільки цієї схожості недостатньо, щоб вважати мембрану рідким кристалом. Насправді молекули мембрани можуть утворювати і кристалічне пакування (див. рис. 5.6). Спеціальні експерименти (на штучних двошарових мембранах) показали, що довгі молекулярні «хвости» всередині мембрани перебувають у неупорядкованому стані, характерному для рідкого кристала. В експериментах використовували спеціальні «молекулярні мітки», які вводилися всередину мембрани. Тонкі оптичні та радіоспектроскопічні методи дозволяють стежити за рухом цих «міток» і тим самим вивчати властивості мембрани.

Згідно зі спостереженнями за «мітками» анізотричні молекули фосфоліпідів порівняно вільно переміщуються уздовж поверхні мембрани, залишаючись у межах свого шару. Швидкості такого переміщення порівняно великі: за одну секунду молекула може переміститися вздовж шару на кілька мікрометрів, що складає десяті частки периметра клітини. Але «перестрибнути» з верхнього шару мембрани у нижній або навпаки молекулам фосфоліпідів надзвичайно важко – такі випадки трапляються дуже рідко, наприклад, один раз за годину або рідше. Великі молекули білків порівняно малорухливі навіть в площині подвійного шару.

Таким чином, мембрана має шарувату будову, але всередині шару структурного порядку не існує, що властиво і смектичному рідинному кристалу. Така побудова принципово важлива для ро-

боти мембрани. Так, наприклад, мембрани «відмовляються» виконувати свої «обов'язки» у разі їх кристалізації, викликаній зниженням температури.

5.4. Рідкі кристали та мембрани

Якщо мембрани мають рідкокристалічну будову, то виникає природне запитання, чи можна хоча б частково зрозуміти механізм їх роботи, виходячи з уявлень фізики рідких кристалів. Виявляється, іноді це можливо. Наприклад, біологів давно дивувала форма еритроцитів – червоних кров'яних кульок. У звичайних умовах вони мають форму дисків з увігнутою всередину поверхнею. Еритроцит – це окрема клітина, оточена мембраною, причому мембрана складається з двох шарів, що мають різний молекулярний склад. Отже, і пружність цих шарів, що протидіє вигину мембрани, також різна. Розглядаючи енергетичні витрати на вигин двох смектичних шарів, можна показати, що за певної різниці тисків між внутрішньою та зовнішньою сторонами клітинної мембрани їй вигідніше набути саме ввігнутої форми. У свою чергу, увігнута форма потрібна еритроцитам, оскільки дозволяє їм легше проникати у дуже тонкі кровоносні судини, а також щільніше прилягати до стінок судин у легневих альвеолах, де еритроцити отримують кисень прямо крізь ці стінки.

За допомогою уявлень, відомих з фізики рідких кристалів, легко пояснюється механізм «заліковування» дрібних пор у мембранах. Для будь-якого круглого отвору радіусом R у мембранах відношення площини (πR^2) до периметра ($2\pi R$) збільшується зі збільшенням радіуса. Виникнення «дірки» у мембрані зменшує енергію поверхневого натягу на значення, пропорційне площині дірки. Це виграш в енергії. Програш в енергії (тобто

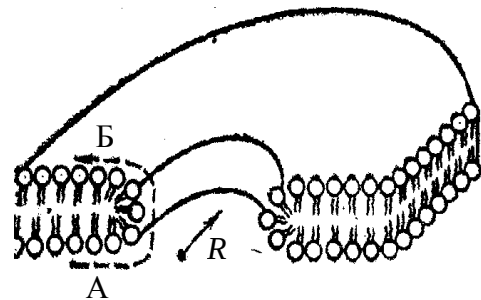


Рис. 5.10. Перехід молекул фосфоліпідів з нижнього шару А у верхній шар Б і навпаки – через кромку отвору радіусом R

її збільшення), спричинений утворенням дефекту (межі дірки), пропорційний периметру (рис. 5.10).

Поки «дірка» мала, різниця енергій складається на користь її зникнення, і випадково утворена дірка «заліковується». Однак зі збільшенням радіуса R досягається критичний розмір, і тому, якщо виникають великі дірки, то вони автоматично починають зростати надалі – мембрана руйнується. Явище піноцитозу (див. рис. 5.9, *a*) можна пояснити, виходячи з таких міркувань.

Подумки спробуємо зігнути кожну з двох мембран, складених з клиноподібних молекул, показаних на рис. 5.11. Вигин першої двошарової мембрани (рис. 5.11, *a*) поліпшить умови для більш щільного пакування зовнішнього шару, але погіршить їх для внутрішнього шару. Для другої мембрани складається інша ситуація. Радіус вигину і периметр для внутрішнього шару завжди менші, ніж для зовнішнього, і тому у внутрішньому шарі зігнутої мембрани молекули розміщуються ближче одна до одної. Звідси випливає очевидний висновок: для першої мембрани вигин не вигідний, а для другої – вигідний. Тому друга мембрана завжди прагне зігнутися і набути *замкнутої форми*.

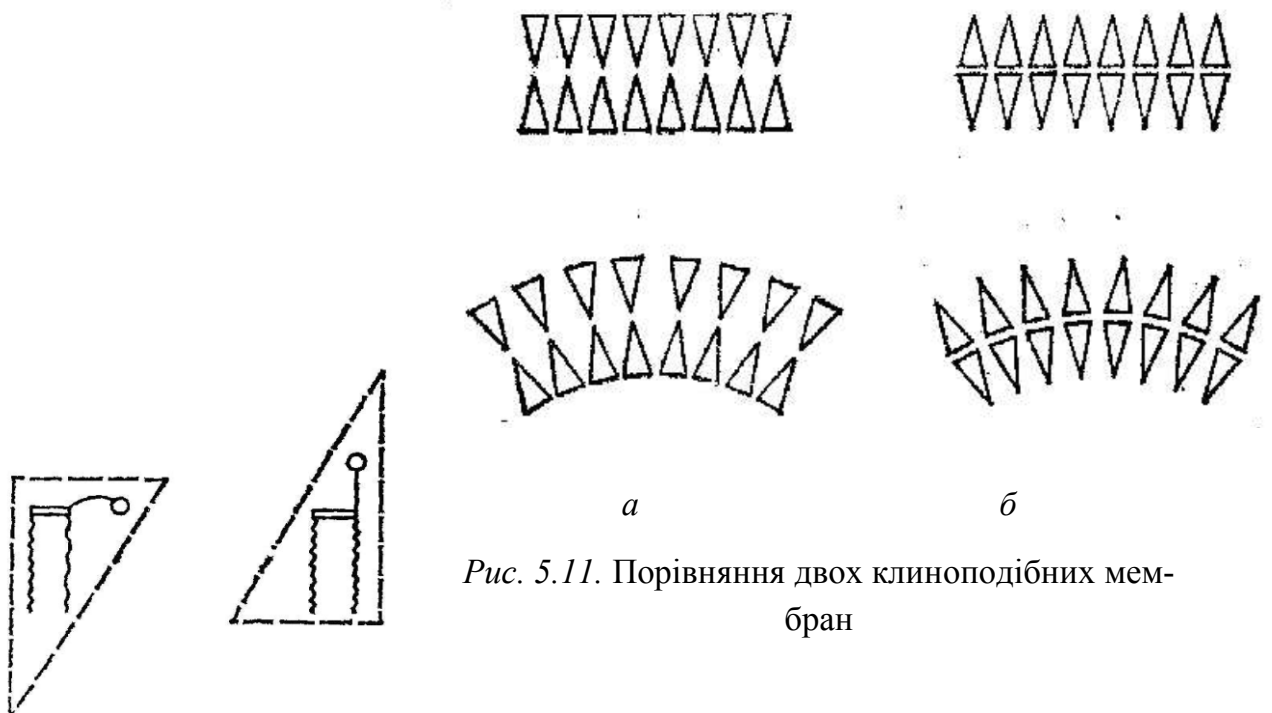


Рис. 5.11. Порівняння двох клиноподібних мембран

Рис. 5.12. Розпрямлення дипольної частинки, що перевертає умовний клин (загальна геометрична форма молекули фосфоліпіду)

Щоб пояснити явище піноцитозу, потрібно зробити припущення, що частинка, яка наблизилася до мембрани, *змінює геометричну форму молекул фосфоліпідів*. Це може виникнути через повертання дипольної частини молекули, яку доцільно подати у вигляді «голівки на шийці» (рис. 5.12). Якщо ця частина набуває вертикального положення, змінюється форма всієї молекули. Якщо раніше вона була більше схожа на клин, вістря якого напрямлено вниз, то тепер молекула нагадує клин з вістрям, напрямленим угору. Така форма нестійка відносно вигину, мембрана починає прогинатися сама і захоплювати частинку (див. рис. 5.9). Потім молекули фосфоліпиду відновлюють свою форму, і частинка, що залишилася в мембрані, знову набуває плоскої структури.

Явище вигину мембран. Нехай є мембрана, складена з молекул клиноподібної форми (вістря напрямлені всередину, рис. 5.11, *а*), і під час вигину молекули мають можливість перекидатися з одного шару в інший. Очевидно, що в умовах вигину подвійного шару молекулам стає тісно у внутрішньому шарі і, навпаки, надто простору у зовнішньому. Однак для стрибків молекул з шару в шар потрібно подолати деякий енергетичний бар'єр, тому цей процес потребує тривалого часу. Якщо ж у мембрані є отвори, то молекули із шару в шар можуть переміщуватися і без стрибків. На рис. 5.10 пунктиром показано, як молекула з положення А може потрапити у положення Б, використовуючи крайку мембрани в місці її розриву. Такі розриви можуть бути стійкими, якщо вони зміцнені якимись великими молекулами.

Так чи інакше, у разі вигину мембрани частина молекул все ж таки переходить зі внутрішнього шару в зовнішній. Але з молекулами сполучений електричний диполь, наприклад, напрямлений так, як показано на рис. 5.13, *а*. У цілому дипольний момент мембрани збільшується для поляризації P , напрямленої із середини назовні. Поле цього сумарного диполя може впливати на заряджені частинки, що перебувають усередині або зовні зігнутої мембрани.

Наприклад, воно змушує позитивні іони рухатися зсередини назовні крізь отвір у мембрані, навіть якщо вихідна концентрація іонів зовні вища, ніж усередині (рис. 5.13, б). Це один з можливих механізмів активного перенесення іонів крізь мембрану.

Під час вигину мембрани частина диполів виштовхується з внутрішнього шару в зовнішній так, що на мембрані з'являється сумарний диполь (рис. 5.13, а). Диполь, що виникнув за рахунок вигину, змушує іони рухатися крізь отвори в мембрані (рис. 5.13, б).

Іншим проявом цих ефектів є взаємодія складних білкових молекул не безпосередньо, а опосередковано – через мембрану. Дійсно, якщо одна з молекул білка у моделі, показаній на рис. 5.9, б, змінить свою форму внаслідок взаємодії з якоюсь хімічною речовиною, то це неминуче призведе до деякого викривлення мембрани. У свою чергу, це викривлення відобразиться на стані інших білкових молекул, закріплених всередині або на мембрані, на деякому їх віддаленні. Таким чином, молекули «отримують інформацію» про те, що відбувається з їх далекими «сусідами» по мембрані, і можуть брати участь у різних колективних процесах.

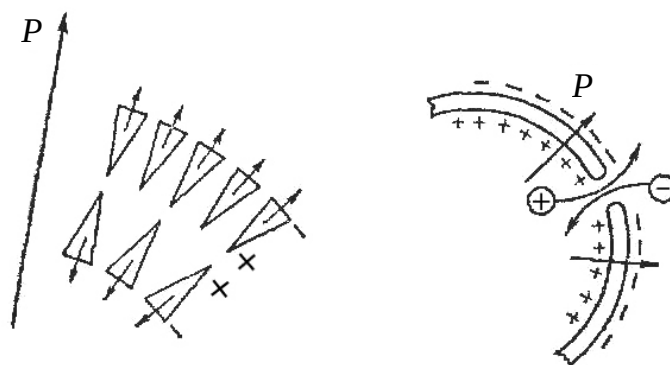


Рис. 5.13. Дипольна структура мембрани

Доцільно коротко розглянути ще одну проблему, яка, мабуть, безпосередньо стосується рідкокристалічних властивостей мембран. Ідеться про один з цікавих біофізичних механізмів – передавання імпульсів збудження по нервових тканинах. Натепер з'ясовано багато особливостей цього механізму, але далеко не всі. Більшість експериментів були виконані на волокні, що являє собою одну

нервову клітину гігантського розміру (товщиною до 1 мм і довжиною кілька сантиметрів), вийняту з кальмара. Кальмару така величезна клітина потрібна тому, що він використовує реактивний принцип руху, який потребує майже миттєвої координації роботи всіх м'язів, що викидають водний струмінь. По товстих нервових волокнах, як виявилось, імпульс збудження поширюється набагато швидше, ніж по тонких.

У таку товсту клітину, оточену мембраною (рис. 5.14), удалося ввести мікроелектроди і вивчати її електричні властивості.

З'ясувалося, що у стані спокою зовнішня поверхня мембрани, яка оточує волокно, завжди заряджена позитивно на відміну від внутрішньої до потенціалу 50 мВ. Це зумовлено різницею концентрацій іонів калію і натрію всередині та зовні клітини (іонів калію всередині клітини у 30 разів більше, ніж зовні, а іонів натрію, навпаки, у 10 разів менше), а також різною проникністю мембрани для іонів калію і натрію. У стані спокою мембрана легко виводить натрій зсередини назовні, а не навпаки. У таких випадках говорять, що працює «натрієвий насос», який використовує енергію фосфатних зв'язків АТФ.

Слабкий електричний сигнал у разі впливу на нервеве волокно дуже швидко загасає, проходячи всього декілька міліметрів, як у загасальному кабелі. Нервеве волокно, власне, і є таким кабелем, який не може передавати повідомлення на великі відстані, якщо в нього не вбудовані спеціальні «підсилювачі». Але такі пі-

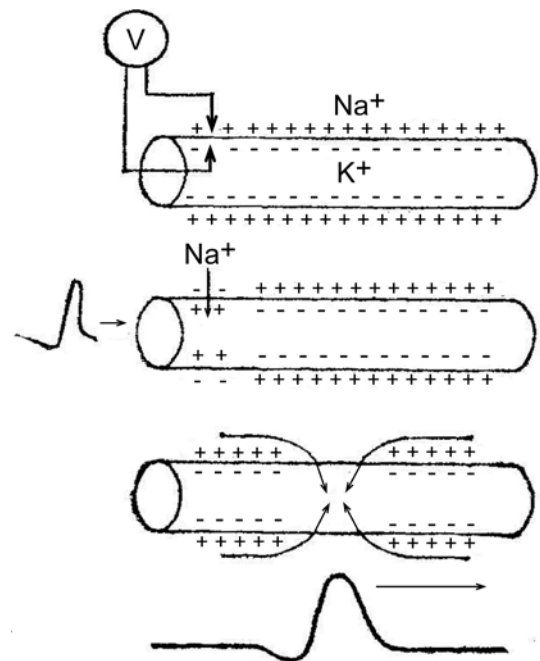


Рис. 5.14. Послідовність подій в умовах порушення нервового волокна і форма нервового імпульсу

дсилювачі якраз і працюють у нервовому волокні: це іонні насоси для натрію і калію, що керуються досить сильним електричним імпульсом.

Сильне збудження клітини призводить до вимкнення натрієвого насоса і різкого (майже у 20 разів) збільшення зворотного пропускання натрію крізь мембрану всередину клітини за рахунок звичайної дифузії (і, отже, до збільшення виділення калію зсередини назовні). Таке електричне «замкнення» мембрани викликає падіння потенціалу її зовнішньої поверхні спочатку до нуля (відносно внутрішньої), а потім і до деякого від'ємного значення. Після цього натрієвий іонний струм всередині мембрани припиняється. Але оскільки у спокої мембрана всього волокна являє собою єдиний заряджений конденсатор, то замкнення його «пластин» в одному місці не залишається непоміченим на сусідніх ділянках (рис. 5.14). Таким пасивним чином електричне збудження переходить на сусідню ділянку, де весь процес повторюється знову. Імпульс проходить порівняно повільно (десятки метрів за секунду), і цю швидкість можна розрахувати за математичними рівняннями, відомими з теорії кабельних ліній зв'язку. Форму нервового імпульсу також показано на рис. 5.14.

Біологічні об'єкти можуть розрізняти одновалентні (лужні) іони калію і натрію не тільки за різницею їх розмірів, але й тому, що натрій має тільки *s*- і *p*-електронні оболонки, а калій належить вже до *d*-елементів. Хоча в калії ця *d*-оболонка і не містить електронів, але потенційно електронні (і електричні) властивості такого іона суттєво розрізняються.

Стосовно проникності мембран, можна припустити, що іон має спочатку «одягнути» спеціальний «скафандр», а вже потім проникнути крізь мембрану. Такі молекули-скафандри виявлені недавно, як і молекули, що утворюють канали для іонів (іонофори). Зрозуміти механізми вмикання і вимикання цих каналів допомагає фізика рідких кристалів. Наприклад, можна врахувати переорієнтацію моле-

кул рідкокристалічної мембрани під дією поля нервового імпульсу. Кожен із шарів подвійного шару фосфоліпідної мембрани має великий дипольний момент, утворений сумою молекулярних диполів. В електричному полі, викликаному розрядом сусідніх ділянок мембрани і напрямленому перпендикулярно до сумарних диполів мембрани, її молекули можуть переорієнтуватися так, щоб цей дипольний момент орієнтувався уздовж поля. Цей процес подібний до переходу Фредерікса для нематіку в електричному полі, але виражається набагато сильніше, оскільки тут поле взаємодіє з настільки ж великим сумарним дипольним моментом, як і в разі сегнетоелектричних смектиків. Справді, переорієнтація молекул фосфоліпідів переорієнтовує і молекули-канали, і молекули-скафандри за типом ефекту «гість – хазяїн». Тоді ця переорієнтація виявиться тим самим «перемикачем», який керує роботою іонних насосів.

Тепер слід розглянути деякі хімічні аспекти роботи мембран. Мембрани здійснюють процеси хімічного синтезу деяких молекул, життєво важливих для організму. Тут рідкокристалічний характер мембрани проявляється двояко. По-перше, як і в ефекті «гість – хазяїн», рідкокристалічна мембрана орієнтує молекули каталізаторів (ферментів), забезпечуючи потрібну геометрію їх взаємодії з молекулами, що вступають у реакцію. Це різко підвищує вибірковість молекул, що вступають у реакцію, і збільшує швидкість самої реакції. Відомі, наприклад, випадки, коли реакція в шаруватих ліотропних рідких кристалах перебігала у сто разів швидше, ніж у звичайному нерідкокристалічному розчиннику.

По-друге, особливість рідкокристалічних мембран, істотна для синтезу біологічних молекул, впливає з їх електричних характеристик. Перенесення електронів та іонів крізь мембрану відбувається під дією напрямленого *сильного електричного поля*. Це дозволяє переводити хімічну енергію в енергію електричного поля і навпаки, причому електричне поле може відігравати роль дозувальної системи, що «розфасовує» енергію невеликими порціями,

якраз достатніми для виникнення необхідних хімічних зв'язків. Такий механізм дозування енергії може виявитися істотним, наприклад, для реакцій окиснення харчових продуктів, безпосередньо зумовлених реакцією синтезу АТФ (клітинне дихання), а також у разі розподілу енергії молекулами АТФ на різні потреби клітини.

Нарешті, виходячи з подібності до технологічних процесів отримання надміцних полімерних волокон, можна припустити, що міцність біологічних тканин також зумовлюється їх «складанням» з білкових (полімерних) молекул в упорядкованому рідкокристалічному стані.

Натепер у науковій літературі акцентується увага на значущість рідкокристалічного стану у процесах *біологічної рухливості*. Ідеться передусім про механізми скорочення м'язів, руху клітин, переміщення одних молекул (наприклад, ферментів) уздовж інших (наприклад, білків) і т. ін. Особливо непередбачуваний механізм м'язового скорочення, у процесі якого хімічна енергія, що виділяється під час гідролізу молекул АТФ, безпосередньо конвертується в механічну енергію. М'яз скорочується за рахунок ковзання одних полімерних молекул по інших; тоді пучок тонких ниток, утворених молекулами білка *актину*, немовби всувається у пучок товстих ниток, утворених молекулами іншого білка, – *міозину*. Рентгенівські дослідження живих (працюючих) м'язів виявили велику схожість їх будови зі структурою рідких кристалів, і тому деякі вчені вважають, що і процес взаємодії актинових та міозинових молекул можна моделювати на основі уявлень, розвинених фізикою рідких кристалів. Зокрема, з позиції рідких кристалів скорочення м'язи можна розглядати як перехід з одного рідкокристалічного стану в інший зі зміною густини. Наскільки підтвердиться такий підхід, покаже час.

5.5. Рідкі кристали в кріології та медицині

Проблема заморожування живих об'єктів пов'язана з багатьма невирішеними науковими і технічними проблемами. Заморожування статевих клітин тварин відіграє важливу роль у роботі селекціонерів-тваринників; медицина також гостро потребує запасів крові, живої тканини для пересаджень і т. ін. Місцеве заморожування окремих органів людського тіла необхідно проводити під час хірургічних операцій. Основною проблемою при цьому є збереження цілісності і працездатності клітин організму після відігрівання. Питання підвищення холодостійкості організмів і запобігання обмороженню також є компетенцією кріобіологів.

Під час заморожування з живими клітинами відбуваються такі процеси. Основним компонентом клітини є вода, і тому найбільш очевидним ризиком є механічне пошкодження окремих клітин і тканин мікрокристалітами льоду, що можуть утворюватись у процесі заморожування. Найбільш загрозливими пошкодженням клітин є підвищення концентрації електроліту в незамерзлій частині водного розчину, зміна побудови (дегідратація) білкових молекул, зміна ліпідного складу мембран і т. ін.

Відомо, що в разі *дуже швидкого заморожування* клітини зберігають здатність до відновлення своїх функцій. Наприклад, швидке заморожування еритроцитів у рідкому азоті дозволяє зберігати їх необмежено довго і потім успішно використовувати в клініках. Це відбувається тому, що в умовах «термічного удару» не встигає відбутися кристалізація (правильна організація атомів або молекул у кристалічній ґратці), і речовина залишається у за-скленому, тобто твердому, але неврегульованому стані. Фактично біологічний розчин зберігає попередню структуру.

Тепер можна провести аналогію з рідкими кристалами. Для цих речовин, на відміну від водних розчинів електролітів, утворення склоподібного стану в умовах низьких температур – звичайне явище. Іноді склоподібний стан утворюється навіть у разі повільного охолодження. Тому для кріобіологів рідкі кристали становлять двояку

зацікавленість. По-перше, їх можна було б вводити у клітини замість водного розчину на час їх заморожування зі зворотною заміною під час розморожування. Це дозволило б зберегти цілісність клітинної структури. По-друге, існують способи модифікації водних клітинних розчинів для додавання їм властивостей рідких кристалів. Експерименти в цьому напрямі інтенсивно проводяться. У клітини почали вводити анізотричні молекули-«пуголовки». Якби в таких умовах вдалося не порушити основних біологічних функцій клітини і достатньо підвищувати здатність клітинної рідини до склування замість кристалізації, то проблему можна було б вважати вирішеною.

Фізик, який досліджує тверде тіло, завжди прагне мати кристали якомога більших розмірів, більш чисті і з найменшою кількістю дефектів структури. Навпаки, живий, нормально працюючий організм не відчуває потреби в ідеальних кристалах. Їх наявність є індикатором якихось, як кажуть медики, патологічних процесів. Прикладом, що підтверджує це, є атеросклероз, для якого характерне відкладення дрібних твердих кристалів холестерину на внутрішніх стінках кровоносних судин. Ці кристалики ускладнюють течію крові або навіть закупорюють судини, призводячи до важкого захворювання. У цих випадках холестерин з «поганого» (рідкого) кристала стає «хорошим» (твердим) кристалом, але наслідки цього якраз негативні. Подібна ситуація спостерігається і під час утворення жовчних каменів у печінці, до складу яких також входять холестерин і ряд солей.

Але не буває правил без винятку: у шишкоподібній залозі людського мозку зовсім недавно виявлено мікрокристали кальциту. Ця нова форма біомінералів у мозку людини інтенсивно досліджується. Вона складається з дуже малих кристаликів (їх товщина 2 μ , а довжина – до 20 μ), схожих на ягоди шовковиці друзи гідроапатитів. Сканувальний електронний мікроскоп ідентифікував кубічні, гексагональні та циліндричні морфології виявлених кристалів. Ці кристали – єдина непатологічна форма кальциту

в людському тілі. В умовах лазерного опромінення виявлено, що ці кристали здатні до генерації другої гармоніки світла. Це є доказом можливого в таких кристалах проявлення п'єзоелектричного ефекту. Для чого ж потрібен п'єзоелектричний ефект людському мозку? Чи не для того, щоб генерувати (і приймати) електричні імпульси – носії інформації?

Старіння організму деякі вчені пов'язують з процесом кристалізації мембран. Перехід мембрани з неупорядкованого рідкокристалічного стану в більш упорядкований стан ускладнює діяльність мембрани, зокрема, погіршує механізм дії іонних насосів у мембрані. Закристалізовані фосфоліпідні мембрани дійсно виявляються в тканинах старих організмів, і тому ведуться дослідження з вишукування методів, що утруднюють кристалізацію мембран, і такі засоби поступово знаходяться.

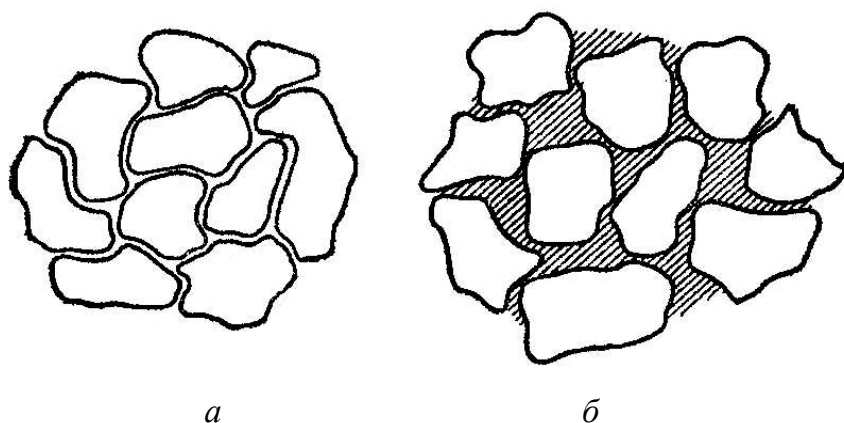


Рис. 5.15. Здорові клітини, що утворюють між собою контакти (а) на відміну від клітин пухлини (б)

Дослідження пухлинних клітин під електронним мікроскопом показало помітну відмінність їх будови від структури нормальних клітин. Хімічний склад тих і тих клітин однаковий, і однією з основних їх відмінностей є впорядкування окремих елементів. Наприклад, у пухлинах змінюється розміщення ниткоподібних утворень безпосередньо під мембраною, що визначають рух клітини, а також змінюється будова зовнішньої мембрани. До зіткнення із спорідненими клітинами здорові клітини активно переміщуються. Потім,

«розпізнавши» одна одну, родинні клітини вступають у тісний контакт і зупиняються, утворюючи однорідну тканину без просвітів між клітинами. Це показано на рис. 5.15, *а*. Клітини пухлини важко «пізнають» одна одну і слабо стикуються (рис. 5.15, *б*), а головне, не зупиняють під час цього процесу свого розмноження поділом після контактування одна з одною. Ведуться дослідження з підтвердження припущень про те, що в пухлинних клітинах рідкокристаличні структури мембран і ниткоподібних утворень порушуються, виявляється прагнення до підвищення безладу (порівняно з випадком кристалізації).

Уже є приклади практичного застосування знань про властивості рідких кристалів для лікування важких захворювань. Наприклад, використовують ту обставину, що двошарова мембрана пропускає крізь себе деякі лікарські речовини тільки тоді, коли вона перебуває у рідкокристаличному стані, і не пропускає їх, якщо вони в більш упорядкованому, фактично твердому, стані. Нині досліджуються можливості введення будь-яких антибіотиків безпосередньо в пухлинну тканину. Для цього готують спеціальні мікроскопічні бульбашки – ліпосоми, у яких міститься антибіотик. Ці бульбашки оточені двошаровою мембраною, крізь яку в умовах нормальних температур ліки не проникають. Уведені у кров ці бульбашки розносяться нею по всьому тілу і, зважаючи на свою закритість, не можуть завдати шкоди організму. У цей час пухлина прогрівається струмами надвисокої частоти. Від нагрівання мембрани бульбашок переходять у рідкокристаличний стан, і антибіотик виходить з них, щоб атакувати клітини пухлини. Експерименти, проведені на тваринах, показали, що за такого методу лікування кількість ліків, що потрапили у пухлину, в чотири рази перевершують середнє значення для всього організму. Наповнені ліками ліпосоми успішно застосовуються також і для розчинення тромбів у кровоносних судинах. У зв'язку з цим проводяться дослідження з підвищення чутливості мембран до невеликих змін температури.

5.6. Рідкі кристали в еволюційних процесах

Фізика рідких кристалів до вирішення біологічних проблем поки що не набула широкого застосування, але немає сумнівів у тому, що невдовзі рідкі кристали приведуть до вражаючих відкриттів у біології. Центральною ідеєю, яку визнає сьогодні більшість учених, є еволюційна гіпотеза про розвиток життя на Землі з неживої матерії. Противники цієї гіпотези виходять з передумови, що жива матерія сама зароджуватись не може і занесена на Землю з інших сонячних систем, проте доказів, що підтверджують це, поки що немає. Таким чином, поряд з тривалим ходом біологічної еволюції за Ч. Дарвіним від найпростіших живих організмів до найскладніших видів мав відбутися не менш тривалий процес *хімічної еволюції*, що завершився створенням живої клітини.

Учені припускають, що Земля створилася близько п'яти мільярдів років тому, з яких протягом перші півтора мільярда відбувалася хімічна еволюція, тобто зароджувалися найпримітивніші одноклітинні організми (бактерії). Як відомо, хімічна еволюція мала кілька етапів. Одним з них був період формування клітини, яке потребувало складних молекул-полімерів (білків, нуклеїнових кислот та ін). Для їх синтезу потрібні більш прості «заготовки» типу амінокислот (для білків), пуринів, піримідинів і цукрів (для нуклеїнових кислот), вуглеводів, жирних кислот тощо.

Експериментальним шляхом підтверджено можливість створення із суміші найпростіших молекул водню, аміаку, метану і води, які тільки й були в наявності п'ять мільярдів років тому (зрозуміло, ще були й мінерали), набір складних органічних молекул. Цього можна досягнути штучно опроміненням жорстким (короткохвильовим) ультрафіолетовим світлом, радіоактивним випромінюванням, або ж пропусканням через «первинний бульйон» електричних розрядів. Такими сильними засобами у надлишку тоді володіла природа. Штучним способом були сформовані

деякі (не всі) «будівельні цеглини» для нуклеїнових кислот, а також добути вуглеводи і, що найголовніше, – жирні кислоти. У процесі моделювання першого етапу еволюції були отримані також деякі цукри, коли їх синтез проводився з використанням твердих підкладок у вигляді мінеральних глин. Це дозволило зробити припущення, що вже на першому етапі еволюції могли утворитися рідкокристалічні плівки на поверхні води або в об'ємі її у вигляді міцел. Жирні кислоти можуть орієнтувати прості реагенти, сприяючи тим самим синтезу складних молекул.

На другому етапі еволюції – синтезу полімерних ланцюжків з окремих мономерних ланок – роль розчинників, здатних орієнтувати молекули, могла б стати ще більш значущою. Припускається, що на цьому етапі виникло й велике різноманіття дзеркально несиметричних молекул – оптичних антиподів. У їх синтезі не виключається істотна роль холестеричних рідких кристалів як орієнтир оптично правих чи лівих розчинників.

В еволюційній теорії найскладнішим є утворення клітини. Були запропоновані різні моделі попередників клітин. Найвідоміша з них ґрунтується на уявленнях про тверді частинки – коацервати (від лат. *coacerve* – групуватися), що надзвичайно легко утворюються у сильно розбавлених розчинах полімерів. Було показано, що на поверхнях таких частинок можуть перебігати специфічні реакції з участю каталізаторів – ферментів. Одна з моделей зародка клітини спирається на можливість утворення міцел або, ще ймовірніше, – ліпосом, тобто коли маленька крапелька вже має готову мембрану, будова якої відповідає мембрані живих клітин.

Однак уявлення про те, як змусити клітину працювати і розмножуватися, видаються досить суперечливими, хоч і можливими. Це підтвердив доктор Вудворд у Стокгольмі під час отримання Нобелівської премії: «Я майже не сумніваюся, що можна в лабораторних умовах зробити щось з характерними ознаками життя, але я не хотів би передбачати, скільки на це буде потрібно часу».

На етапі біологічної еволюції роль рідких кристалів майже не викликає сумнівів. Річ у тім, що процеси фотосинтезу, які за умов утворення кисневої атмосфери, перебігають у зелених рослинах з прямою участю клітинних мембран. Саме в мембранах хлоропластів розміщені молекули хлорофілу, що поглинають сонячну енергію і перетворюють її на енергію хімічних зв'язків, потрібну для синтезу вуглеводів з вуглекислого газу. Як і в разі клітинного дихання, роль мембран, мабуть, полягає в «розфасуванні» великих квантів енергії на порції, достатні для утворення хімічних зв'язків.

Найменш зрозуміла і вивчена істинна роль рідкокристалічного стану в життєдіяльності біологічних систем. У цій царині більше запитань, ніж відповідей, а висунуті гіпотези ще чекають перевірки досвідом. Фізичні дослідження над живими клітинами є дуже складними як у технічному сенсі, так і щодо однозначної інтерпретації результатів. Адже, крім усього іншого, треба точно знати, які зміни вносяться в тонку структуру та властивості, наприклад, біомембран, застосовуваних у експериментальних методиках. По суті, вчені тепер перебувають лише на початку незвіданого шляху до таємниць живого. Навіть вивчені звичні рідинні кристали таять чимало загадок. Дуже важливо зрозуміти, якими особливостями будови мають володіти молекули, щоб утворити ті чи інші рідкокристалічні стани з певною структурою і властивостями. Наприклад, дотепер немає відповіді на питання, чи можливе існування нематрику в умовах низьких температур, наприклад мінус 60 °C, який має певну в'язкість. Якими ж мають бути молекули такої речовини? Це не тільки наукове питання, але й дуже складна прикладна проблема, оскільки сучасна техніка гостро потребує саме таких матеріалів. Існуючі ж речовини добре функціонують здебільшого за температури, вищої ніж мінус 20 °C, а якщо стає холодніше, то рідкокристалічні оптичні прилади мають досить сповільнену реакцію.

6. МЕТАМАТЕРІАЛИ

6.1. Особливості метаматеріалів

В останні роки революційну зміну в уявленнях про фізичні властивості матеріалів електроніки зробили метаматеріали. Вони являють собою композитні матеріали, що складаються з безлічі малих металевих і діелектричних елементів – *рамок, стрижнів, кілець, дисків* і т. ін. Якщо в таких структурах поширюється електромагнітна хвиля, довжина якої перевищує розміри цих елементів, вони відіграють таку саму роль, що й атоми та молекули в однорідній речовині під час поширення світла, тобто зумовлюють електричні, магнітні й оптичні властивості середовища.

Коефіцієнт відбиття електромагнітних хвиль залежить від реакції матеріалу на електричне і магнітне поля. Наприклад, у металах вільні електрони рухаються таким чином, щоб звести до мінімуму вплив зовнішнього електричного поля, тобто створюють протилежно напрямлене внутрішнє електричне поле, що зумовлює майже повне відбиття електромагнітних хвиль. У діелектриках електромагнітні хвилі частково проникають у матеріал і поши-

рюються в ньому; в цих умовах електрична поляризація (пружний зсув зарядів) зумовлює той або інший, але завжди **додатний коефіцієнт заломлення** ($n > 0$).

Метаматеріали, навпаки, характеризуються параметром $n < 0$. Компоненти метаматеріалу (рамки, кільця, стрижні й ін.) являють собою мікроскопічні соленоїди й конденсатори. Саме тому властивостями метаматеріалу можна керувати: на відміну від атомів і молекул, у яких симетрію розподілу електричних зарядів вже задано природою, металеві й діелектричні елементи можна спеціально підбирати і **конструювати** з елементів той або інший метаматеріал, задаючи його властивості. Комбінації вихідних металевих і діелектричних елементів метаматеріалу можуть зумовлювати такі характеристики, які неможливі в традиційних матеріалах, наприклад, **від'ємні значення коефіцієнта заломлення** у певному діапазоні частот. У результаті електромагнітні хвилі (в оптиці – промені світла) можуть не розсіюватися і не відбиватися від поверхні метаматеріалу, а ковзати вздовж неї.

Існування матеріалів з від'ємним коефіцієнтом заломлення n передбачив радянський фізик В. Г. Веселаго в 1967 р. Оскільки $n = \pm\sqrt{\epsilon\mu}$, то за умови, коли $n = -\sqrt{\epsilon\mu}$, ці матеріали (які в той час видавалися тільки уявними) повинні були б мати **одночасно від'ємні значення** як ϵ (діелектрична проникність), так і μ (магнітна проникність). Припущення про від'ємні параметри n , ϵ і μ не суперечить рівнянням Максвелла. Проте у подібних матеріалах традиційні явища електродинаміки й оптики в речовині істотно змінюються. Наприклад, виготовлена з такого метаматеріалу лінза не фокусує, а розсіює електромагнітні хвилі (світло), у той час, як плоский диск з метаматеріалу, навпаки, фокусує промені.

Об'єкт, виготовлений з метаматеріалу або облицьований ним, може стати «невидимим» для приладів, якими проводять спостереження у відповідному діапазоні частот, оскільки він не відбиває електромагнітні хвилі, а лише відхиляє їх. Що стосується такого

застосування метаматеріалів у техніці НВЧ, то, наприклад, на екрані радара буде видно тільки те, що розміщено поза об'єктом, захищеним метаматеріалом. На місці ж його самого буде «порожнеча».

Минуло понад тридцять років, перш ніж розрахунки В.Г. Веселаго реалізувалися на практиці. У 2006 р. американські і британські дослідники Д. Сміт і Дж. Пендрі вперше продемонстрували такий метаматеріал, що не відбиває мікрохвильове випромінювання. Він складався з великої кількості мініатюрних квадратних рамок з міді (розміром близько 3 мм); з одного боку, вони були прорізані, а краї біля прорізу вгнуті всередину. Учені наклеїли ці елементи на смужки зі склопластику сантиметрової ширини різної довжини. Зігнувши смужки, вони одержали десять концентричних кілець діаметром 6–12 см і вставили одне в одне так, щоб між ними був невеликий простір. У центрі конструкції утворився отвір діаметром шість сантиметрів. Попередні розрахунки показали, що мікрохвилі з довжиною близько трьох сантиметрів не можуть проникати всередину цієї системи кілець – вони будуть обгинати її так, що поміщений між ними мідний циліндр виявиться невидимим у цьому діапазоні хвиль.

Як повідомили Д. Сміт і Дж. Пендрі в журналі «Science», випробовування системи маскування із застосуванням метаматеріалів виявилися успішними. На екрані локатора замість мідного циліндра було видно тільки підставку, на якій він розміщувався. Мікрохвилі дійсно не проникали всередину конструкції, хоча через електричні втрати в метаматеріалі випромінювання помітно слабшало. Таким чином, був зроблений перший крок до створення маскувальних систем з метаматеріалів. Слід зазначити, що сучасні літаки-невидимки типу «Стелс» також маскуються, майже не з'являючись на екрані локатора. Однак у технології «Стелс» використовується зовсім інший принцип, а саме – спеціальні багатошарові покриття, що не відбивають НВЧ сигналу.

Уже досягнуто певних успіхів у створенні метаматеріалів для техніки НВЧ. Можна створювати поверхні з регульованими електромагнітними властивостями, що зможуть маскувати об'єкт відразу в декількох діапазонах частот. Над цим тепер працюють дослідники; приклад однієї зі структур, розроблених Дж. Пендрі, показано на рис. 6.1.

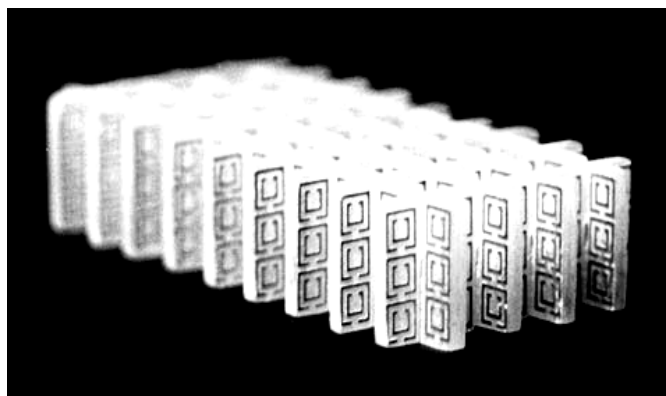


Рис. 6.1. Фотографія блока мікрохвильового метаматеріалу – композиту

Дослідження ведуться і в інфрачервоному діапазоні хвиль, тобто в безпосередній близькості від оптичної частини спектра. Так, В. Шалаєв і його колеги розробили матеріал, що екранує інфрачервоне випромінювання, довжина хвилі якого становить близько одного мікрметра. Теоретично він складається з багатьох тисяч золотих елементів розміром 750×170 нм, нанесених на скляну пластину у вигляді правильної сітки. В експерименті були використані найтонші плівки із системи золото–скло–золото (товщина кожного шару – 50 нм). Вертикально розміщені золоті плівки утворили своєрідні обкладинки крихітного квазіконденсатора. За певної довжини хвилі настає електричний резонанс. Відомо, що у вузькій ділянці спектра випромінювання (там, де спостерігаються електричний і магнітний резонанси) коефіцієнт заломлення матеріалу набуває від’ємного значення. Завдяки цьому випромінювання лише обгинає екран, не відбиваючись від нього.

Можливо з метаматеріалів можна буде виготовляти військову техніку майбутнього (наприклад, напрямлені антени, що мають

покриття для маскуванню від радарів). Для електроніки метаматеріали відкривають можливість реалізації нанолітографії на оптичних частотах, створення мікроелектронних пристроїв НВЧ і т. ін.

Таким чином, метаматеріали потрібні не тільки для військової техніки. Наприклад, нині розробляють мобільні телефони з нанопокриттям, що відхилятиме електромагнітне випромінювання, захищаючи від нього абонентів. Метаматеріали можуть зробити дійсну революцію і в оптиці. Вони потрібні для створення ідеальних лінз. Сучасні лінзи, фокусуючи світло, гублять (особливо в крайових зонах) деяку частину, що утримувалася в ньому, інформації, але оптичні прилади, виготовлені з метаматеріалів, мають передавати точне зображення. Здатність оптичних метаматеріалів до створення «суперлінз» може підвищити якість сучасних мікроскопів, оскільки досягне декількох нанометрів. Завдяки таким приладам розширюються можливості медичної діагностики і біологічних досліджень.

6.2. Середовища з від'ємною рефракцією

Як відомо з електродинаміки Максвелла, у звичайному середовищі напрями вектора напруженості електричного поля $\mathbf{E}$, вектора напруженості магнітного поля $\mathbf{H}$ та хвильового вектора $\mathbf{k}$ складають *правий триплет*, тобто описуються напрямками пальців *правої руки* (рис. 6.2, *right hand material* – RHM).

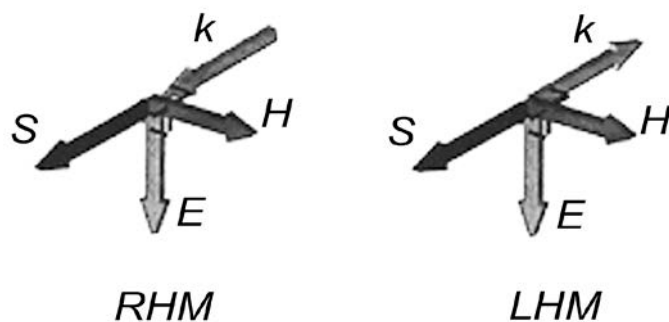


Рис. 6.2. Орієнтація векторів електромагнітного поля в звичайному матеріалі (RHM) та метаматеріалі (LHM)

Відповідно таке середовище називають *RHM*. Навпаки, у метаматеріалі ці вектори утворюють *лівий триплет* (рис. 6.2, *left hand material* – *LHM*). Однак і в *LHM* середовищі (метаматеріалі) вектор Пойтінга $\mathbf{S}$, що показує напрям поширення енергії, залишається в правому триплеті.

Таким чином, у *LHM* середовищі хвильовий вектор $\mathbf{k}$ виявляється антипаралельним вектору Пойтінга $\mathbf{S}$. Саме тому вважають, що в метаматеріалі поширюється *зворотна хвиля*. У цьому новому науковому напрямі термінологія ще не усталилася, і тому в публікаціях метаматеріал називають не тільки *LHM* середовищем, але також і матеріалом зі зворотною хвилею.

У мікрохвильовій електроніці наявність передавальних ліній з *1D* (одновимірною) зворотною хвилею далеко не є новим явищем, включаючи лампи зворотної хвилі. Пристрої зі зворотною хвилею використовують також у деяких антенах.

Новим у метаматеріалах (*LHM* середовищах) є можливість конструювання і використання *2D* (двовимірних) і навіть *3D* (тривимірних) ізотропних та однорідних середовищ, що підтримують поширення зворотної хвилі та характеризуються як середовище з від'ємною рефракцією (*negative refractive index*). За умови, що $n = -\sqrt{\epsilon\mu}$, такі середовища не відповідають поняттю «звичайне діелектричне середовище».

Закон Снеліуса, що визначає явище заломлення на межі двох середовищ, набуває зворотної форми. На рис. 6.3 порівнюється заломлення променя у разі переходу із середовища M_1 у середовище M_2 . Тангенціальні компоненти хвильового вектора $\mathbf{k}$ у першому і другому середовищах однакові: $k_{1t} = k_{2t}$ згідно із законом збереження моменту. Однак нормальні компоненти істотно різняться. Промінь, що падає зі звичайного *RHM* середовища M_1 у звичайне *RHM* середовище M_2 (верхня частина рисунка), заломлюється за добре відомим принципом, оскільки $n > 0$. У такому разі,

природно, напрям хвильового вектора $\mathbf{k}_2$ збігається з напрямом вектора Пойтінга $\mathbf{S}_2$.

Навпаки, у нижній частині рисунка *LHM* середовище M_2 являє собою метаматеріал з $n < 0$. За такої ж тангенціальної компоненти вектора $\mathbf{k}_2$ його нормальна компонента від'ємна. Поширюється зворотна хвиля, для якої напрям хвильового вектора $\mathbf{k}_2$ протилежний напрямку вектора Пойтінга $\mathbf{S}_2$.

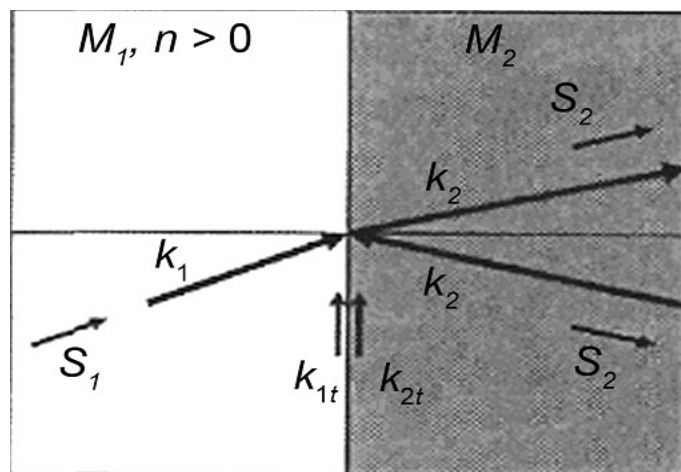


Рис. 6.3. Заломлення променя на межі середовищ M_1 і M_2 для звичайного матеріалу (вгорі) і метаматеріалу M_2 (внизу)

Для пояснення суті хвильових процесів, що відбуваються в метаматеріалі, на рис. 6.4 показано більш детальну картину: падіння хвильового фронту на метаматеріал під кутом 45° до нормалі. Частина енергії відбивається (*reflection*) за звичайним законом – кут відбиття дорівнює куту падіння. Спостерігаються дві заломлені хвилі: одна поширюється за звичайним законом з нормальним фазовим фронтом, а друга має незвичайне заломлення – з від'ємним коефіцієнтом.

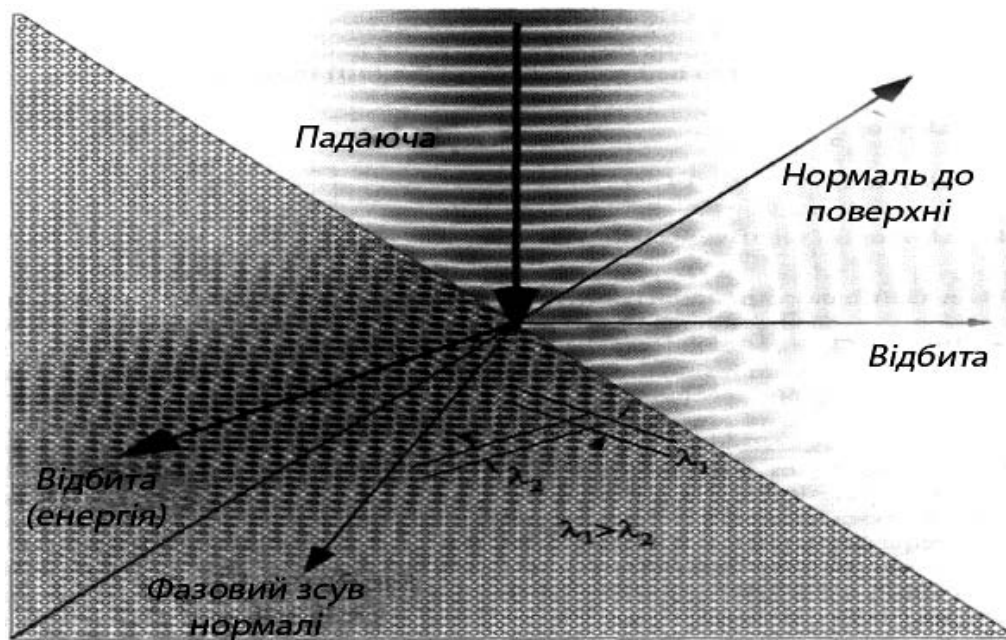
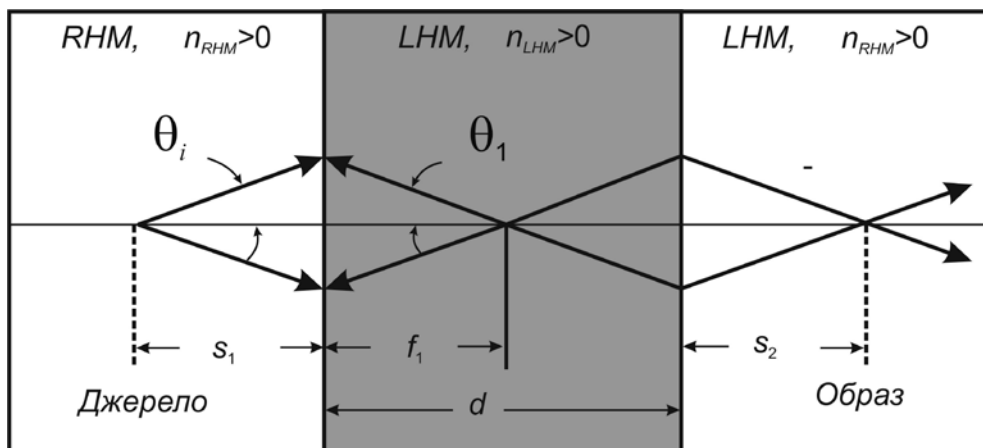


Рис. 6.4. Поширення хвильового фронту в метаматеріалі

Для пояснення особливостей метаматеріалу на рис. 6.4 показано випадок, коли плоскопаралельна пластинка метаматеріалу (LHM середовища) поміщена між двома звичайними RHM середовищами, освітлюється розбіжним пучком із джерела. Тут виявляються вже не розсіювальні, а фокусувальні властивості середовища зі зворотною хвилею, які можуть набути застосування в оптиці (рис. 6.5).

Тепер доречно пояснити зміст часто вживаного терміна «метаматеріал». Грецьке слово «*meta*» означає «по той бік» і вказує на трансцендентний (що виходить за межі звичайності) характер електродинамічних властивостей певних матеріалів.



6.3. Штучні діелектрики з $\epsilon_{\text{еф}} < 0$

Електромагнітні хвилі можуть поширюватися як у вакуумі ($\epsilon = 1$, $\mu = 1$), так і в діелектричному середовищі з певними діелектричною і магнітною проникністю. Параметри ϵ і μ цілком визначені для кожного конкретного матеріалу і зумовлені тією або іншою атомною чи молекулярною структурою того або іншого матеріалу. У структурі звичайного матеріалу відбуваються електрична поляризація (поділ зарядів з утворенням електричного моменту) і намагнічування (орієнтація магнітних моментів) елементів цієї структури – атомів або молекул. Властивості самих атомів або молекул обумовлені фундаментальними законами фізики; вони завжди приводять до додатних *статичних* значень ϵ і близьких до одиниці величин μ речовини.

Винятком, однак, є ті діапазони частот змінного електромагнітного поля, за яких спостерігаються **власні резонансні явища** – як для поляризації, так і для намагнічування. Наприклад, те або інше значення ϵ означає ступінь «піддатливості» діелектрика (системи електричних зарядів) до утворення в ньому електричного моменту внаслідок дії зовнішнього електричного поля впливу. Реакція цієї системи зарядів не є миттєвою – у міру збільшення впливу частоти поля рано чи пізно виявляється інерція «відгуку»-поляризації. Коли фаза «відгуку» (пружного зсуву зарядів) відстає від фази прикладеного поля, то такий відгук має від’ємне значення ϵ . Аналогічні процеси можуть відбуватися і в разі намагнічення, зумовлюючи від’ємну величину μ .

Таким чином, у досить вузькому діапазоні частот, за якого відбувається резонанс «відгуку», можливі від’ємні ϵ і μ , але цей діапазон супроводжується дуже високим поглинанням електромагнітних хвиль. Резонанс для іонної поляризації відбувається

в діапазоні інфрачервоних хвиль (за частоти 10^{13} Гц), а для електронної – у діапазоні ультрафіолетових хвиль (за частот більших за 10^{16} Гц), що далеко від діапазону мікрохвиль (10^9 – 10^{11} Гц). У п'єзоелектрику також можливий електромеханічний резонанс (що призводить до від'ємної величини ϵ), але такий резонанс, навпаки, відбувається за низьких частот (10^4 – 10^7 Гц) порівняно з НВЧ. Таким чином, на перший погляд видається хибним виникнення резонансних явищ у *суцільному однорідному середовищі* в діапазоні НВЧ. Саме тому мікрохвильовий1 метаматеріал конструюється з *несуцільного й неоднорідного* середовищ. Метаматеріали завжди є композитами.

Таким чином, у природній структурі атомів і молекул завжди $\epsilon > 0$ поза фундаментальними резонансами електричної поляризації. Однак їх діапазони нижчі від мікрохвильового діапазону. Для забезпечення необхідної умови $\epsilon < 0$ можна створити штучну структуру з резонансами, що складається з невеликих елементів порівняно з довжиною електромагнітної хвилі, але великих порівняно з атомами.

Матеріалами з від'ємною діелектричною проникністю є метали (нижче від частоти плазмового резонансу). Таке поведіння металів зумовлено «плазмонами» – реакцією на електричне поле майже вільних електронів в іонних ґратках. Плазмова частота залежить від концентрації електронів n та їхньої ефективної маси $m_{\text{еф}}$, що визначає рухливість: $\omega_{\text{пл}}^2 = ne^2/m_{\text{еф}}$. Оскільки в металах $\epsilon < 0$, то стала поширення електромагнітної хвилі в такій електронній плазмі є уявною величиною. Відповідно електромагнітні хвилі, що падають на плазму ззовні, випробовують реактивне поглинання і відбиття.

Задовго до реалізації метаматеріалів були вивчені і застосовувалися в радіолокації штучні діелектрики. Для пояснення їхніх особливостей важливо відзначити, що поведінка сталої поширення за частоти, нижчої від плазмової частоти в металах, нагадує *частоту відсікання мод у хвилеводах*, нижче від якої хвиля в хвилеводі поширюватися не може, і її можна уявляти як індуктивно-

навантажений простір. Це явище використовують у «штучних діелектриках» – середовищах, що сповільнюють електромагнітну хвилю, оскільки вони складені з періодично розташованих металевих куль. «Штучним діелектриком» можна моделювати плазму з від’ємною рефракцією (від’ємним коефіцієнтом заломлення). Дійсно, певним чином розташовані в діелектричному середовищі металеві диски, сфери, дротики й інші вкраплення у разі опромінення їх мікрохвилями можуть імітувати середовище з від’ємною ефективною проникністю ($\epsilon_{\text{ef}} < 0$). Для реалізації такого середовища потрібно зменшувати високе поглинання електромагнітних хвиль (високе поглинання характерне для звичайної плазми), як і *зниження частоти* плазмового резонансу, яка залежить від концентрації електронів та їх рухливості. Це потребує конструювання метаматеріалу у вигляді петель з тонких дротиків, організованих у періодичну структуру. Завдяки просторовому обмеженню руху електронів ефективна об’ємна концентрація електронів у тонких дротиках знижується, що зменшує частоту плазмового резонансу. Але більш істотною є та обставина, що самоіндукція в ґратках дротиків виявляється в різкому збільшенні ефективної маси електронів, рух яких обмежений дротиками. Загалом у такій структурі плазмова частота відчутно знижується, досягаючи гігагерцевого діапазону частот.

Таким чином, ґратки з тонких металевих дротиків завдяки їх *плазмоподібному* поведженню здатні забезпечити поведження структури на мікрохвилях як середовищах з від’ємною ефективною діелектричною проникністю.

6.4. Штучні середовища з $\mu_{\text{ef}} < 0$

Метаматеріал повинен мати не тільки від’ємну величину ϵ_{ef} , але й від’ємну величину магнітної проникності μ_{ef} . Від’ємний внесок у величину $\mu = 1 + \chi$ робить діамагнетизм, для якого магнітна сприйнятливість $\chi < 0$. Але, оскільки майже завжди $\chi \ll 1$, то й величина μ у будь-яких діамагнетиках все ж таки залишається

додатною (і навіть у надпровідниках, де $\chi = -1$ і $\mu = 0$, магнітна проникність все ще невід’ємна).

Для досягнення від’ємної величини ϵ_{ef} використовується ефект $\epsilon < 0$, що *реально спостерігається в плазмі*, частоту якого спеціальними технологічними методами вдалося знизити до діапазону мікрохвиль. Оскільки між магнітними й електричними явищами немає повної симетрії (у природі існують тільки електричні заряди, магнітних зарядів немає), то через зниження плазмової частоти неіснуючої «магнітної плазми» домогтися великої діамагнітної сприйнятливості (для забезпечення $\mu_{\text{ef}} < 0$) неможливо. Тому для цього застосовують *штучні методи*.

Технологічні методи дозволяють виготовляти різні конструкції, для яких $\mu_{\text{ef}} < 0$. Один з таких методів, застосованих у метаматеріалах Дж. Пендрі, показаний на рис. 6.6. Магнітне поле $\mathbf{H}$ напрямлено перпендикулярно до площини кілець.

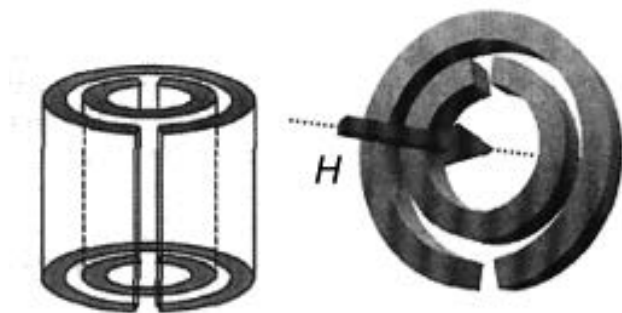


Рис. 6.6. Щілинний резонатор, виготовлений в об’ємному (а) і планарному (б) варіантах

Метаматеріал конструюють з мініатюрних металевих циліндрів. Їх структура нагадує плоско-паралельні конденсатори, згорнуті вздовж однієї осі. Щілинні резонатори мають велику ємність між кільцями, що зумовлює наявність між кільцями наведеного ззовні сильного електричного поля. Крім того, хоча електричні заряди і не можуть проходити крізь щілини між пластинами, магнітні поля (орієнтовані так, як показано на рис. 6.6, б) індукують одночасно струми в обох кільцях. Як показують розрахунки, наведена

структура робить помітний внесок у магнітну сприйнятливість χ , у результаті чого ефективна магнітна проникність стає від'ємною: $\mu_{\text{ef}} < 0$.

Описаний спосіб виготовлення метаматеріалу – композиту зі штучно створених резонансних елементів – не єдиний. Нині розроблено кілька композиційних структур такого типу також із застосуванням планарної або об'ємної структури, створеної з діелектричних резонаторів.

6.5. Планарні та об'ємні метаматеріали

Композити можна побудувати, наприклад, з великої кількості елементів, що резонують на радіочастотах і НВЧ. Резонансні контури створюють з паралельно або послідовно ввімкнених індуктивностей (металевих котушок) і ємностей (металевих діелектричних шарів).

Індуктивності і ємності давно використовують на радіочастотах, де вони мають цілком макроскопічні розміри. Однак, використовуючи сучасні мікротехнології, індуктивності та ємності можна виготовити дуже малими й утворити з них плоску регулярну структуру (рис. 6.7). Наприклад, за допомогою

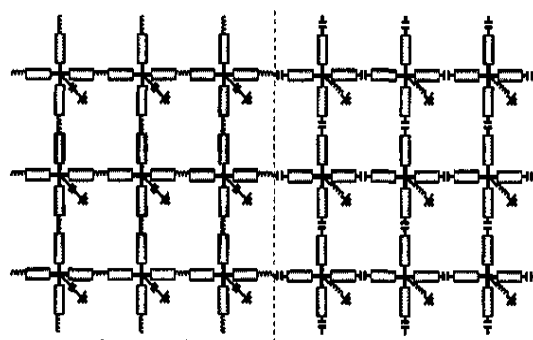


Рис. 6.7. Теоретично сконструйована двовимірна структура з ємностей та індуктивностей

електронно-променевої літографії були сконструйовані правообертальні середовища – планарні (2D) метаматеріали (рис. 6.8). Металеві «гамма-діони» – хіральні фігури – були створені іонним травленням титано-золотої плівки. Заломлення світла вказує на наявність поширення зворотної хвилі у такій структурі, що характеризується як середовище із від'ємною рефракцією.

Планарний метаматеріал, що ґрунтується на системі діелектричних резонаторів. Лівосторонні метаматеріали мають від'ємні

ефективну діелектричну та магнітну проникність одночасно і як результат – від’ємний коефіцієнт заломлення, що забезпечує поширення електромагнітних хвиль у зворотному напрямку.

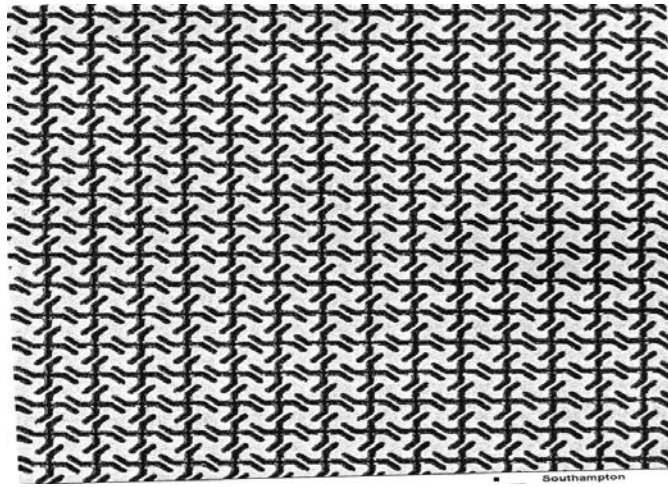


Рис. 6.8. Реалізована двовимірна (планарна) структура метаматеріалу для дослідження в оптичному діапазоні частот. (Фотографію отримано за допомогою сканувального електронного мікроскопа)

Звичайні метаматеріали можна класифікувати головним чином на два типи: один – це комбінація високодобротного поляризаційно-селективного магнітного та електричного резонаторів, таких як комбінація кільцевих резонаторів з тонкими дротами, а другий – передавальна лінія з послідовно ввімкненими та шунтувальними індуктивностями. Незважаючи на те, що метали добрі провідники, вони можуть бути причиною великих утрат енергії, якщо їх застосовувати в резонаторних секціях на сантиметрових і особливо на міліметрових хвилях. З цієї причини виникла потреба запропонувати та розробити нову конфігурацію метаматеріалу без резонансних металевих елементів.

Було реалізовано двовимірний метаматеріал з від’ємним коефіцієнтом заломлення, що складається з паралельних пластин хвилеводу, в якому розміщено квадратну сітку **діелектричних резонаторів** у формі дисків. Колективна та мікроскопічна поведінка діелектричних резонаторів під фундаментальним впливом *TE* резонансу зумовлює від’ємний коефіцієнт проникності, тоді

як паралельні пластинки хвилеводу, розташовані під резонаторами, забезпечують від'ємну ефективну діелектричну проникність. Таким чином, створюються умови для випромінювання хвиль з поляризацією, що відповідає ліворукості.

По суті діелектрично-резонаторні схеми складаються з комбінації TE і TM резонансів діелектричних резонаторів, робота яких відповідає круглим резонаторам і тонким дротинкам відповідно. Таким чином, оперування потребує високої якості (Q -фактора) для діелектричних резонаторів, тобто великого значення коефіцієнта співвідношення діелектричних констант між діелектричними резонаторами та середовищем для усунення збудження резонаторів через їх зв'язки.

На практиці дуже важко налагодити обидві TE і TM резонансні частоти діелектричного резонатора через обмеженість робочих частот та діелектрично-резонансну схему. Її конструкція ґрунтується на взаємних зв'язках між діелектричними резонаторами. Відомо, що ефективна діелектрична проникність у прямокутному металевому хвилеводі стає від'ємною, якщо частоти нижчі за частоту відсікання. Для прямокутного хвилеводу, що працює на частотах, нижчих від частоти відсікання, в середину якого поміщено кільцеві зв'язані резонатори, було запропоновано й продемонстровано лівосторонній ефект в одновимірній моделі, оскільки зв'язані кільцеві резонатори мають від'ємну ефективну проникність.

Запропонована структура з діелектричних резонаторів та плоско-паралельних пластин забезпечує менші електричні втрати порівняно зі структурою, що складається з кільцевих діелектричних резонаторів у позамежовому хвилеводі. Є дві переваги: 1) структура діелектричного резонатора не потребує складних металевих структур, щоб реалізувати від'ємну магнітну проникність; 2) замість аналогічного прямокутного хвилеводу, в якому видалено бокові стінки, використовують плоско-паралельні пластини TE мод.

Геометрію метаматеріалу на діелектричних резонаторах показано на рис. 6.9. Вона складається з плоско-паралельних пластин хвилеводу (*conducting plates*) та квадратної ґратки, в якій розміщено діелектричний резонатор дискової форми в площині посередині між плоско-паралельними пластинами. Хвилевід складається з двох паралельних пластин, розміщених на відстані d , та середовища (*host medium*) з діелектричною константою ϵ_{BG} . Діелектричні резонатори дискової форми мають діелектричну сталу ϵ_{DR} , висоту h та діаметр a . Період ґратки p та осі діелектричного резонатора перпендикулярні до плоско-паралельних пластин. Електричний вектор падаючої хвилі (*incident wave*) міститься на одній площині з пластинами хвилеводу; таким чином, TE мода є основною.

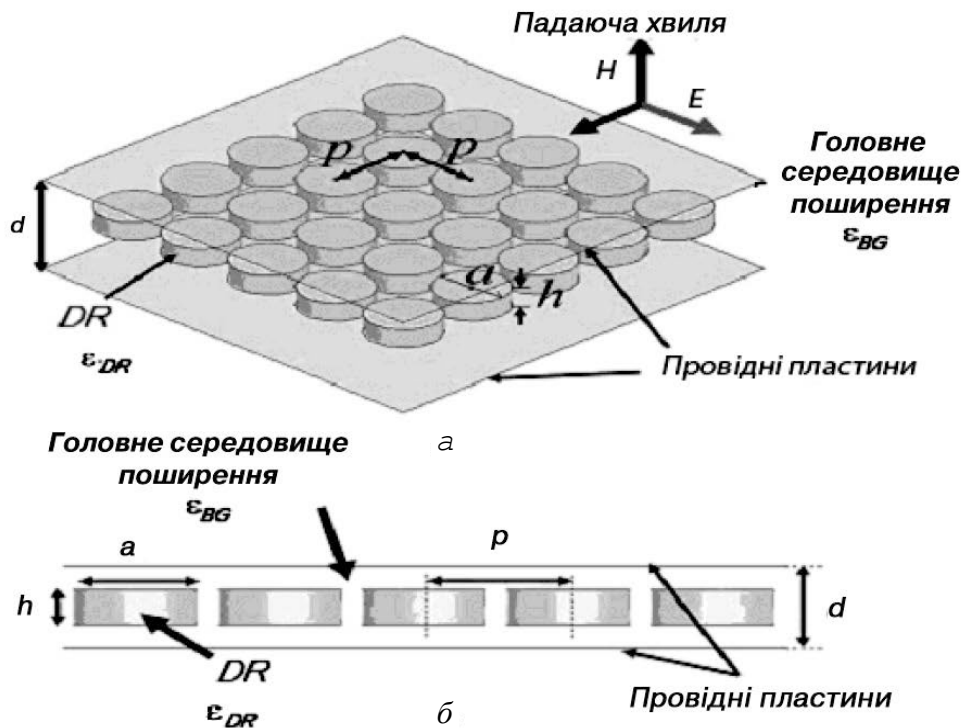


Рис. 6.9. Структура планарного метаматеріалу на діелектричних резонаторах

Висоту діелектричних резонаторних дисків вибрано меншою порівняно з радіусом диска; тому це TEM_{01} мода, поведінка якої така, як і магнітного диполя, розміщеного вздовж осі діелектричного резонаторного диска, тобто перпендикулярно до плоско-паралельних пластин. Слід зазначити, що ефективна магнітна проникність

не суттєво залежить від типу ґратки, але залежить від щільності діелектричного резонатора. Отже, структуру можна використовувати в двовимірній лівосторонній метаматеріальній структурі, одночасно поєднуючи від'ємні ефективну магнітну та діелектричну проникність.

Просторові (3D) структури метаматеріалів, одну з яких зображено на рис. 6.10, також є предметом інтенсивних досліджень. Їх можна буде застосовувати у мікрохвильових фільтрах та антенних решітках.

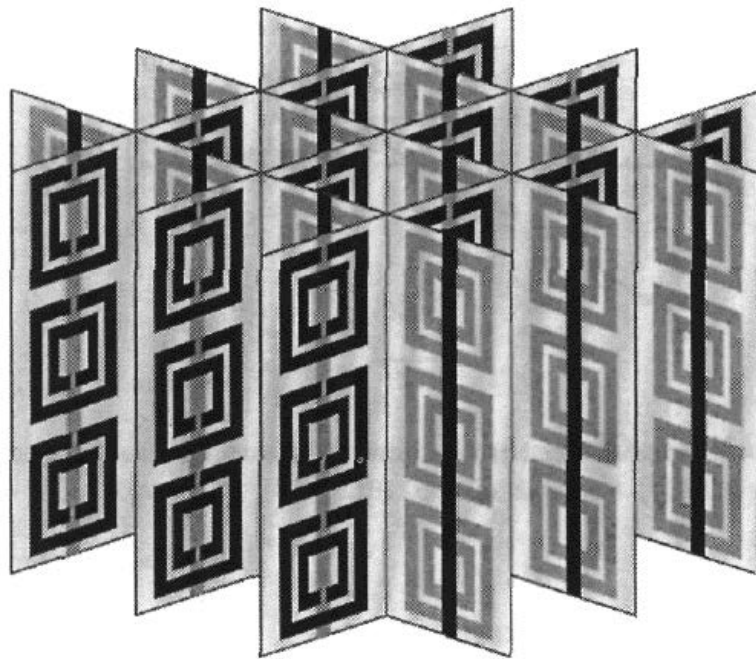


Рис. 6.10. Реалізована тривимірна структура метаматеріалу для досліджень у мікрохвильовому діапазоні частот

Для застосування в оптичних приладах реалізація метаматеріалів почасти потребує застосування нанотехнологій.

7. НАНОФІЗИКА І РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ

7.1. Особливості наностану речовини

Великий інтерес до дослідження матеріалів у нанорозмірному стані зумовила різюча зміна фундаментальних фізичних, хімічних

і біологічних властивостей речовин, коли їх складові елементи зменшуються до нанометрових розмірів саме завдяки їх величині, формі, хімічним властивостям поверхні і топології. Наприклад, шести-нанометрові гранули міді мають у п'ять разів вищу твердість, ніж звичайна мідь; напівпровідник селенід кадмію (CdSe) може набувати будь-якого забарвлення залежно від керованих за розмірами його гранул. Очевидно, що в наночастинках CdSe змінюється значення забороненої зони в спектрі електронних станів. Отже, властивості малих частинок речовини значно відрізняються від властивостей масивного матеріалу. Такі особливості наноматеріалів викликали великий науковий і технічний інтерес, і ця галузь стала ареною активних досліджень. З'явилися нові молекулярні технології і очікуються подальші великі «прориви» у технології матеріалів, що дозволять згодом створювати їхню структуру – атом за атомом.

***Нанофізика** охоплює велику частину фізичної науки, де стикаються різноманітні розділи фізики, хімії і навіть біології. Ця галузь фізики швидко розвивається, оскільки наноструктури мають великі перспективи застосування у військових, космічних, а також комерційних інформаційних та біологічних технологіях.*

Відомо, що зменшення розмірів блоків-кристаліків у речовині (передусім у феромагнетиках і сегнетоелектриках) може призводити до істотної зміни їхніх властивостей. Такі зміни виникаються, коли середній розмір кристалічних зерен зменшується до 100 нм. Зміна фізичних властивостей матеріалів найбільш помітна, якщо розміри зерен менші за 10 нм.

Полікристалічні дрібнозернисті матеріали із середнім розміром зерна від 50 до 150 нм іноді називають **субмікрокристалічними**, а якщо середній розмір зерна стає меншим за 50 нм – то **нанокристалічними**. У цих випадках поняття «далекий порядок» розміщення атомів речовини вже не можна застосовувати.

Термін «нано» походить від грецького слова «nanpos» – карлик. Основні типи нанокристалічних структур показано на рис. 7.1. Їх характерні розміри становлять 5 – 300 нм.

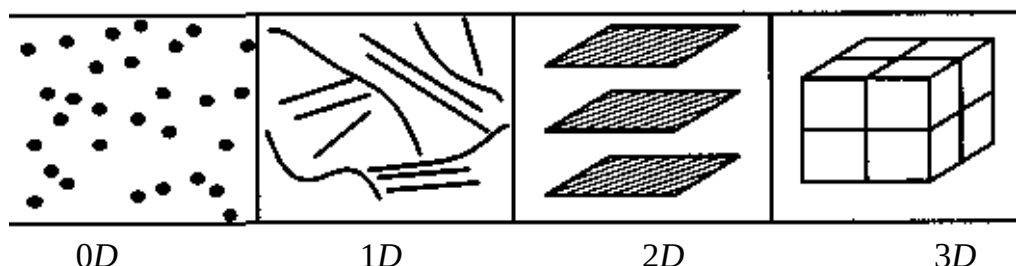


Рис. 7.1. Типи нанокристалічних матеріалів: 0D – нульвимірні кластери (квантові точки); 1D – одновимірні кластери (нанотрубки та квантові нитки); 2D – двовимірні наноматеріали (плівки і шари), 3D – тривимірні структури (нанокомпозити)

Щоб уявити реальні розміри елементів та структур, з якими оперує нанофізика, на рис. 7.2 у логарифмічному масштабі порівнюються розміри атома, молекули, квантової точки, колоїдної частинки золота, бактерії і живої клітини. Нанокластери, до яких належить квантова точка, більші ніж атом і молекула, але менші ніж бактерії і клітини. Об'єкти нанофізики мають характерні розміри – 10–300 нм.



Рис. 7.2. Порівняння розмірів різних мікроскопічних об'єктів

Нанооб'єкти можна порівняти із кристалами, оскільки і в тих, і в тих атоми впорядковані. За розміром між звичайними кристалами і нанокристалами розміщені мікрокристали. Умовною межею між мікрокристалами і кристалами можна вважати «характерний розмір» близько 40 – 50 мкм.

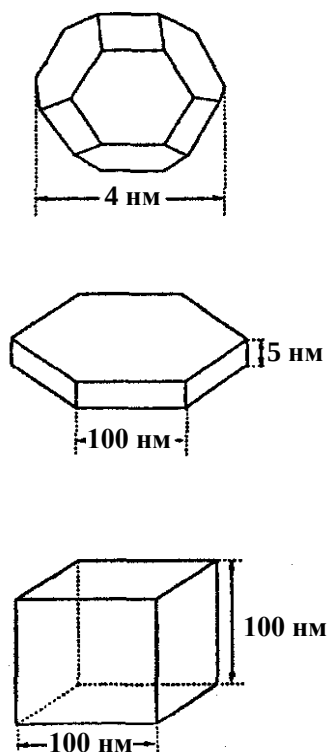


Рис. 7.3. Різні форми оксиду магнію MgO :
4 нм – наночастинка,
 $5 \times 100 \text{ нм}^2$ – мікрокристал,
 $100 \times 100 \text{ нм}^2$ – кристал

Історично *кристали* були вперше визначені за правильною формою їх граней, яка характерна для кожного типу кристалів. Але у дуже малих частинках ця специфічна відмінність кристалів порушується. На прикладі кубічного кристала оксиду магнію (MgO) (рис. 7.3) показано значну розбіжність в огранюванні кристалів, мікрокристалів і наночастинок.

На цьому прикладі можна переконатися, що зміна розмірів призводить до зміни форми кристала. Якщо розміри перевищують $100 \times 100 \text{ нм}^2$, то у розміщенні атомів переважає кристалічний далекий порядок, і кристал MgO має звичайну кубічну форму. Але **мікрокристали** MgO вже мають тенденцію до гексагональної форми, у той час, як **нанорозмірний** кристалик набуває форми додекаедра.

Деякі з наноматеріалів завжди мають близький порядок розміщення атомів. До них належать добре вивчені аморфні металеві сплави (металеві стекла). Технічні характеристики таких речовин значно змінені, що дозволяє створити, наприклад, феромагнетики з такими магнітними властивостями, яких не можна досягти в матеріалах з далеким порядком розміщення атомів.

Властивості поверхні твердого тіла істотно відрізняються від його об'ємних властивостей. Річ у тім, що на поверхні кристала регулярні електронні зв'язки атомів «обірвані», унаслідок чого рівноважна структура поверхні побудована по-іншому, ніж структура об'єму. Дослідження показали, що на поверхні кристала змінюється кількість атомів в елементарній комірці, утворюється інша симетрія структури, а також змінюються частоти коливань кристалічних ґраток (частоти фононів).

У результаті на поверхні кристала змінюється (зазвичай, знижується) температура Дебая кристала і відповідно зменшується його температура плавлення. Зниження температури плавлення приповерхневого шару широко використовують у мікроелектронній технології, наприклад, для створення епітаксціальних шарів. На поверхні змінюється і елементарна комірка кристалів.

Ці властивості є фундаментальними, оскільки вони визначаються особливістю зв'язків атомів у твердих тілах.

Температура плавлення наноматеріалів може відчутно знижуватися. Експериментальну залежність температури плавлення мікро- і наночастинок двох різних речовин – золота (що має металевий зв'язок) і напівпровідника сульфіду кадмію (з іонно-ковалентним зв'язком) показано на рис. 7.4. Видно, що зниження температури плавлення для наночастинок може досягати 1000 К, що й використовується в нанотехнологіях.

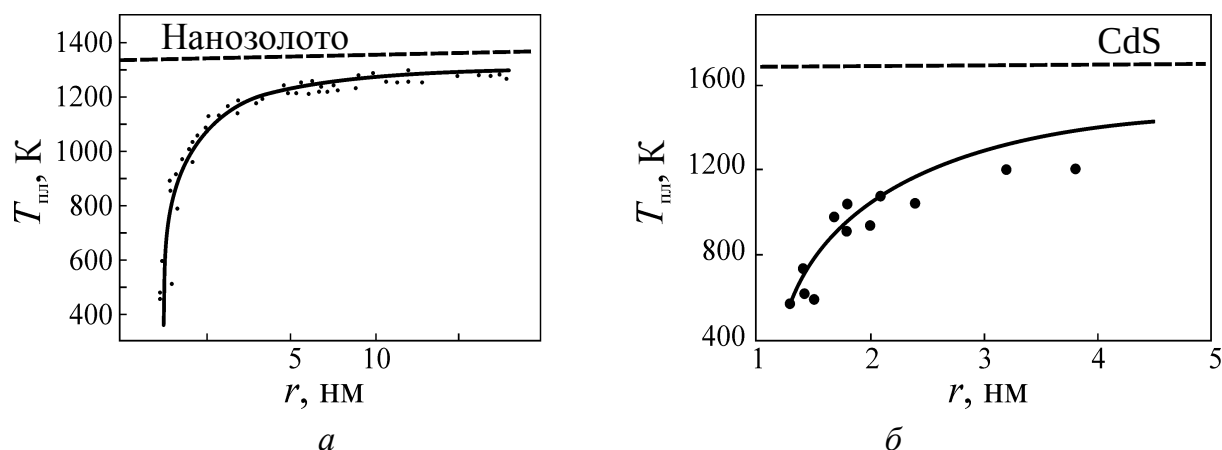


Рис. 7.4. Експериментальні дані про температуру плавлення:
 а – типового металу (золота); б – типового напівпровідника (CdS)
 залежно від розміру частинок (горизонтальними лініями показано
 температуру плавлення макроскопічних зразків)

7.2. Поверхневі та об'ємні властивості

Головна причина відмінності наноматеріалів від звичайних матеріалів полягає в тому, що такі речовини мають *дуже велике значення коефіцієнта відношення кількості атомів на поверхні*

до кількості атомів в об'ємі. Чим менший розмір нанокластера, тим більше вплив властивостей поверхні переважає над об'ємними властивостями.

У певному сенсі наноструктури дозволяють трансформувати властивості поверхні кристала в об'ємні властивості. Залежно від співвідношення поверхні кластерів до їхнього об'єму властивості тієї або іншої речовини в наноструктурованій формі виявляються досить різними. Тому, змінюючи розміри і форми нанокластерів, ці властивості можна цілеспрямовано змінювати. Крім того, істотно змінюється і **структурний стан** самого зерна нанокластера. Дефекти кристалічної структури, типові для монокристалів і великих (понад 100 мкм) кристалів у полікристалах, такі як дислокації (які зазвичай мають густину близько 10^4 см^{-2}), а також вакансії і дефекти пакування (з густиною $10^6 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$) у наноматеріалі часто не можуть утримуватись всередині зерна і виходять на поверхню, перетворюючи **структуру зерна в майже бездефектну**. Однак у масиві нанокластерів – нанокомпозиті – міжзеренні межі вирізняються нестабільністю структури, і тому для нанокристалічних об'ємних матеріалів характерна висока дифузійна рухливість атомів, що на 5 – 6 порядків вища, ніж у звичайних полікристалічних матеріалах.

Теоретичну модель утворення нанокластерів різного розміру показано на рис. 7.5. Вважається, що всі міжатомні зв'язки сферично симетричні (модель щільнопакованих пружних куль). У найпростішому випадку в цій моделі один атом оточений 12 атомами, оскільки 12 – максимальне координаційне число. Очевидно, що всього у першому кластері утримується 13 атомів. Тоді відношення кількості атомів на поверхні (12) до кількості атомів в об'ємі (1) дорівнює 92%.

Кластер

Кількість атомів

Відношення %

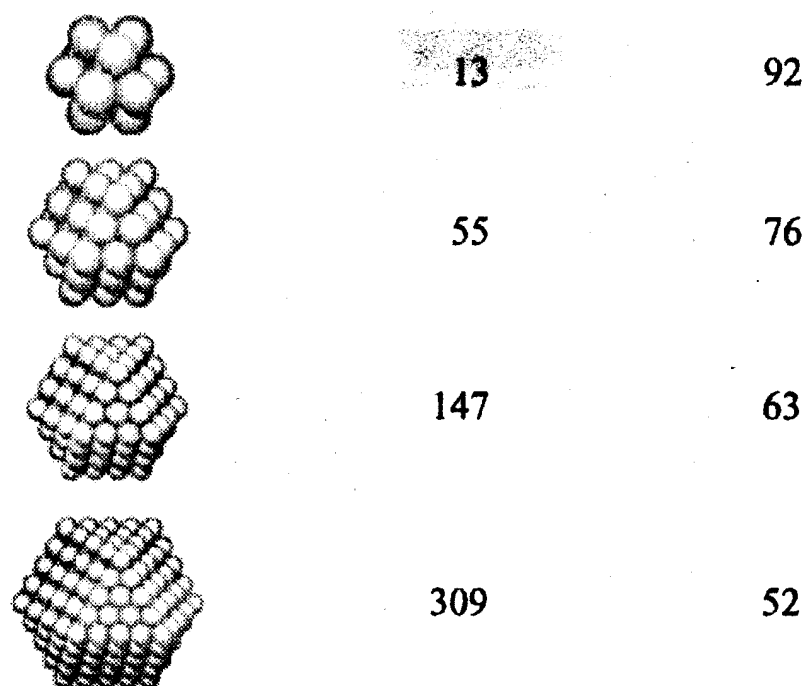


Рис. 7.5. Відношення кількості атомів усередині кластера до кількості атомів, розміщених на поверхні

У другому кластері (рис. 7.5) на поверхню додається ще один шар атомів, так що загальна їх кількість дорівнює 55, а відношення кількості поверхневих атомів до об'ємних становить 76%. Зі збільшенням кількості атомів у кластерах уже близько половини з них містяться всередині об'єму кластера. Узагальнені дані про поверхневу частину атомів у наноструктурах залежно від величини кластера показано на рис. 7.6. Якщо розмір частинок становить 4 нм, близько 50% з них виходять на поверхню.

Описаний вище «розмірний» ефект впливає не тільки на властивості кристалічної ґратки, але й на енергетичний спектр електронів у кластері (наприклад, змінюється енергетичний спектр електронів у напівпровідниках). З'являються нові можливості створення напівпровідникових приладів з використанням наностану електронів у напівпровіднику.

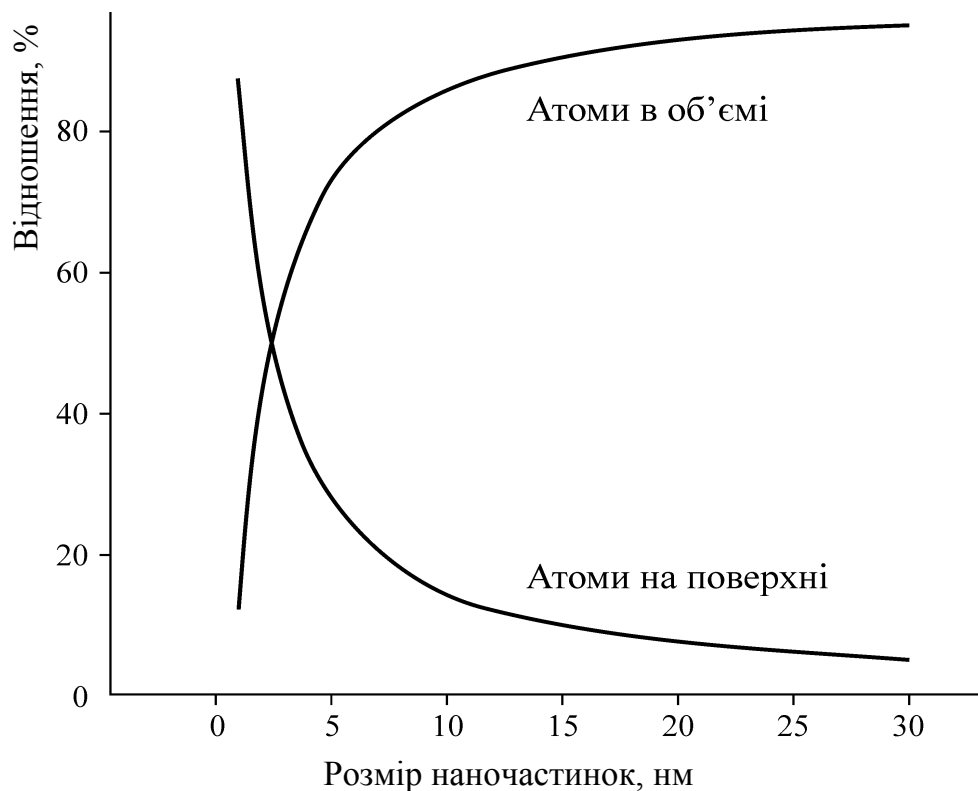


Рис. 7.6. Відношення кількості атомів, що виходять на поверхню нанозерна, до кількості атомів, що містяться в об'ємі залежно від розміру частинок у нанометрах

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються і магнітні властивості речовин, особливо тих, котрі є феро-, антиферо- і феримагнітними. У компактованих з кластерів ближнього порядку магнітних матеріалах з'являються нові, корисні для технічного застосування властивості.

Зменшення розмірів кластерів-зерен є ефективним методом керування багатьма властивостями твердих тіл. Для таких прогнозів є вагомі підстави. Малий розмір зерна призводить до великих змін структури твердого тіла. Якщо вважати (у грубому наближенні) форму зерна сферичною із діаметром d і товщиною межі t , то частина міжзеренних меж у загальному об'ємі зерна становитиме:

$$\Delta V/V = [\pi d^3/6 - \pi/6(d - 2t)^3] / [\pi d^3/6] \cong 6t/d.$$

За товщини межі t на поверхневий шар 3 – 4-атомних моношарів (0,5 – 1,5 нм) припадає до 50% усієї речовини. Для звичайних

кристалів і полікристалічних речовин це відношення становить $10^{-9} - 10^{-6}$ відповідно.

Сама міжзеренна межа нанокompозиту відрізняється нестабільністю структури, тому і нанокристалічні компактовані матеріали характеризуються високою *дифузійною рухливістю атомів*, що на 5 – 6 порядків вища, ніж звичайні полікристалічні матеріали. Підвищення дифузії в нанокристалічних матеріалах може зумовлюватися такими причинами:

- більш низькою концентрацією домішок у міжкристалітних межах порівняно з межами звичайного типу, характерними для полікристалів;

- можливістю прискореної дифузії уздовж міжкристалітних меж, що зв'язані між собою й утворюють майже безперервну ґратку;

- цілком припустимо, що структури міжкристалітних меж у нано- і звичайних полікристалах досить сильно розрізняються через наявність пористості у нанокристалічних матеріалах, що також прискорює дифузію.

Проведені дослідження різних наноматеріалів (Pd, Ag, TiO₂, MgO, WO₃, ZnS), а також нанокompозитів (Ag–Mg, Ag–WO₃) показали, що компактований нанокристалічний матеріал у всіх випадках має майже однорідну структуру. Дуже часто спостерігаються когерентні подвійні межі, але ділянки зерен характеризуються періодичною атомною структурою.

7.3. Квантоворозмірні ефекти

Залежність властивостей твердого тіла від його розміру характерна для фізики і спостерігається в багатьох випадках. Наприклад, у *п'єзоелектрику* частота електромеханічного резонансу і значення діелектричної проникності залежить від розмірів кристала. Магнітна проникність *ферромагнітних* плівок і діелектрична проникність *сегнетоелектричних* плівок залежать від їх товщини.

Але найбільше *розмірний ефект проявляється для наночастинок*. Коли речовина береться в таких малих кількостях, її навіть

не можна однозначно вважати ізоляторами, провідниками або напівпровідниками. Наприклад, прості хімічні елементи – метали, взяті у кількості 20, 50 і 100 атомів, будуть послідовно проходити стадію ізолятора, напівпровідника і провідника відповідно. Річ у тім, що за розмірів 1 – 10 нм починають виявлятися **хвильові властивості електронів**.

Електроніку насамперед цікавлять електричні властивості речовини. На *електропровідність* (інакше – електроперенесення заряду, або електричний транспорт) нанорозмірних структур впливає ефект **квантування** енергетичного спектру електронів, а на найменших відстанях починають позначатися їх хвильові властивості. У твердому тілі довжина когерентності електронної хвилі за звичайної температури становить декілька нанометрів. Розмірний ефект виникає, якщо довжина тіла, принаймні в одному вимірі, стає порівнянною з деякою критичною величиною $l_{\text{кр}}$.

Для *класичних* розмірних ефектів $l_{\text{кр}}$ – це класична величина, наприклад дифузійна довжина, або довжина вільного пробігу електронів і т.ін. Квантоворозмірні ефекти, що виникають у нанорозмірних електронних структурах спостерігаються тоді, коли роль критичної довжини $l_{\text{кр}}$ відіграє **довжина хвилі де Бройля λ для електронів**, тобто коли розмір структури хоча б в одному вимірі має порядок λ . Таким чином, квантоворозмірні ефекти зумовлює **хвильова природа електронів**.

У нанорозмірних ділянках поведінка електронів визначається відбиттям електронних хвиль від меж розділу таких ділянок, а також інтерференцією електронних хвиль або проходженням хвиль крізь потенціальні бар'єри, квантуванням енергії електронів, просторово обмежених у своїх переміщеннях, проходженням електронів крізь нанометрові діелектричні прошарки, квантуванням електроопору квантових ниток (проводів) і т.ін.

Новими фундаментальними явищами у нанорозмірних структурах є квантове обмеження, тунелювання, балістичний транспорт

і квантова інтерференція. Фізична природа всіх цих ефектів описується квантовою механікою.

Квантове обмеження виникає тоді, коли рух електронів хоча б в одному напрямку стає обмеженим потенціальними бар'єрами, зумовленими наноструктурою. Таке обмеження впливає на спектр дозволених станів електронів і спричиняє їх рух у наноструктурі. Цей рух змінюється як у напрямку, перпендикулярному до бар'єрів, так і в напрямках, паралельних бар'єрам. Перенесення заряду *перпендикулярно* до бар'єрів можливе головним чином через **тунелювання**, яке забезпечує перехід носіїв заряду з однієї ділянки наноелектронного приладу в іншу. Під час руху носіїв заряду *вздовж* потенціальних бар'єрів стають можливими квантова інтерференція і **балістичний транспорт** електронів.

7.4. Хвильові властивості та енергетичний спектр електронів

В основу квантової механіки покладено той факт, що світло має подвійну (корпускулярно-хвильову) природу. Модуль імпульсу фотона $p = |p|$ може виражатися через відповідну довжину хвилі λ :

$$p = h/\lambda,$$

де $\lambda = c/\nu$, причому c – швидкість світла, а частоти ν знаходять для кванта світла з енергією E з формули Планка:

$$E = h\nu.$$

Стала Планка $h = 2\pi\hbar = 6,6 \cdot 10^{-27}$ ерг·с = $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с. Фізична розмірність h означає: момент кількості руху = енергія $\times$ час = довжина $\times$ імпульс. **Дія – момент кількості руху** – фізична величина, що має розмірність добутку енергії на час (Et). Вона є однією з найважливіших динамічних характеристик руху частинок і їх систем як у класичній, так і у квантовій механіці. Саме тому стала Планка h (або $\hbar = h/2\pi$) належить до фундаментальних фізичних констант так само, як і стала Больцмана k_B , як заряд електрона e і маса електрона m_e .

Сталу Планка було встановлено в умовах відмови від класичних уявлень разом із квантовою (хвильовою) механікою. Формальний перехід від квантової механіки до класичної механіки Ньютона завжди можливий, якщо покласти $h = 0$. Стала Планка h пов'язана із широким колом фізичних явищ у мікросвіті, для яких характерна квантованість величин з розмірністю дії.

У квантовій механіці формулу $p = h/\lambda$ зазвичай подають у векторній формі:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k},$$

де $|k| = 2\pi/\lambda$. Величину $\mathbf{k}$, що називається *хвильовим вектором*, широко використовують у квантовій механіці. Напрямок хвильового вектора збігається з напрямком вектора імпульсу $\mathbf{p}$ фотона, тобто хвильовий вектор напрямлений у бік поширення світлової хвилі. Модуль хвильового вектора k називають *хвильовим числом*.

Де Бройль установив, що хвильові властивості притаманні не тільки фотонам, але й будь-яким частинкам речовини. Для наноелектроніки дуже важливо, що електрон має хвильову природу.

Довжину хвилі, яка відповідає будь-якій рухомій частинці, називають *хвилею де Бройля* і визначають за формулою

$$\lambda = h/p = h/(m v),$$

де m – маса частинки і v – її швидкість.

Хвильові властивості мікрочастинки унеможливають опис її руху одночасним заданням точних значень координат і швидкостей. Цей факт математично описується *співвідношенням невизначеностей Гейзенберга*:

$$\Delta p_x \Delta x \geq \hbar/2;$$

$$\Delta p_y \Delta y \geq \hbar/2;$$

$$\Delta p_z \Delta z \geq \hbar/2,$$

де Δp_x , Δp_y і Δp_z – невизначеність компонентів імпульсу частинки по осях x , y і z відповідно; Δx , Δy і Δz – невизначеність значень координат частинки в один і той самий момент часу. Хвильові властивості

мікрочастинок унеможливлюють опис їх поведінки одночасним заданням точних значень координат і швидкостей.

Необхідно відзначити, що для комбінацій $\Delta p_x \Delta y$, $\Delta p_y \Delta x$ і $\Delta p_z \Delta y$ співвідношення невизначеностей не діє – невизначеності значень не спряжених між собою координат і компонентів імпульсу можуть незалежно мати будь-які значення. Ця особливість співвідношення невизначеностей набуває неабиякого значення для аналізу поведінки електронів у нанорозмірних структурах.

Співвідношення невизначеностей справджується також для енергетичних і часових змінних:

$$\Delta E \Delta t \geq h/2,$$

де ΔE – невизначеність енергії системи в розглянутому квантовому стані; Δt – час перебування системи в цьому стані.

Співвідношення невизначеностей належить до фундаментальних положень фізики; воно має всебічне експериментальне підтвердження.

Довжина хвилі де Бройля λ для *електрона*, що має ефективну масу m^* і рухається в кристалі зі швидкістю v , становить:

$$\lambda = \hbar/p = \hbar/m^* v = h(2m^* E_{\text{кін}})^{-1/2},$$

де $p = m^* v$ – імпульс; $E_{\text{кін}}$ – кінетична енергія. Таким чином, довжина хвилі де Бройля тим більша, чим *менша ефективна маса електрона*.

Ефективна маса електронів більшості *металів* майже така ж сама, як і у вакуумі: $m^* \sim m_e$, тому для металів довжина хвилі де Бройля електрона мала: $\lambda \leq 1$ нм. Це значення близьке до сталої кристалічної ґратки. Тому в металах за нормальних умов (температура близька до 300 К) неможливо спостерігати квантові нанорозмірні ефекти (але це можливо за дуже низької температури, коли довжина хвилі де Бройля стає приблизно у 10 разів більшою порівняно з температурою 300 К).

Ефективна маса електрона *напівпровідників* менша ніж металів. Так, за температури 4 К для кремнію $m^* = 0,2m_e$ і $\lambda \approx 500$ нм,

а для арсеніду галію $m^* = 0,07m_e$ і $\lambda \approx 5000$ нм. За кімнатних температур (близько до 300 К) для кремнію $m^* = 0,9m_e$ і відповідно $\lambda = 8$ нм, для арсеніду галію $m^* = 0,07m_e$ і $\lambda = 30$ нм.

Таким чином, саме у напівпровідниках довжина хвилі де Бройля має нанорозміри, і у зв'язку з цим квантоворозмірних ефектів технологічно легше досягти у напівпровідниках.

Енергетичний спектр електронів $E(k)$ і густина їх квантових станів $g(E)$ – найважливіші характеристики квантового об'єкта, що визначають його електронні властивості і реакцію на зовнішні впливи. Енергетичний спектр – це сукупність усіх можливих значень енергії частинки у визначених умовах.

Енергетичний спектр характеризує залежність енергії частинки від її імпульсу $E(p)$ або, що те саме, залежність енергії від хвильового вектора $E(k)$, оскільки імпульс і хвильовий вектор пов'язані простим співвідношенням: $p = \hbar k$ (модуль хвильового вектора визначається зворотною довжиною хвилі: $k = 2\pi/\lambda$). Тому

$$E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m.$$

Якщо енергія квантується, то енергетичний спектр називають *дискретним (квантовим)*; якщо ж енергія може набувати неперервного ряду значень, то спектр називають *суцільним (неперервним)*. Спектр вільного електрона у вакуумі – суцільний, а в кристалі – дискретний, хоч і з дуже високою густиною станів. Спектр електрона у наночастинці теж дискретний, але *густина станів розріджена*.

Густина станів $g(E)$ визначає кількість квантових станів електронів на одиницю об'єму, площі або довжини (залежно від розмірності об'єкта), віднесена до одиничного інтервалу енергій. Відповідно до цього визначення густина станів дорівнює $dn(E)$ – кількості можливих станів в інтервалі енергій від E до $E + dE$:

$$g(E) = dn(E)/dE.$$

Знання густини станів $g(E)$ і ймовірності їх заповнення електронами $w(E)$ дозволяє встановити розподіл електронів розглянутої системи по квантових станах і описати електричні, оптичні й деякі інші

властивості системи. Електрони характеризуються півцілим спіном. Тому ймовірність заповнення ними квантових станів визначається статистикою Фермі – Дірака, яка ґрунтується на принципі Паулі.

Порівняння впливу різної структури доцільно починати з добре дослідженої моделі – звичайного тривимірного кристала.

7.5. Кристал – тривимірна (3D) структура

«Нескінченний» у всіх напрямках кристал – макроскопічний об’єкт – характеризується далеким упорядкуванням атомів. З погляду нанофізики навіть кристалик, що має мікронні розміри, уже виглядає «нескінченним», оскільки у всіх напрямках його регулярна кристалічна гратка складається з тисяч атомів, що у багато разів перевищує довжину хвилі де Бройля.

У разі дослідження електронного транспорту важливою моделлю є те, що в металах і напівпровідниках кристал немовби наповнений об’ємним (тривимірним) *3D-електронним газом*, у якому електрони можуть вільно переміщуватися в будь-якому напрямку.

Енергія електрона в 3D-газі:

$$E = (m^*v)^2/2 = p^2/2m^* = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m^* = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)/2m^*,$$
де p і k – квазіімпульс і квазіхвильовий вектор електрона відповідно, а m^* – його ефективна маса (для спрощення її вважають ізотропною).

У межах зони провідності енергія електрона може набувати неперервного ряду значень. Спектральна залежність $E(k)$ виглядає як квазінеперервна, оскільки рівнів енергії у зоні стільки, скільки електронів утримується в 3D кристалі (для напівпровідника $10^{14} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$, для металу близько 10^{22} см^{-3}). Відповідно відстань між сусідніми рівнями енергії в зоні провідності дуже мала: вона становить близько $10^{-14} - 10^{-22} \text{ еВ}$. Порівняно з енергією теплового руху 0,026 еВ за температури 300 К спектр $E(k)$ дійсно виглядає суцільним.

Залежність енергії від компонентів хвильового вектора k_x , k_y , k_z поблизу дна зони провідності параболічна (рис. 7.7, б).

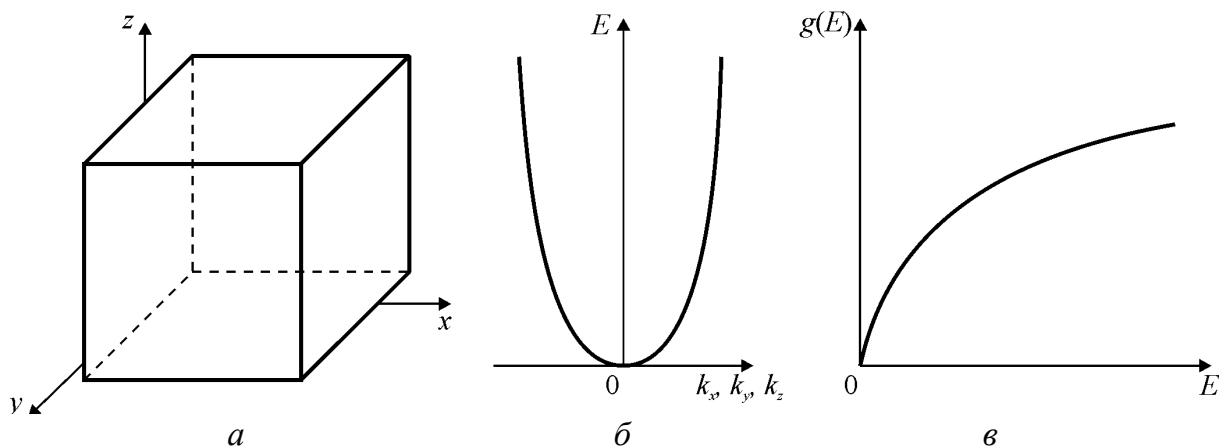


Рис. 7.7. Електронний спектр необмеженого за розмірами кристала: *a* – зразок кристала, наприклад, кубічний; *б* – залежність енергії електрона від складових квазіхвильового вектора; *в* – залежність густини квантових станів ($g(E)$) від енергії електронів (E)

Густину квантових станів електронів $g(E)$ показано на рис. 7.7, *в*; для необмеженого за розмірами (3D) кристала цей параметр також описується параболою $g(E) \sim E^{1/2}$. Поблизу дна зони провідності (звідки починається відлік) густина енергетичних станів електронів невелика, але вона плавно збільшується зі збільшенням E , досягаючи насичення. У межах однієї зони функції $E(k)$ і $g(E)$ квазінеперервні, тому електричні властивості 3D кристалів під впливом полів змінюються неперервно (рис. 7.1, *в*).

Тривимірний електронний газ у кристалах вивчаються як у фізиці металів, так і у фізиці напівпровідників. Він обумовлює різноманітні електрофізичні властивості цих матеріалів у макроскопічному (тривимірному) стані.

7.6. Квантова яма – двовимірна (2D) наноструктура

Двовимірний (2D) об'єкт – це тонкий шар кристала, товщина якого d співрозмірна з довжиною хвилі де Бройля ($d \sim \lambda$). Квантову яму називають «квантовою плівкою», «квантовим колодязем» тощо.

Систему електронів у тонкому шарі називають двовимірним (або 2D) електронним газом. Фрагмент тонкого шару показано

на рис. 7.8, а. Рух електронів у цьому шарі обмежується відрізком d_x у напрямку x і не обмежується у напрямках y і z .

Рухаючись у напрямку x , електрон не здатен залишити тонкий шар, оскільки його робота виходу (яка дорівнює, наприклад, в арсеніді алюмінію 4,5 еВ) набагато більша від енергії теплового руху (близько 0,026 еВ за кімнатної температури). Тому рух електрона у напрямку x правомірно розглядати як рух в одновимірній досить глибокій прямокутній потенціальній ямі шириною d_x (рис. 7.8, а). Енергія такого руху квантується і характеризується квантовим числом $n = 1, 2, 3, \dots$.

Якби яма була нескінченно глибокою, то на її ширині d_x укладалася б ціла кількість півхвиль $\lambda_n/2$, тобто $d_x = n\lambda_n/2$. Це означає, що стаціонарними були б тільки такі стани руху електрона, яким відповідала б стояча хвиля, утворена падаючою і відбитою від стінок ями хвилями де Бройля (пунктирні криві на рис. 7.8). Значення E_n називають квантоворозмірними рівнями.

Енергія рухів уздовж осей y і z не квантується і її визначають такими самими виразами, що й для поведінки вільної частинки в об'ємі кристала. Тому повну енергію електрона за умови, що значення ефективної маси електрона m^* однакове для рухів у всіх напрямках, можна подати у вигляді

$$E = \hbar^2(k_y^2 + k_z^2)/2m^* + E_n = \hbar^2(k_y^2 + k_z^2)/2m^* + \hbar^2\pi^2n^2/2m^*d_x^2,$$

де квантове число $n = 1, 2, 3, \dots$

Отже, енергетичний спектр електрона у квантовій ямі двовимірного наноб'єкта буде дискретно-неперервним. Кожному розмірному рівню E_n відповідає множина можливих значень енергії за рахунок вільного руху електрона вздовж осей y і z . Ця сукупність енергій E називається *двовимірною підзоною розмірного квантування*. Залежності $E(k_y, k_z)$ і $g(E)$ показано на рис. 7.8, б, в.

Графік залежності $E(k_y, k_z)$ являє собою систему параболоїдів; дно n -го параболоїда відповідає рівню $E = E_n$. Залежність $g(E)$ має

ступеневий характер. Кожна розмірна підзона вносить у значення густини станів однаковий внесок $m^*/\pi\hbar^2$.

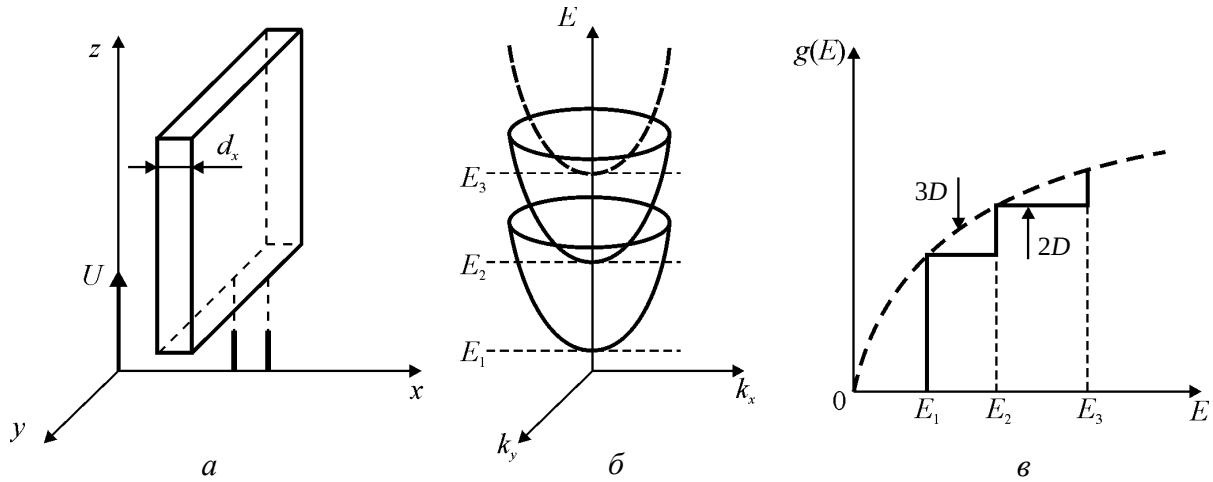


Рис. 7.8. Двовимірний (2D) наноб'єкт (тонкий шар):

а – схематичне зображення тонкого шару, обмеженого вздовж осі *x*;
б – енергетичний спектр електронів у тонкому шарі; *в* – залежність густини станів від енергії у разі нескінченно глибокої квантової ями

Модель нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями справедлива тільки для руху електрона в «ізольованій» тонкій плівці за нанорозмірної товщини d . Таку окрему протяжну плоско-паралельну плівку нанометрової товщини навряд чи можна реалізувати. На практиці в нанорозмірних структурах квантові ями – це нанопрошарки, які створюються *всередині кристала* так, щоб рух носіїв заряду був обмеженим лише в одному вимірі; тому і можна вважати, що ці носії містяться в одновимірній потенціальній ямі, наприклад, електрони – у нанометровому прошарку *вузькозонного* напівпровідника між двома шарами *широкозонного* напівпровідника (рис. 7.9).

Першою експериментально реалізованою і дослідженою квантовою ямою була нанорозмірна структура на основі гетеропереходів між шарами легованого донорами напівпровідника $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ і тонким шаром власного арсеніду галію $i\text{-GaAs}$. Енергетична щілина E_{g1} (заборонена зона) твердого розчину $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ більша, ніж заборонена зона E_{g2} арсеніду галію. Тому спорідненість з електронами у двох напівпровідниках різна.

Дно зони провідності $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ і дуже близький до нього донорний рівень розміщені вище по шкалі енергій від дна зони провідності GaAs. Тому електрони з донорного рівня $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ перетікають у зону провідності GaAs, і на гетеропереходах з боку більш вузькозонного $i\text{-GaAs}$ виникають $2D$ шари, збагачені електронами (так само в $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ виникають збіднені шари).

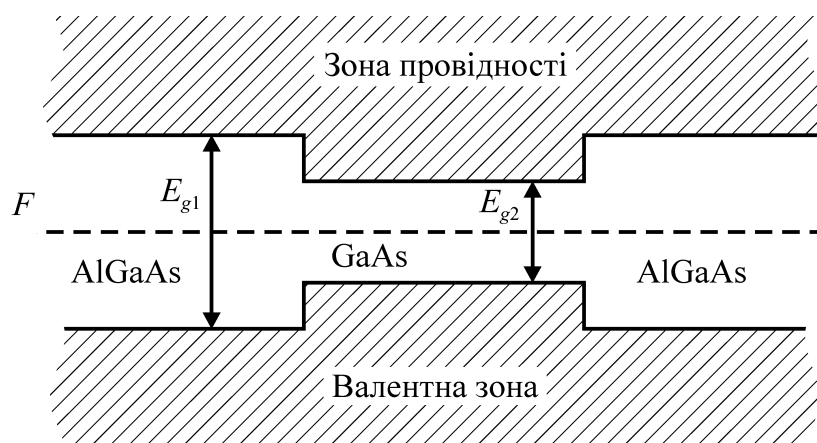


Рис. 7.9. Зонна діаграма квантової ями – тонкого прошарку порівняно вузькозонного напівпровідника GaAs між шарами широкозонного напівпровідника AlGaAs

Таким чином, на плоских поверхнях розділу з боку GaAs утворюється двовимірний ($2D$) електронний газ, оскільки електрони переходять крізь бар'єр і нагромаджуються у більш низькозонному напівпровіднику.

Квантові ями (або квантові шари) – найбільш досліджені напівпровідникові наноструктури. Саме в них спостерігаються такі унікальні фізичні явища, як квантовий ефект Холла і висока рухливість електронів – балістичний транспорт носіїв заряду.

Практичними прикладами квантових ям з $2D$ -електронним газом можуть бути електропровідні канали в уніполярних транзисторах (метал–оксид–напівпровідник структури на кремнії) і вузькозонні прошарки в гетероструктурах зі сполук $A^{III}B^V$ (що необхідно для інжекційних лазерів). Системи близько розташованих паралельних квантових ям, між якими можливе тунелювання електронів, складають *надґратки* – гетероструктури, виготовлені з двох або більше різних матеріалів. У цих гетероструктурах

важлива роль належить перехідному шару, тобто межі розділу двох матеріалів.

Елементи, що входять до складу матеріалів, з яких синтезують напівпровідникові гетероструктури (Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, P, As, Sb, S, Se, Ti), розміщені в центральній частині Періодичної таблиці елементів і належать до II – VI груп. У середині міститься **кремній**, який у технології електронних матеріалів займає таке ж важливе місце, як сталь у виробництві конструкційних матеріалів. Крім кремнію, в електроніці часто використовуються напівпровідникові сполуки $A^{III}B^V$ і їх тверді розчини, а також сполуки $A^{II}B^{VI}$. Зі сполук типу $A^{III}B^V$ найчастіше використовують арсенід галію GaAs, а з твердих розчинів – $Al_xGa_{1-x}As$. Використання таких твердих розчинів дозволяє створювати гетероструктури з безперервною, а не стрибкоподібною зміною відносного вмісту елементів III групи. У таких гетероструктурах ширина забороненої зони теж змінюється неперервно.

Для виготовлення гетероструктур дуже важливим є узгодження параметрів кристалічних ґраток двох матеріалів контактної взаємодії. Якщо два матеріали, що мають різні сталі кристалічних ґраток, вирощуються один на одному, то в разі збільшення товщини шарів біля межі розділу виникають великі механічні напруження і деформації, які здатні викликати мікротріщини в одному із шарів.

Механічні напруження і деформації виникають незалежно від того, перехід між двома шарами плавний, чи ні. Для зменшення деформацій сталі ґраток двох матеріалів мають відрізнятися якомога менше. Саме тому під час вивчення гетероструктур найчастіше використовують тверді розчини системи AlAs–GaAs, оскільки арсенід алюмінію і арсенід галію мають майже однакові параметри ґраток. У цьому разі GaAs у вигляді монокристалів є ідеальною підкладкою для зростання гетероструктур. Іншою природною підкладкою є фосфід індію InP, що застосовується в комбінації з твердими розчинами GaAs–InAs, AlAs–AlSb та іншими напівпровідниками типу $A^{III}B^V$.

Прогрес у створенні тонкошарових гетероструктур був обумовлений появою практичних технологій зростання тонких шарів методами молекулярно-променевої епітаксії, газофазної епітаксії з металоорганічних сполук і рідиннофазної епітаксії. З'явилася можливість вирощувати гетероструктури з дуже різкою межею розділу.

7.7. Квантова нитка – одновимірна (1D) наноструктура

Квантові нитки (або квантовий провід, або квантові шнури) являють собою такий об'єкт, у якому рух електронів обмежений у *двох напрямках* (наприклад, уздовж осей x і z), але не обмежений уздовж однієї осі, наприклад, уздовж осі y (рис. 7.10). Відповідно розмірне квантування руху носіїв заряду відбувається у двох напрямках – x і z , але в напрямку y рух електронів не квантується (залишається вільним).

Квадратний перетин квантового проводу $d_x \times d_z$ – це лише спрощена модель для розрахунку; реальний профіль квантової нитки може бути й іншим, ніж це зображено на модельному рисунку. Важливо лише те, що потенціальна яма для вільних електронів у квантовій нитці *двовимірною*.

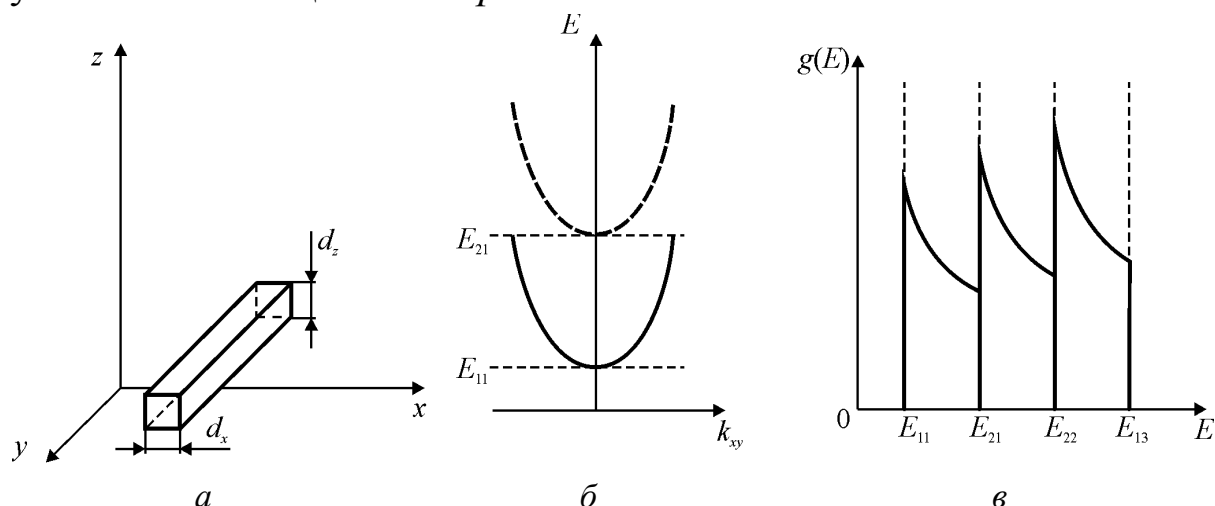


Рис 7.10. Одновимірний (1D) нанооб'єкт – квантова нитка:
 а – модельне зображення; б – залежність енергії від значення
 хвильового вектора; в – залежність густини станів електронів від енергії

Енергія електрона, що пов'язана з його рухом уздовж осей y і z , має квантуватися так само, як і в одновимірних потенціальних ямах шириною dy і dz . Повна енергія електрона

$$E = \hbar^2 k_y^2 / 2m^* + E_{mn} = \hbar^2 k_y^2 / 2m^* + \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2m^* d_x^2 + \hbar^2 \pi^2 m^2 / 2m^* d_z^2,$$

де $m, n = 1, 2, 3, \dots$ і E_{mn} – енергія розмірних рівнів. Положення кожного з них залежить від двох квантових чисел m і n , а також від значень d_x, d_z , причому в напрямку протягування проводу (y) спектр є безперервним.

Зона провідності в квантовій нитці містить **одновимірні підзони** (рис. 7.10, б). Густина станів на одиницю довжини $g(E)$ має низку різких піків (рис. 7.10 в), що відповідають розмірним рівням. Це означає, що *більшість* електронів у підзоні має енергію поблизу відповідного розмірного рівня.

Виготовлення квантових ниток ґрунтується на тому, що у вже реалізованій системі з двовимірним електронним газом (як правило, на основі гетероструктури) тим або іншим технологічним способом обмежується рух електронів ще в одному з напрямків.

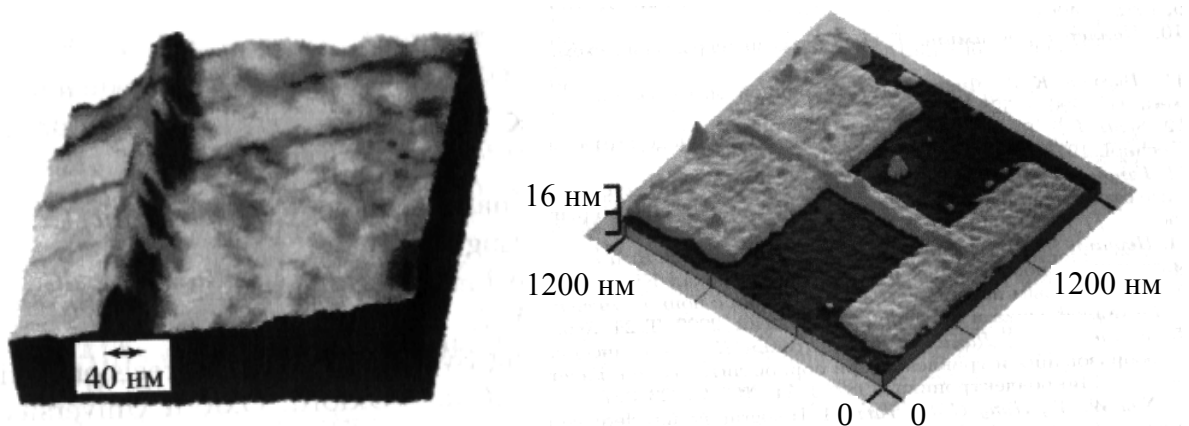


Рис. 7.11. Квантові нитки з різних напівпровідників

Провідність квантових ниток може мати важливі особливості. Найбільш цікава з них притаманна **коротким ниткам**, довжина яких менша від довжини вільного пробігу електронів (її визначають розсіюванням на домішках і дефектах нитки). Такі структури показано на рис. 7.11. Електрон, вилетівши з одного контакту квантової нитки, долітає до іншого контакту без зіткнень – як снаряд,

випущений з гармати. За такою аналогією деякі структури називають *балістичними*, де не відбувається зіткнень електронів. Однак балістичний транспорт заряду у квантових нитках не квантується (як у випадку 2D-електронного газу).

Як було показано Пайєрлсом, для *довгих квантових ниток* за низьких температур електропровідний (металевий) стан стає енергетично не вигідним. Тому у квазіодновимірній системі під час охолодження спонтанно відбувається фазовий перехід метал – діелектрик.

Температурну залежність електропровідності, діелектричної проникності і магнітної сприйнятливості для одного з найбільш вивчених квазіодновимірних провідників – електропровідного полімеру TTF–TCNQ – показано на рис. 7.12, *а*. Органічна молекула-іон (TCNQ)⁻ має сильні акцепторні властивості й може утворювати солі, у яких полегшене електронне перенесення заряду. Серед багатьох таких солей, що мають квазіодновимірну структуру, слід відзначити електропровідну за температури 300 К сполуку TCNQ⁻ з TTF⁺, який відіграє роль катіона. Натеper досліджено багато кристалів-полімерів цього типу, які утворюють цілий клас квазіодновимірних «металів». Ці сполуки викликали неабиякий інтерес, оскільки в них очікувалась високотемпературна надпровідність. Однак виявилось, що під час охолодження більшість з таких одновимірних квазіметалів переходить у діелектричну фазу замість надпровідної.

Голчасті кристали типу TTF–TCNQ мають різку анізотропію електричних властивостей. В умовах високих температур (з боку металевої фази) провідність TTF–TCNQ уздовж (σ_3) і впоперек (σ_1) голчастого кристала розрізняється приблизно в 500 разів, а в точці фазового переходу відношення σ_3/σ_1 досягає 10^5 . Надмірне зростання електропровідності зі зниженням температури (перед фазовим переходом) одновимірної системи пояснюється тим, що розсіювання носіїв заряду стає переважно пружним – розсіювання на заряджених

домішках, коли електрон змінює напрямок руху, але не втрачає енергії. Фононне розсіювання – непружне (коли електрон під час зіткнення втрачає енергію), в одновимірних системах стає малим і ще зменшується з температурою. Цим пояснюється гострий температурний максимум поперечної провідності σ_3 (рис. 7.12, а), але це підвищення електропровідності різко обривається фазовим переходом Пайєрлса. Замість зниження σ_3 у низькотемпературній (діелектричній) фазі різко (приблизно у тисячу разів) зростає діелектрична проникність ϵ_3 квазіодновимірної системи.

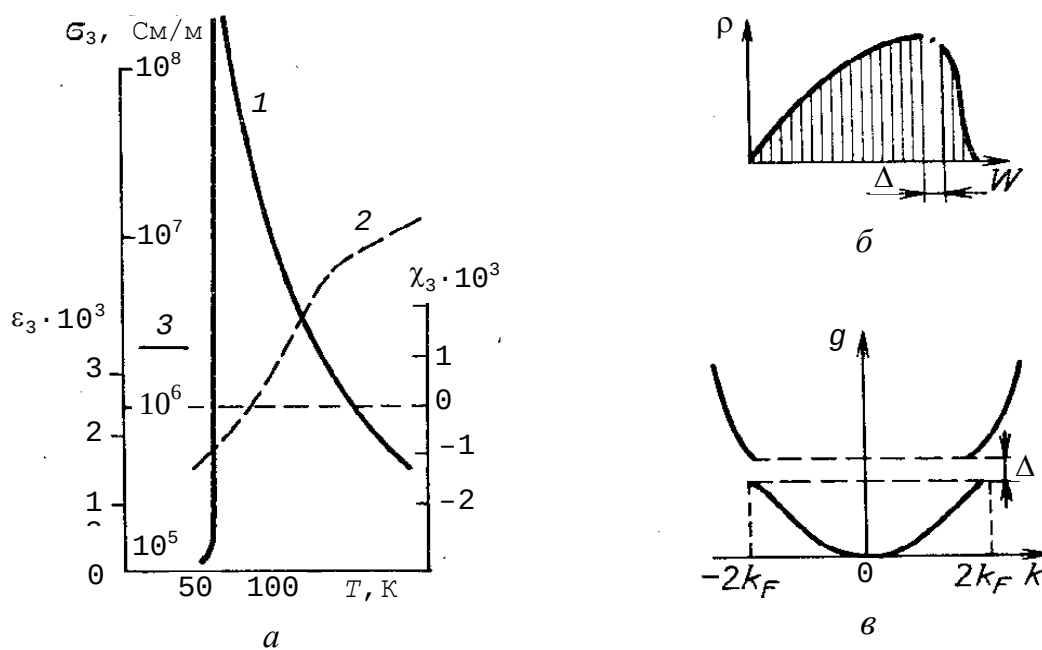


Рис. 7.12. Особливості фазового переходу кристалів ТТФ – ТСNQ:
а – температурний хід провідності σ_3 (1), магнітної сприйнятливості χ_3 (2)
і діелектричної проникності ϵ_3 (3); б – поява нижче від переходу
енергетичної щілини Δ в розподілі густини станів електронів ρ ;
в – енергетична щілина в електронному спектрі квазіодновимірного кристала

За низьких температур (з боку діелектричної фази) провідність ТТФ–ТСNQ дуже мала, але різко зростає і стає анізотропною *діелектрична проникність*. У діапазоні НВЧ (на частоті 100 ГГц) за температури $T = 4,2$ К, коли низькочастотні релаксаційні процеси вже не можуть робити діелектричного внеску, у ТТФ–ТСNQ значення $\epsilon_3 = 3200$ у той час, як $\epsilon_1 \approx \epsilon_2 \approx 6$. Надвелике значення ϵ_3

у TTF–TCNQ в умовах низьких температур нагадує властивості параелектриків типу зміщення. У них $\epsilon \approx 10^3 - 10^4$ зумовлено особливостями *фононного спектра*. Але для TTF–TCNQ причина дуже великого значення $\epsilon \sim 10^3$ полягає в особливостях *електронного спектра*.

Магнітна сприйнятливість кристалів типу TTF–TCNQ мала і парамагнітна, а нижче від температури фазового переходу Пайєрлса стає діамагнітною (рис. 7.13, *a*). Отже, фазовий перехід не може бути переходом мотівського типу, оскільки низькотемпературна фаза відповідає діелектрику з цілком заповненою валентною зоною.

Фононний спектр квазіодновимірних кристалів, як впливає з експериментальних даних про розсіювання нейтронів, характеризується «провалом» у дисперсійній залежності $\omega(k)$ за певного значення квазіімпульсу фононів $p = \hbar k$. Цей «провал» – *аномалія Кона* – зумовлюється електрон-фононною взаємодією і спостерігається тоді, коли значенням квазіімпульсу фононів дорівнює подвоєному ферміївському квазіімпульсу електронів ($k = 2k_F$). В одновимірних металах поверхня Фермі складається з двох площин: $+2k_F$ та $-2k_F$. Процеси розсіювання електронів зі збереженням енергії відбуваються тільки між цими площинами і супроводжуються зміною імпульсу на $2\hbar k_F$. Саме для таких значень імпульсу максимально проявляється електрон-фононний зв'язок.

У кристалах TTF–TCNQ аномалія Кона, тобто «провал» у залежності $\omega(k)$, у міру зниження температури й наближення до фазового переходу стає гігантською. Ця аномалія в кінцевому підсумку призводить до помноження елементарної комірки за умов фазового переходу з відщепленням оптичної гілки (або гілок). Одна з відщеплених гілок виявляється «м'якою», й саме вона зумовлює зв'язок фононного спектру з *хвилями зарядової густини*, що й призводить до високого значення ϵ_3 нижче від температури фазового переходу.

У міру наближення до фазового переходу з боку металевої фази на акустичній гілці одновимірного металу поступово виникає конівська аномалія (рис. 7.13, *а*).

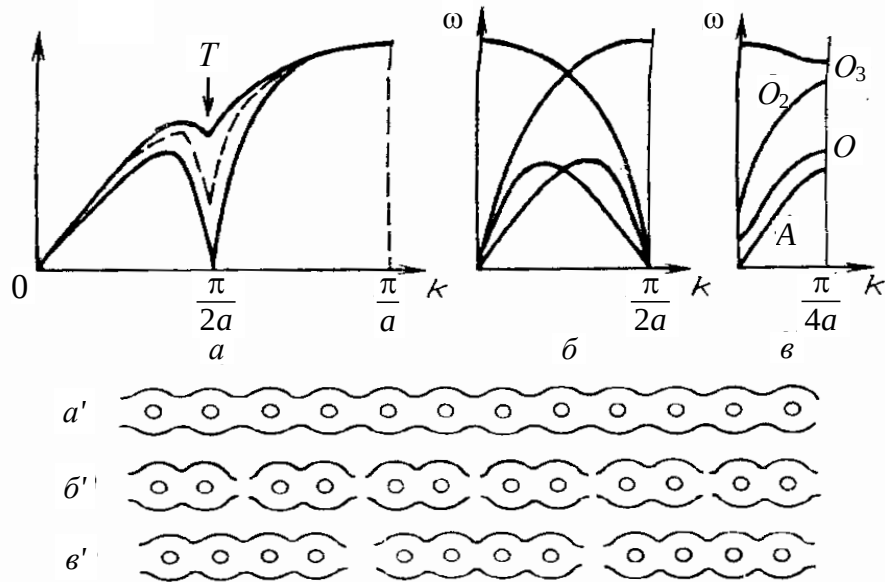


Рис. 7.13. Зміни у фононному спектрі:

а – залежний від температури «провал» (аномалія Кона),

б – обернення в нуль частоти моди зі значенням хвильового вектора $k = \pi/2a$;

в – поява у новій фазі з учетверо меншою зоною Бріллюена трьох оптичних мод, включаючи дві «м'які» моди O_1 і O_2 , а також утворення в одновимірному кристалі модульованої структури (*а'*, *б'*, *в'*), яка обумовлює зв'язані електрон-фононні моди в одновимірному кристалі

Для спрощення моделі аномалію Кона показано за хвильового вектора $k = \pi/2a$ (але насправді такий збіг може бути тільки випадковим, і в дійсності цього не спостерігається). Проміжний випадок розщеплення гілок показано на рис. 7.13, *б*: з акустичної гілки, що занулюється, виникають три оптичні й одна нова акустична. Після фазового переходу (рис. 7.13, *в*) елементарна комірка збільшується вчетверо, а деякі з оптичних гілок (O_1 і O_2), що відщепилися, є «м'якими».

У вихідній комірці одновимірного металу (рис. 7.13, *а*) всі вузли «нейтральні» й електронна густина розподілена рівномірно. Нижче від фазового переходу атоми зміщуються: у подвоєній комірці вони групувалися б по два (рис. 7.13, *б*), але в розглянутому

випадку вони групуються по чотири (рис. 7.13, в, як показано на рис. 7.13, б). Це й призводить до перерозподілу електронної густини: у ділянці «згущень» атомів ця густина підвищується і виникає негативний ефективний заряд, а в ділянці «розріджень» – позитивний заряд. Створюється *хвиля електронної густини*, довжина якої в ідеалізованому випадку виявляється співрозмірною з параметром кристалічної ґратки (відрізняється точно в 4 рази). Однак у загальному випадку, який реалізується у всіх відомих експериментах, конівська аномалія виникає не тоді, коли $k = \pi/2a$, а у довільній точці зони Бріллюена, і структура виявляється модульованою (*неспіврозмірною* з параметром вихідної ґратки).

Таким чином, властивості низькорозмірних систем незвичайні – і не тільки в електропровідному, але й у *діелектричному стані*.

7.8. Квантова точка – нульвимірна (0D) наноструктура

Є ще один важливий квантовий об'єкт – нульвимірна квантова точка, яку символічно зображено на рис. 7.14, а. Рух електронів для такого об'єкта обмежений у всіх трьох напрямках: x , y , z . Форму точки для спрощення зображено у вигляді куба об'ємом $d_x \times d_y \times d_z$.

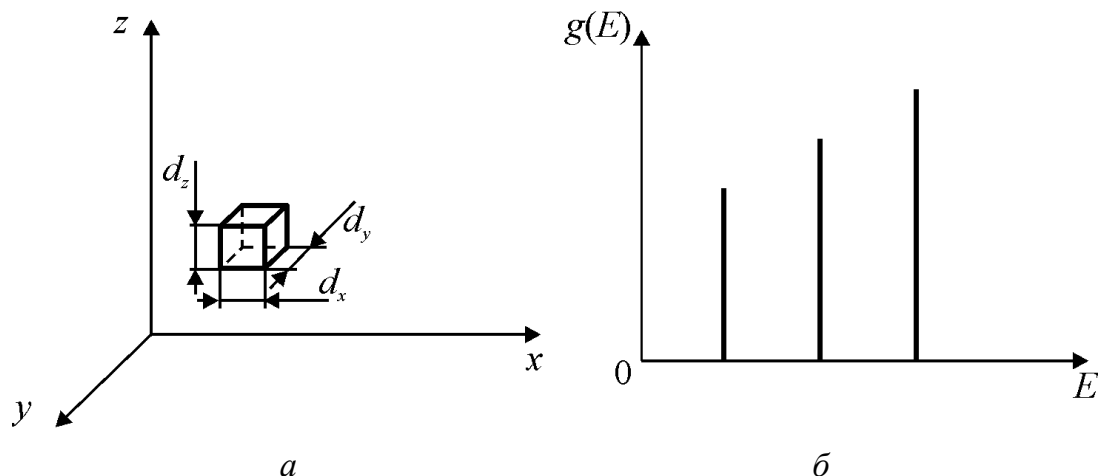


Рис. 7.14. Нульвимірний (0D) нанооб'єкт – квантова точка:

а – модельне зображення квантової точки;
б – залежність густини станів від енергії

Потенціальна яма для квантової точки *тривимірна*. Енергія вільних електронів має квантуватись для рухів у всіх трьох вимірах. Енергетичний спектр електронів у квантовій точці цілком дискретний, як і в окремому атомі. Енергію визначають за виразом

$$E = \hbar^2 k_x^2 l^2 / 2m^* d_x + \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2m^* d_y^2 + \hbar^2 \pi^2 m^2 / 2m^* d_z^2,$$

де $l, m, n = 1, 2, 3, \dots$; d_x, d_y, d_z – розміри ділянки в трьох вимірах (рис. 7.14, а.)

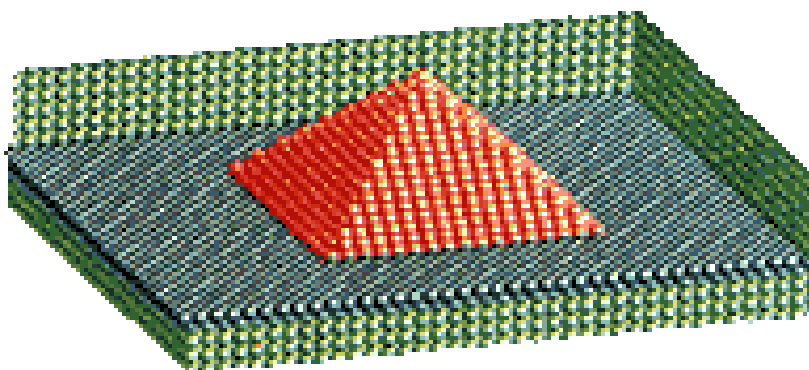
Енергетичний спектр електронів складається з окремих розмірних рівнів E_{lmn} , що нагадує спектр ізольованого атома. Значення енергії E_{lmn} залежить від трьох квантових чисел l, m, n і розмірів d_x, d_y, d_z . Графік густини станів $g(E)$ у квантовій точці має δ -подібний вигляд:

$$g(E) = \infty,$$

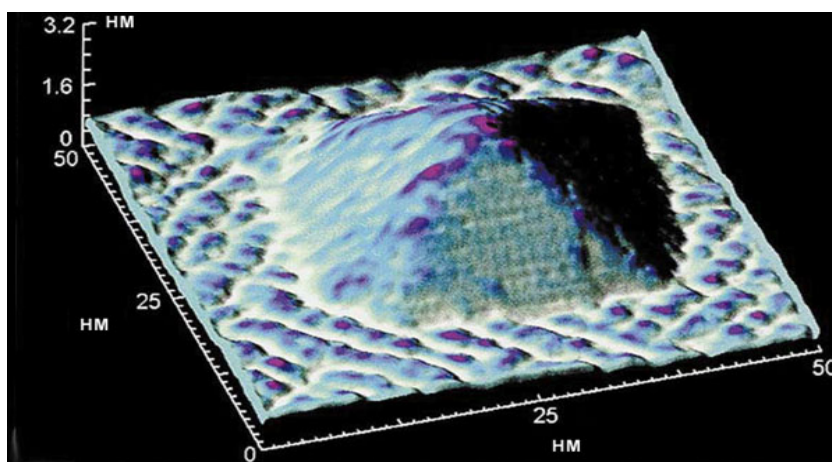
якщо $E = E_{lmn}$ (E збігається з розмірним рівнем) і $g(E) = 0$, якщо $E \neq E_{lmn}$ (тобто E перебуває у проміжку між розмірними рівнями).

Графік з використанням δ -функцій – це ідеалізований випадок. Насправді недосконалість меж квантової точки та її структури призводить до того, що піки густини станів розмиваються. Залежність $g(E)$ для квантових точок характеризується *вузькими максимумами*. Як приклад квантових точок можна навести нанокристалики одного матеріалу на поверхні зростаючого епітаксialного шару іншого матеріалу. Комп'ютерне моделювання квантової точки – острівця з атомів Ge, вирощеного на поверхні Si та її фактичне зображення, отримане методом сканувального електронного мікроскопа, показано на рис. 7.15.

Історично першими квантовими точками були мікрочастинки селеніду кадмію CdSe. Електрон у такому мікрочастинці виявляється в тривимірній потенціальній ямі, тому він має кілька стаціонарних рівнів енергії з характерною відстанню між ними (точне вираження для рівнів енергії залежить від форми і розміру квантової точки).



a



б

Рис. 7.15. Об'ємне зображення квантової точки – пірамідки з атомів германію, спонтанно сформованої на кремнієвій підкладці: *a* – комп'ютерна модель; *б* – зображення зі сканувального електронного мікроскопа

Під час переходу між енергетичними рівнями квантової точки може випромінюватися фотон аналогічно переходу електрона між рівнями енергії атома. Можна також збудити («закинути») електрон до вищого енергетичного рівня квантової точки, а випромінювання продукує перехід між нижче розміщеними рівнями (*люмінесценція*). На відміну від дійсних атомів, частотами переходів квантової точки легко керувати, змінюючи розміри наночастинки. Спостереження люмінесценції кристалів селеніду кадмію з частотою, зумовленою розміром наночастинок, стало першим спостереженням квантових точок.

Численні експерименти присвячено квантовим точкам, сформованим у двовимірному електронному газі, рух електронів у якому перпендикулярно до площини є обмеженим, а ділянку на площині можна виділити за допомогою затворних металевих електродів, що накладаються на гетероструктуру зверху. Квантові точки в двовимірному електронному газі можна сполучити тунельними контактами з іншими ділянками двовимірного газу і вивчати електропровідність через квантову точку. У такій системі спостерігається явище розглянутої далі кулонівської блокади.

Застосування квантових точок у приладах оптоелектроніки – це передусім одноелектронні транзистори. Але найбільш широким є сучасне практичне застосування квантових точок – це лазери на масивах квантових точках, створені на основі сполук $A^{III}B^V$. Експериментально підтверджені теоретично очікувані переваги таких лазерів: низький граничний струм (близько 10 А/см^2), великий коефіцієнт підсилення, температурна стабільність граничного струму.

Відомо, що лазери на квантових точках особливо важливі для телекомунікацій. Найбільш потрібний на практиці діапазон максимальної прозорості оптоволокна – довжини хвиль $1,3 - 1,5 \text{ мкм}$. Водночас давно розроблені лазери на квантових ямах на основі GaAs випромінюють на довжинах хвиль $0,85 - 0,95 \text{ мкм}$.

Оптимальне для оптоволокна випромінювання продукують лазери на основі складної системи InGaAsP–InP. Але й вони мають недоліки: низьку температурну стабільність і складну технологію виготовлення. Крім того, на підкладках InP неможливо виготовити вертикально випромінювальні лазери, які мають значні переваги (лазери з вертикальним резонатором виготовляють тільки на підкладках GaAs).

Саме на довжині хвилі $1,3 \text{ мкм}$ (тобто в масимумі прозорості оптоволокна) випромінюють лазери, реалізовані на квантових точках InAs, розміщених у матриці GaAs. Вони перевершують лазери на InP за граничним струмом, забезпечують ефективне введення

випромінювання у волокно, високу температурну стабільність і дозволяють застосовувати групову технологію виготовлення. Тому *вертикальний лазер на квантових точках InAs, розміщених у матриці GaAs, є ключовим приладом для телекомунікації*.

Розробляється також вертикальний ультрафіолетовий лазер на основі широкозонного матеріалу GaN із квантовими точками InGa. Такий лазер дає можливість підвищити щільність оптичного запису.

Відомо, що германій і кремній є непрямозонними напівпровідниками, що обмежує їх застосування як фотоприймачів і випромінювачів. Це одна з причин використання в сучасній оптоелектроніці сполук $A^{III}B^V$ і $A^{II}B^{VI}$. Але *перехід від об'ємного матеріалу до квантових точок* послаблює обмеження, зумовлені непрямозонністю переходів у Ge і Si. Дослідження оптичних властивостей гетероструктур Si–Ge із квантовими точками германію показали, що вони можуть успішно конкурувати з гетероструктурами зі сполук $A^{III}B^V$, які використовуються як фотоприймачі інфрачервоного випромінювання.

Особливо *перспективні гетероструктури Si–Ge* щодо можливості вбудовування їх у кремнієві інтегральні мікроелектронні схеми. Квантові точки германію вдається зарощувати близькими за структурою шарами кремнію, на яких потім можна формувати й інші елементи мікроелектроніки. Для волоконно-оптичних ліній зв'язку важливо створювати на одному чипі весь набір компонентів, включаючи фотоприймачі. Тоді всі компоненти можна буде інтегрувати в кремнієву технологію інтегральної схеми і формувати їх на кремнієвих підкладках.

7.9. Надґратки

Є різні можливості створення p – n -переходів, але раніше їх реалізовували в одному й тому самому напівпровіднику, легуюваному акцепторами і донорами. Такі переходи називають *монопереходами*, наприклад, p -Si – n -Si. *Гетеропереходи* виникають у разі контакту двох різних за хімічним складом напівпровідників (рис. 7.16).

За такого контакту змінюється не тільки ширина забороненої зони, але й інші фундаментальні властивості: зонна структура, ефективні маси носіїв заряду, їх рухливість, фізико-хімічні й оптичні властивості напівпровідників.

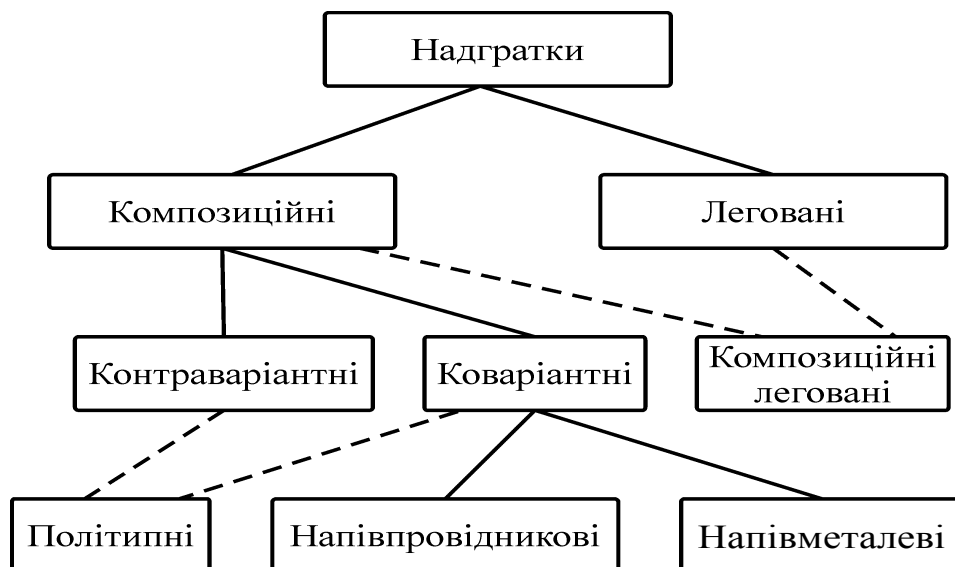


Рис. 7.16. Класифікація надграток

Гетеропереходи бувають різкі і плавні. У різкому гетеропереході хімічний склад змінюється на відстані, меншій від ширини ділянки об'ємного заряду переходу. В ідеальному гетеропереході на межі розділу немає дефектів і граничних станів. Можливість отримання монокристалічних гетеропереходів, тобто контактів різних за хімічним складом напівпровідників, здійснених *в одному монокристалі*, зумовлюється розвитком технологічних методів епітаксiального вирощування напівпровідникових кристалів, тобто методів утворення однаково орієнтованих шарів кристалів однієї речовини на поверхні іншої речовини.

Гетероструктурою називають комбінацію декількох гетеропереходів в одній монокристалічній структурі, що становить важливу частину напівпровідникового приладу. Із безлічі прошарків кристалів, що чергуються, утворюється планарна періодична структура, яку називають **надграткою**. Різні можливості отримання надграток показано на рис. 7.17. Характерні розміри прошарків

у гетероструктурах і надгратках – нанометрові, і тому відповідні напівпровідникові прилади належать до нового покоління приладів в електроніці – *наноелектроніки*.

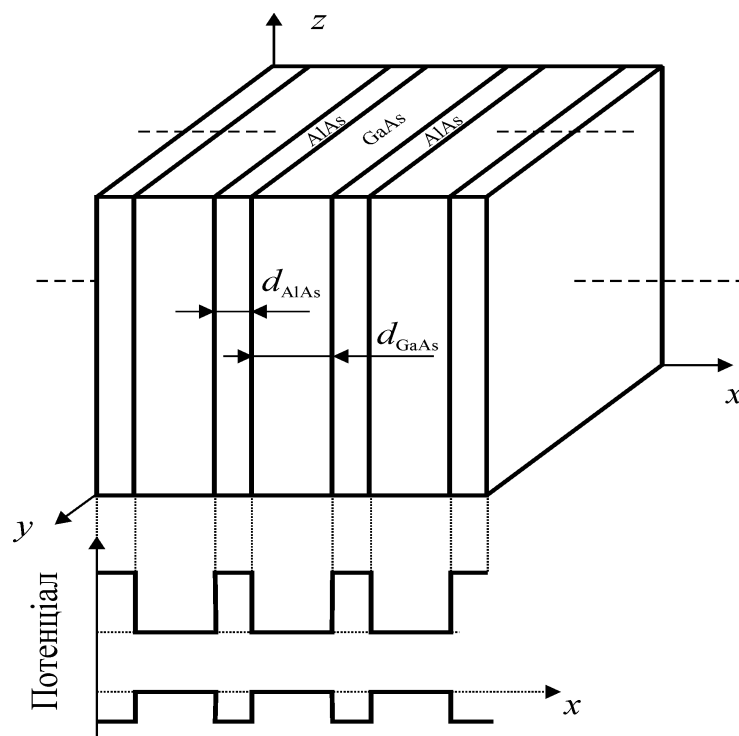


Рис. 7.17. Композиційна надгратка GaAs – AlAs

Надгратки – це кристалічні структури, у яких, крім періодичного потенціалу кристалічних ґраток, є й інший періодичний потенціал, період якого значно перевищує сталу ґратки, але **відповідає нанорозмірам**.

Виготовляють надгратки з напівпровідників, металів, надпровідників і діелектриків. Але найбільшого застосування набули напівпровідникові надгратки, приклад якої показано на рис. 7.17. Надгратки зазвичай складаються із прошарків двох напівпровідників, що розрізняються або хімічним складом, або типом провідності. Виготовляють надгратки, наприклад, за допомогою технології молекулярно-променевої епітаксії, що дозволяє нарощувати шари будь-якої сполуки і товщини. Період повторення шарів – від декількох нанометрів до десятків нанометрів (для порівняння – стала ґратки кристалів Si або GaAs становить приблизно 0,5 нм).

Широко використовують два типи напівпровідникових надграток: композиційні й леговані. **Композиційні надгратки** – це гетероструктури із прошарків сполук різного хімічного складу і різної ширини забороненої зони, але з близькими значеннями сталих кристалічних ґраток, наприклад, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$; $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$; $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{InP}$; $\text{ZnS}-\text{ZnSe}$ та ін. Тут додатковий періодичний потенціал створюється за рахунок періодичної зміни ширини забороненої зони.

Леговані надгратки – це періодична послідовність шарів n - і p -типу одного й того самого напівпровідника. Донорні атоми в n -шарах віддають електрони, які зв'язуються акцепторними атомами у p -шарах. Додатковий періодичний потенціал створюють заряди іонізованих акцепторів і донорів.

Додатковий періодичний потенціал надгратки змінює зонну структуру напівпровідників, на базі яких створюється надгратка. Тому надгратку можна розглядати як *новий, синтезований напівпровідник*, якого немає в природі, з незвичайними властивостями. Підбираючи хімічний склад матеріалів для шарів, можна в широких межах варіювати зонну структуру надгратки. Сукупність методів отримання матеріалів з модифікованою зонною структурою покладено в основу *зонної інженерії*.

Енергетичну діаграму надгратки (потенціальний профіль у напрямку, перпендикулярному до прошарків) як приклад показано на рис. 7.18, *а* для **композиційної** надгратки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}$. Унаслідок періодичної зміни ширини забороненої зони $\Delta E_e = E_{C1,2} - E_{V1,2}$ створюється послідовність прямокутних квантових ям, розділених бар'єрами. Ями утворюються в вузькозонному напівпровіднику: для електронів – у зоні провідності, для дірок – у валентній зоні. Є надгратки з більш складним профілем, наприклад у структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}-\text{Si}$, $\text{GaAs}-\text{Ga}$.

Потенціальний профіль **модульовано-легованої** надгратки показано на рис. 7.18, *б*. У розглянутому випадку донорною домішкою легується тільки широкозонний матеріал. Електрони з донорних

рівнів переходять у квантові ями і просторово розділені з іонізованими донорами. Чергування зарядів викликає періодичні вигини країв зон. На рис. 7.19, *а, б* штрихуванням показано мінізони, на які розбиваються валентна зона і зона провідності.

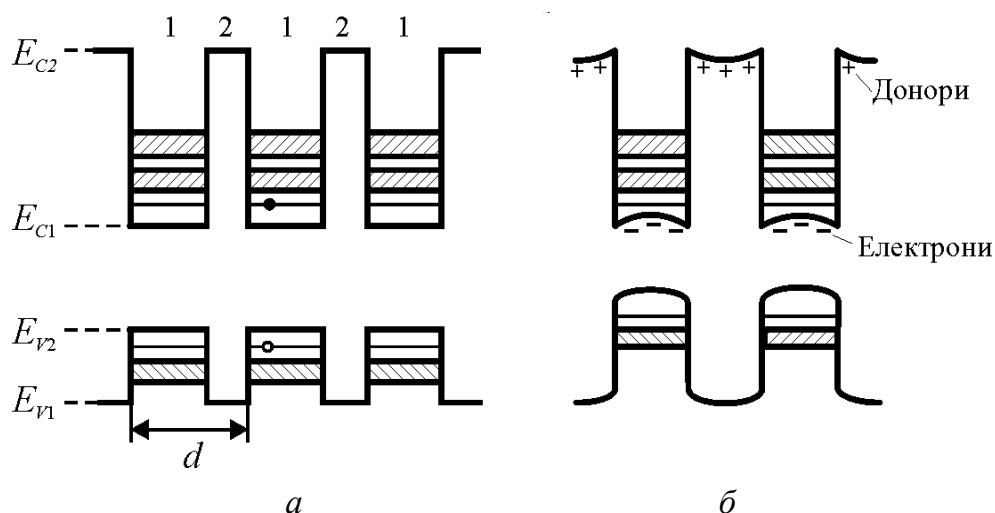


Рис. 7.18. Енергетичні діаграми надграток з періодом d :
а – проста композиційна надгратка; *б* – модульовано-легована надгратка

Потенціальний профіль **модульовано-легованої** надгратки показано на рис. 7.18, *б*. У розглянутому випадку донорною домішкою легується тільки широкозонний матеріал. Електрони з донорних рівнів переходять у квантові ями і стають просторово розділеними з іонізованими донорами. Чергування зарядів викликає періодичні вигини країв зон. На рис. 7.19, *а, б* штрихуванням показано мінізони, на які розбиваються валентна зона і зона провідності.

Потенціальний профіль **легованої надгратки** показано на рис. 7.19. Заряди іонізованих донорів і акцепторів створюють послідовність потенціальних ям для електронів і дірок. Електрони і дірки виявляються просторово розділеними: дірки розміщені в потенціальних ямах валентної зони *p*-шару, а електрони – у потенціальних ямах зони провідності *n*-шару. Штрихуванням показано мінізони; E_g – ширина забороненої зони вихідного напівпровідника; $\Delta E_{geф}$ – ефективна ширина забороненої зони надгратки. Для виготовлення легованих надграток часто використовують GaAs.

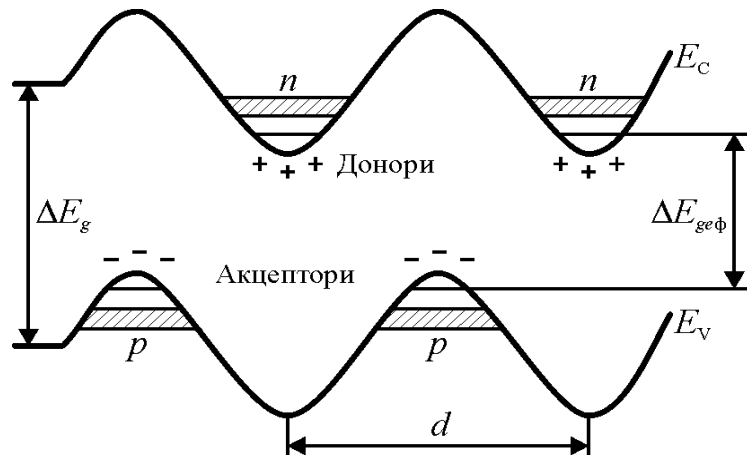


Рис. 7.19. Енергетичні діаграми легованої надгратки:

$\Delta E_{ge\phi}$ – ефективна ширина забороненої зони надгратки; d – її період

Для побудови **енергетичного спектра електронів у надгратках**, як і у разі масивного кристала, розв'язують рівняння Шредінгера, але з урахуванням додаткового періодичного потенціалу. Використовуючи результати розрахунку зонної структури кристала, можна зробити якісні висновки про енергетичну структуру надгратки. Потенціал надгратки періодичний, і тому розмірні рівні розщеплюються на зони.

Спектр має зонний характер; у зоні стільки рівнів, скільки ям у структурі. Оскільки період надгратки d зазвичай значно більший від сталої ґратки, то надграткові зони являють собою подрібнені енергетичні зони звичайних напівпровідникових кристалів, які називаються **мінізонами**.

Розщеплення зони провідності і валентної зони на мінізони показано штрихуванням на рис. 7.18 і 7.19. Чим менша ширина ями, тим більша відстань між мінізонами і більш ефективна ширина забороненої зони $\Delta E_{ge\phi}$; чим менша ширина бар'єра, тим ширші мінізони. Таким чином, можна перебудовувати енергетичний спектр надгратки простою **змінюю товщини шарів**, що технологічно можна здійснити методом молекулярно-променевої епітаксії. Графік густини станів $g(E)$ має східчастий вигляд, як і $g(E)$ для квантової ями, але з іншою формою сходинок.

Електронний газ у надгратках відрізняється тим, що в легованих надгратках електрони і дірки *просторово розділені*. Генеровані світлом пари електрон–дірка (нерівноважні носії) також просторово розділяються, що заважає їх рекомбінації і збільшує їх час життя до 10–3 с.

У модульовано-легованих композиційних надгратках широкозонний напівпровідник (наприклад, AlGaAs) легується донорною домішкою. Електрони з донорних рівнів бар'єра переходять у ями зони провідності вузькозонного напівпровідника, наприклад GaAs, (див. рис 7.18, б).

У бар'єрах залишаються іонізовані донори (домішкові центри), у ямах утворюється *2D-електронний газ* з високою густиною та рухливістю електронів. Висока рухливість електронів обумовлена тим, що густина електронів у вузькозонному шарі більша від густини центрів розсіювання, а донорні домішкові центри розміщуються в широкозонних шарах.

Ефект **збільшення рухливості** особливо виявляється за низьких температур, коли головний внесок у розсіювання електронів робить їх розсіювання на домішках. Висока рухливість електронів дозволяє створювати на надгратках швидкодійні прилади, наприклад транзистори з високопровідними каналами. Час перемикання таких транзисторів може складати пікосекунди.

Найважливішим параметром гетероструктур є розбіжність між сталими кристалічних ґраток. Якщо сталі кристалічних ґраток однакові, то всім атомам одного матеріалу легко підлаштуватися до всіх атомів іншого. Таке узгодження ґраток називається *псевдоморфним зростанням*, що вкрай бажано для досягнення високої якості гетеропереходів. Є всього кілька систем, у яких сталі кристалічних ґраток дуже близькі. Можливості вибору величини розриву зон можна розширити за допомогою використання в технології **твердих розчинів** – *подвійних* (таких як SiGe) та *потрійних* (AlGaAs).

Отже, напівпровідникові надґратки являють собою твердотільні структури, у яких, крім тривимірного періодичного потенціалу кристалічних ґраток, є *додатковий одновимірний потенціал*, період якого істотно перевищує сталу кристалічної ґратки. Наявність такого потенціалу суттєво змінює енергетичний спектр електронів, завдяки чому надґратки мають ряд таких властивостей, яких немає у звичайних напівпровідниках.

Надґратки мають унікальну можливість довільно змінювати зонну структуру напівпровідників. Особливості люмінесценції надґраток (можливість керування довжиною випромінюваних хвиль, екситонний характер випромінювання аж до кімнатних температур, сильне обмеження домішкового захоплення, фемтосекундна кінетика та ін.) використовують для створення нового покоління світловипромінювальних приладів. Акустичні властивості надґраток характеризуються наявністю селективного відбиття фононів. Напівпровідникові надґратки характеризуються істотно нелінійними транспортними властивостями, обумовленими наявністю в їхньому енергетичному спектрі дуже вузьких мінізон.

8. НАНОКЛАСТЕРИ

Надзвичайно розвинута поверхня ізольованих наночастинок найбільше впливає на їхні властивості. Відмітною особливістю кластерів є немонотонна залежність їх властивостей від кількості атомів у кластері. У цьому розділі розглянуто структуру кластерів – частинок, які містять менш як 2000 атомів (гігантські кластери можуть містити і до 20000 атомів), а також їх основні фундаментальні фізичні властивості.

8.1. Структура нанокластерів

Кластер являє собою групу з невеликої і змінної кількості взаємодійних атомів, іонів або молекул. Кластери мають бути **енергетично стійкими**. Теоретично мінімальна кількість атомів у кластері дорівнює двом. Верхній межі кластера відповідає така кількість атомів, коли додавання ще одного атома вже не змінює властивостей кластера. З фізико-хімічного погляду ця зміна закінчується, коли кількість атомів у групі досягає однієї – двох тисяч.

Передбачається, що кластери повинні мати щільне та регулярне пакування атомів і будуватися з найпростіших *стабільних* атомних конфігурацій. Для цього в структурі кластера має бути якомога більше *тетраедрів* найменшої за об'ємом стабільної атомної конфігурації.

Для порівняно великих кластерів властиве звичайне для кристалів *кубічне* або *гексагональне* пакування атомів. Але малі кластери можуть мати іншу симетрію, для якої характерна **вісь симетрії п'ятого порядку** (що «заборонена» у макроскопічних кристалах). Багато кластерів являють собою різні групування із трьох атомів, у яких атоми однаково віддалені один від одного й утворюють рівносторонній трикутник (рис. 8.1). Як структурні елементи кластерів зазвичай розглядають тетраедр, октаедр, куб, пентагональну піраміду, ікосаедр та ін. Найменший стійкий кластер з віссю симетрії п'ятого порядку містить сім атомів і має форму пентагональної

біпіраміди, яка являє собою стійку конфігурацію з осями симетрії п'ятого порядку та ін.

Найбільш складною із зображених на рис. 8.1 конфігурацій є ікосаедр, що містить центральний атом, оточений 12 атомами, об'єднаними в 20 рівносторонніх трикутників, і має шість осей симетрії п'ятого порядку. Цей ікосаедр можна зобразити також у вигляді фігури, складеної з 20 ідентичних тетраедрів, що мають загальну вершину і з'єднаних один з одним загальними гранями.

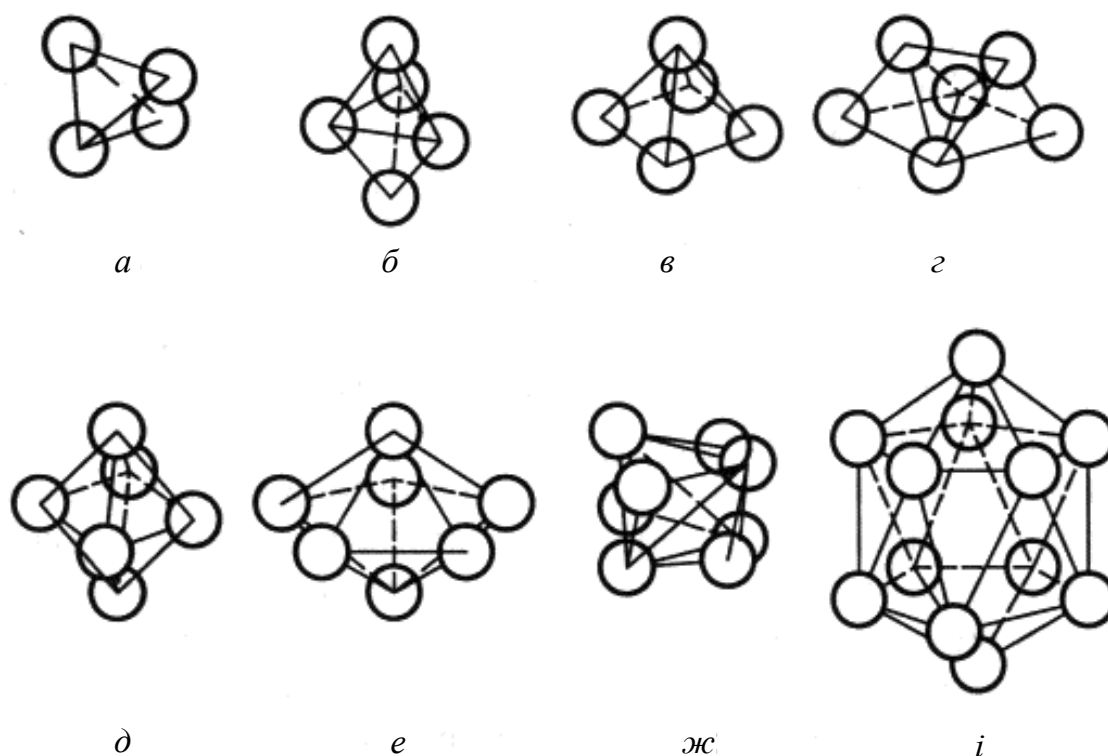


Рис. 8.1. Найменші кластери, що складаються з n атомів:

a – тетраедр ($n = 4$); b – тригональна біпіраміда ($n = 5$) як з'єднання двох тетраедрів;
 v – квадратна піраміда ($n = 5$); z – трипіраміда ($n = 6$), утворена трьома тетраедрами;
 d – октаедр ($n = 6$); e – пентагональна біпіраміда ($n = 7$) – найменший стійкий кластер з віссю симетрії п'ятого порядку;
 $ж$ – зіркоподібний тетраедр ($n = 8$), утворений п'ятьма тетраедрами; i – ікосаедр ($n = 13$)

Розгляд відносної стабільності різних структурних модифікацій показав, що для кластерів, які містять у собі менше ніж 150 – 300 атомів, найбільш стабільними мають бути ікосаедричні форми. І дійсно – існування стабільних ікосаедричних частинок металів, розмір яких менший за 10 нм, підтверджено численними експериментами.

Збільшення кількості атомів у кластері призводить до швидкого підвищення енергії пружної деформації, що пропорційна об'єму; у результаті в кластері великого розміру підвищення пружної енергії перевищує зменшення поверхневої енергії, унаслідком чого дестабілізується ікосаедрична структура. Таким чином, є деякий критичний розмір, вище від якого ікосаедричні структури стають менш стабільними, ніж кубічні або гексагональні, характерні для наночастинок розміром понад 10 нм.

8.2. Період ґратки нанокластерів

Перехід від масивних кристалів до наночастинок супроводжується зміною міжатомних відстаней і періодів кристалічних ґраток. Основне питання полягає в тому, зменшуються чи збільшуються періоди кристалічних ґраток зі зменшенням розміру частинок і за якого розміру наночастинок ця зміна стає помітною. Експериментальні дані суперечливі, а теоретичний аналіз не дає однозначної відповіді, як має змінюватись параметр кристалічної ґратки наночастинок залежно від їх розміру. Можливе як збільшення, так і зменшення параметра кристалічної ґратки в разі зменшення розміру наночастинок.

Деякі експериментальні дані. Як для золота (Au), так і для срібла (Ag) відстань між атомами ґратки у наночастинках зменшується зі зменшенням розмірів частинок (рис. 8.2, *а*). Це встановлено методом електронної дифракції.

Методом електроннографії було показано, що зміна діаметра частинок алюмінію (Al) від 20 до 6 нм приводить до зменшення періоду ґратки на 1,5% (рис. 8.2, *б*). Методом нейтронографії встановлено зменшення періоду кристалічної ґратки від 0,405 нм для масивного зразка Al до 0,402 нм для 40 нм наночастинок Al, а також зменшення розміру кластерів міді до 0,7 нм, що скорочує параметр ґратки на 2% порівняно з масивним металом.

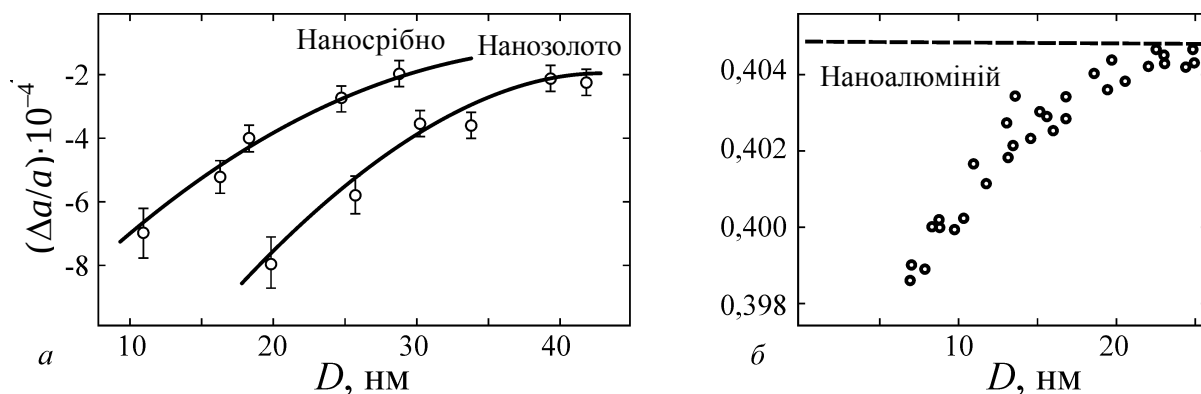


Рис. 8.2. Відносна зміна періоду ґратки $\Delta a/a$ від діаметра D наночастинок:
 а – золота Au і срібла Ag; б – параметр ґратки наноалюмінію Al

Уплив розміру наночастинок на параметр кристалічної ґратки відзначено не тільки для металів, але й для сполук (наприклад, зменшення періоду ґратки субмікрокристалічних нітридів титану, цирконію і ніобію залежно від розміру частинок).

Найбільш імовірною причиною зменшення періоду ґратки малих частинок порівняно з масивною речовиною є некомпенсованість міжатомних зв'язків атомів поверхні на відміну від атомів, розміщених усередині частинки, і, як наслідок цього, скорочення відстаней між атомними площинками поблизу поверхні частинки (поверхнева релаксація). Дійсно, атом у поверхневому шарі має менше сусідніх атомів, ніж в об'ємі, і всі вони розміщені по один бік від нього. Це порушує рівновагу і симетрію в розподілі сил та мас і призводить до зміни рівноважних міжатомних відстаней, деформацій зсуву, згладжування вершин і ребер.

Однак інколи спостерігається не зменшення, а збільшення параметра ґратки наночастинок. Наприклад, зменшення розміру частинок Si від 10 до 3 нм супроводжується зростанням параметра ґратки на 1,1%. Було також виявлено збільшення періоду ґратки оксиду CeO_2 у разі зменшення розміру частинок від 25 до 5 нм (рис. 8.3); однак можливо, що це збільшення періоду ґратки оксиду церію зумовлено адсорбцією води, як це й було підтверджено для наночастинок MgO .

Таким чином, експериментальні дані про вплив розмірного ефекту на параметри кристалічної ґратки наночастинок неоднозначні.

Ця неоднозначність може зумовлюватися передусім адсорбцією домішок або різним хімічним складом частинок; інша можлива причина неоднозначності результатів – структурні перетворення, спричинені зменшенням розміру частинок.

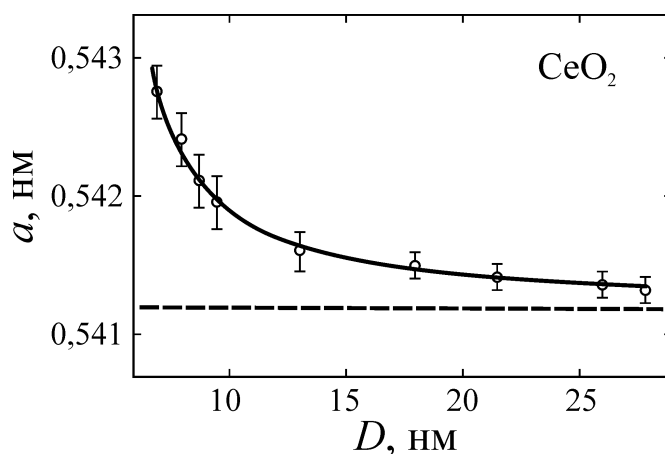


Рис. 8.3. Залежність параметра ґратки a для нано- CeO_2 від діаметра D наночастинок

8.3. Фононний спектр і теплоємність нанокластерів

Основною причиною зміни термодинамічних характеристик нанокристала порівняно з масивною речовиною є зміни вигляду і меж фононного спектра, тобто функції розподілу частот атомних коливань. Це підтверджують результати досліджень масивного монокристалічного Si і нанопорошку того ж Si методом непружного розсіювання повільних нейтронів.

Згідно з цими дослідженнями у фононному спектрі малих частинок виникають низькочастотні моди коливань, яких немає в спектрах масивних кристалів. У наночастинках можуть виникати лише такі хвилі, довжина яких не перевищує подвоєного найбільшого розміру частинки d , і тому з боку низькочастотних коливань фононний спектр обмежений деякою мінімальною частотою: $\omega_{\text{хв}} \sim v_{\text{зв}}/2d$, де $v_{\text{зв}}$ – швидкість звуку (у масивних зразках такого обмеження немає). Значення $\omega_{\text{хв}}$ залежить від властивостей речовини,

форми і розмірів частинки. Можна очікувати, що зменшення розміру частинок має *зміщувати фононний спектр у бік високих частот* (рис. 8.4).

Особливості коливального спектра наночастинок насамперед мають відобразитись на **теплоємності**.

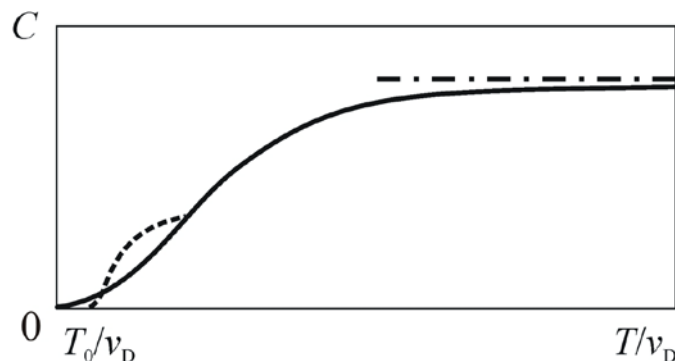


Рис. 8.4. Температурна залежність теплоємності C : суцільна лінія – теорія Дебая; штрихпунктир – межа Дюлонга–Пті; штрихова крива – ефект відхилення теплоємності від теорії Дебая

Теплоємність – одна з найбільш вивчених властивостей наночастинок. Було показано, що теплоємність наночастинок Ag ($d = 10$ нм) і Au ($d = 4, 6$ і 18 нм) у 3 – 10 разів *більша від теплоємності масивних зразків* срібла і золота. Цей експериментальний результат добре узгоджується з теоретичними висновками про квантовий розмірний ефект теплоємності наночастинок. Експериментальні дані про теплоємність нанопаладію Pd показано на рис. 8.5.

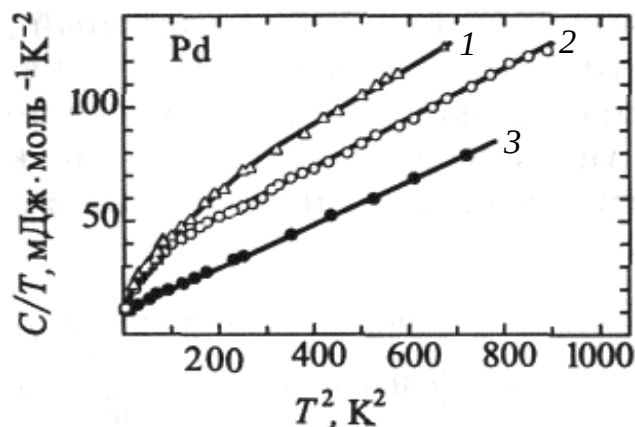


Рис. 8.5. Температурна залежність теплоємності наночастинок паладію (Pd) діаметром 3,0 нм (1), 6,6 нм (2) і масивного паладію (3)

Збільшення теплоємності наночастинок Pd порівняно з масивним паладієм в інтервалі $1,4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ цілком зумовлюється додатковим ґратковим унеском, оскільки електронна теплоємність, незалежно від розміру частинок, підпорядковується звичайному лінійному закону, причому значення коефіцієнта електронної теплоємності наночастинок таке саме, як і коефіцієнта масивного паладію.

Теплоємність наночастинок Cu більша від теплоємності масивної міді в 1,2 – 2,0 рази аж до температури 450 K. Але з підвищенням температури інтенсивно зростають наночастинки Cu і зумовлюють цим самим зменшення теплоємності до значення теплоємності масивної міді.

8.4. Магнітні властивості нанокластерів

Унаслідок порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються **фундаментальні магнітні** властивості речовин. Особливо суттєво змінюються властивості феро-, антиферо- і феримагнітних матеріалів. У магнітних матеріалах, сформованих з кластерів близького порядку, формуються нові і важливі для технічного застосування властивості.

Залежність наведеного ефективного магнітного моменту від розміру кластера для основних феромагнетиків показано на рис. 8.6. В об'ємному феромагнетику через спін-орбітальну взаємодію, магнітну анізотропію і з інших причин магнітний момент атомів менший від сумарного моменту некомпенсованих спінів атома (їх 2 для нікелю, 3 для кобальту і 4 для заліза). Як видно з рис 8.6, в **об'ємному** феромагнетику ефективний магнітний момент атома набагато менший – він становить близько $0,6 \mu_B$ для нікелю, $1,8 \mu_B$ для кобальту та $2,2 \mu_B$ для заліза (μ_B – магнетон Бора, спіновий магнітний момент електрона). У **наночастинках** зміна зв'язків атомів зумовлює зростання середнього магнітного моменту атомів, що зі зменшенням розміру частинок прагне до магнітного моменту ізолюваного атома. Цей ефект істотно підвищує магнітну

проникність відповідних магнітних нанокомпозитів і створює ряд інших ефектів.

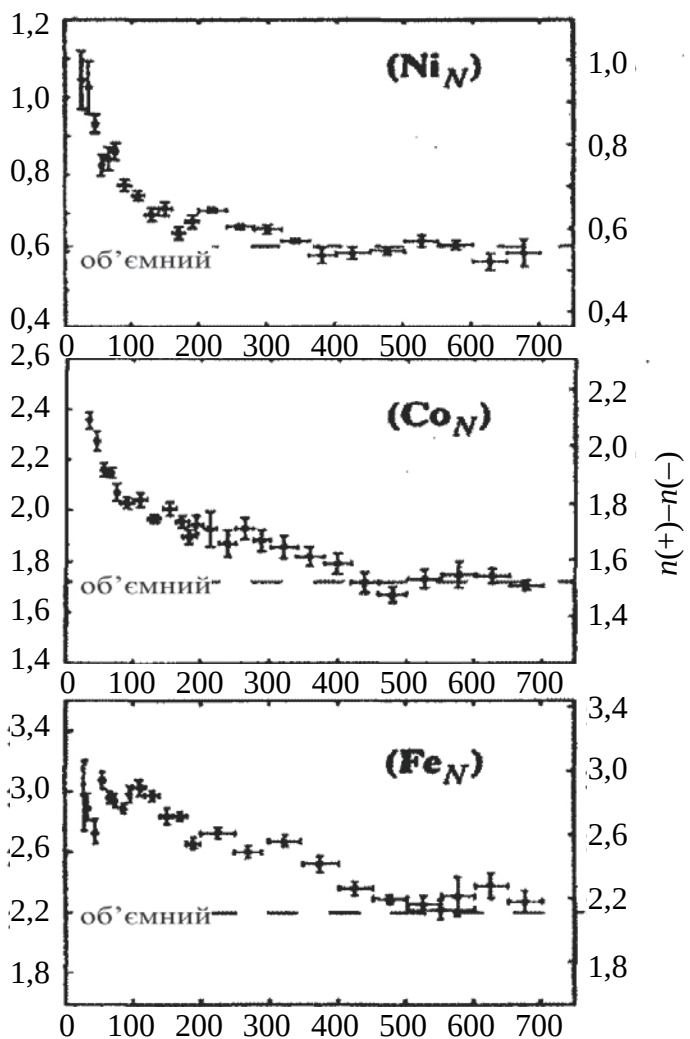


Рис. 8.6. Магнітний момент, розрахований на один атом для феромагнетиків Ni, Co і Fe залежно від розміру частинок в ангстремах ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм}$)

Таким чином, вплив наноструктури на різні характеристики феромагнетиків дуже відчутний – зокрема, вплив розмірів на характеристики нанозерен, що входять до складу об'ємного магнітного матеріалу. Тому в сучасних технологіях розглядають методи «конструювання» властивостей магнітних матеріалів, що використовуються в різних галузях техніки, через зміну розмірів зерна структури.

«Розмірний» ефект суттєво впливає на спектр коливань кристалічної ґратки і на енергетичний спектр електронів (наприклад змінюється ширина забороненої зони напівпровідників).

Таким чином, з'являються нові можливості створення **напівпровідникових приладів** з використанням наностану електронів у напівпровіднику.

Через порушення кореляції взаємодії спінових і орбітальних моментів електронів на поверхні кристалів істотно змінюються і магнітні властивості речовин, особливо тих, котрі є феро-, антиферо- і феримагнітними. У компактованих з кластерів близького порядку магнітних матеріалах формуються нові, корисні для технічного

застосування властивості (рис. 8.7). Одними з украй потрібних для техніки магнітних матеріалів є магнітом'які матеріали.

Однією з причин підвищення магнітом'якості і внаслідок цього появи величезної магнітної проникності ($\mu \sim 5 \cdot 10^5$) є полегшена орієнтація спінових моментів електронів. У наночастинках концентрація дефектів набагато нижча (дефекти в них легко дифундують на поверхню), тому орієнтація спінових моментів у зовнішньому магнітному полі полегшується. Наномагнітний кластер може мати магнітні моменти, орієнтовані так, як показано на моделях (рис. 8.7).

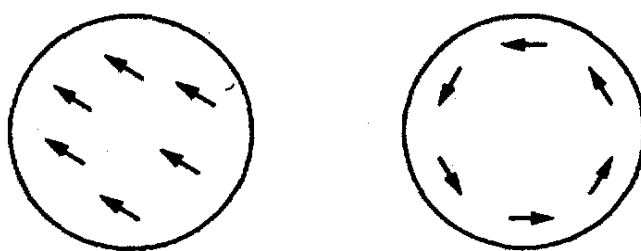


Рис. 8.7. Різна орієнтація магнітних моментів у наночастинці ферромагнетика

8.5. Оптичні властивості нанокласторів

У масивних кристалах енергія квантів світла, що падає на кристал, частково відбивається і частково поширюється або поглинається. Від зразків *металів* світло майже повністю відбивається, а в *діелектриках* світло поширюється без утрат. Особливі оптичні властивості спостерігаються у *напівпровідниках* – у тій частотній смузі, де енергія квантів світла стає співмірною або переважає ширину забороненої зони.

У нанокластерах металів та напівпровідників, на відміну від їх кристалів, властивості електронів не можна описати на основі уявлень про «газ вільних електронів». У малому кластері не може бути ніякого вільного руху електронів, і тому всі зміни, які відбуваються у стані електронів кластера під впливом зовнішніх збурень (наприклад, оптичного випромінювання), зводяться не до їх переміщення всередині кластера, а до енергетичних переходів між різними квантовими енергетичними рівнями електронів.

Таким чином, розсіювання і поглинання світла наночастинками порівняно з макроскопічним твердим тілом має ряд особливостей. Розмірні ефекти оптичних властивостей істотні для таких наночастинок, розмір яких помітно менший за довжину оптичної хвилі, але не перевищують 10 – 15 нм.

Експериментально ці особливості найвиразніше виявляються у разі вивчення великої кількості частинок. Для цього наночастинки мають бути розміщені у прозорій «матриці», наприклад, у склі або полімері, в об'ємному зразку чи у плівці. Внаслідок специфічних оптичних властивостей наночастинок такі «розчини» (так само, як і гранульовані плівки з наночастинками) можуть мати яскраві кольори.

Класичним об'єктом вивчення оптичних властивостей наноструктурних металів у дисперсних середовищах є золото Au (рис. 8.8). Уже сотні років дисперсне золото використовують для якісного фарбування стекол. Вивчення колоїдного золота, що здатне забарвлювати середовище, починалось із праць Фарадея.

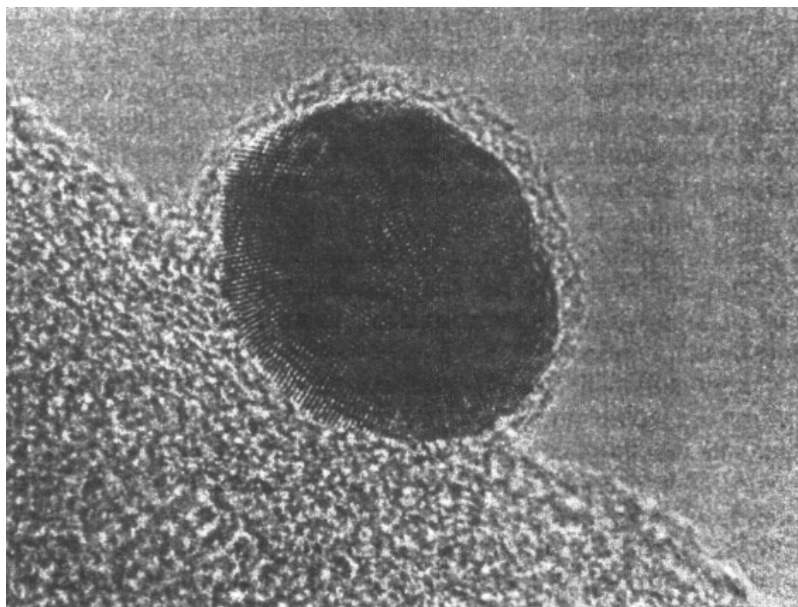


Рис. 8.8. Колоїдна частинка золота розміром близько 12 нм

Як у дисперсних середовищах, так і під час поглинання світла тонкозернистими плівками металів у видимій частині спектра виникають піки поглинання, яких не буває в масивних металах.

Наприклад, гранульовані плівки з частинок золота діаметром 4 нм мають явно виражений максимум поглинання в діапазоні 560 – 600 нм. Спектри поглинання наночастинок металів Ag, Cu, Mg, In, Li, Na, K також мають максимуми в оптичному діапазоні.

Великий інтерес становлять дослідження розмірних ефектів на оптичних і люмінесцентних властивостях *напівпровідникових речовин*, оскільки оптичне поглинання – один з основних методів вивчення зонної структури напівпровідників. Напівпровідники характеризуються *міжзонним поглинанням* світла. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з валентної зони в зону провідності. Коефіцієнт поглинання α для масивного кристала напівпровідника залежить від різниці між енергією світла $h\nu$ і шириною енергетичної щілини E_g (забороненої зони): $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$.

Характерні особливості поведінки нанорозмірних структур яскраво проявляються у їхніх спектрах оптичного поглинання і випромінювання. Зважаючи на особливості енергетичної структури кластерів, можна очікувати, що особливості їхніх оптичних властивостей мають виявлятися у вибіркового поглинанні світла певних частот. Це поглинання зумовлюється переходами електронів з нижчих на вищі енергетичні рівні, або у дискретному випромінюванні світла певних частот, яке зумовлюється зворотними переходами електронів енергетичних рівнів на нижчі рівні.

Тому електронні процеси у низькорозмірних системах досліджують насамперед за допомогою методів поглинання і випромінювання світла. Саме з оптичними та люмінесцентними властивостями масивів нанокластерів пов'язуються можливості їх практичного використання. Наприклад, у нанофізиці одними з перших нанокластерів спостерігалися різні за забарвленням кластери CdSe. Довжина оптичної хвилі (і колір флуоресценції) залежить від розмірів цих кластерів (рис. 8.9). У найбільш вивченому напівпровіднику CdSe блакитний (синій) зсув смуги поглинання починається з наночастинок розміром 10 – 12 нм.

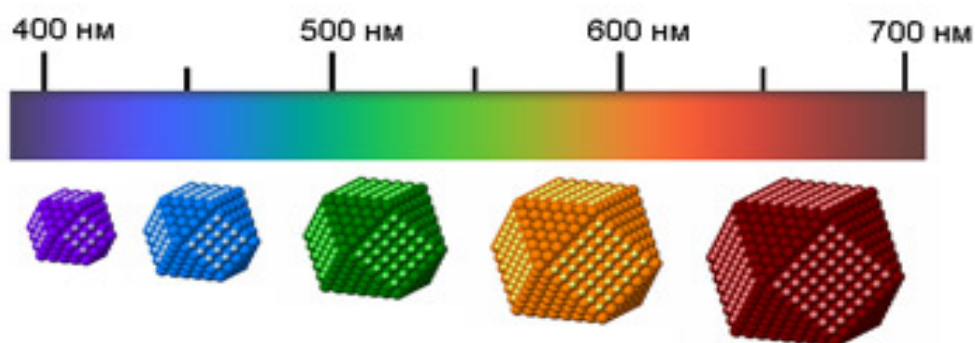


Рис 8.9. Флуоресценція нанокластерів селеніду кадмію:
400 нм – фіолетовий колір, 450 нм – синій, 500 нм – зелений,
600 нм – жовтий, 700 нм – червоний

Поглинання фотонів породжує у кластерах напівпровідників електронно-діркові пари, а їх рекомбінація супроводжується флуоресценцією. Тобто зменшення розміру напівпровідникових наночастинок супроводжується зсувом смуги поглинання у бік високих частот. Проявом цього ефекту є блакитний (синій) зсув смуги поглинання напівпровідникових наночастинок у разі зменшення їх розмірів.

Таким чином, у кластерах CdSe флуоресценція перекриває майже весь діапазон видимого світла (довжини хвиль 400 – 700 нм). Але в інших халькогенідах залежно від розміру і хімічного складу кластерів флуоресценція спостерігається як в ультрафіолетовій, так і в інфрачервоній смузі спектру.

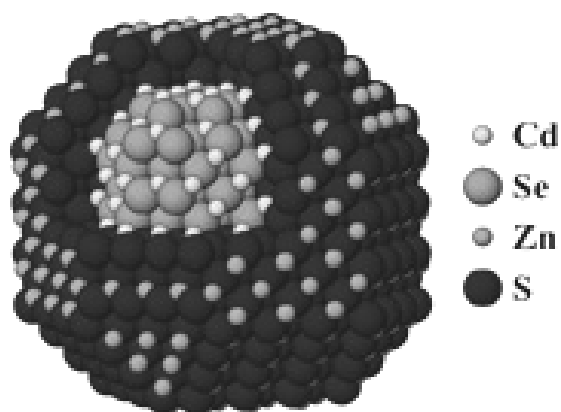


Рис. 8.10. Модель гетероструктурного кластера, складеного з ядра CdSe з епітаксialним покриттям оболонкою з ZnS

Кластери ZnS, CdS і ZnSe флуоресціюють в ультрафіолетовій смузі, кластери CdSe і CdTe – у видимій смузі спектру, а кластери PbS, PbSe та PbTe – в інфрачервоній смузі (700 – 3000 нм). Крім того, з халькогенідів можна створити *кластерні гетероструктури* з винятковими оптичними властивостями. Сучасні технології дозволяють наростити оболонку з більш широкозонного напівпровідника

на ядро кластера, яке складається з вузькозонного напівпровідника; наприклад, на ядро CdSe нарощують оболонку з ZnS (рис. 8.10).

Це дає змогу створити неперервний спектр поглинання (збудження флуоресценції) у широкому діапазоні довжини хвиль, який залежить від розміру нанокластера. Такі кластери характеризуються підвищеною яскравістю і кращою фотостабільністю порівняно з традиційними флюорофорами.

Особливості поведінки генерованих світлом носіїв заряду (електронів та дірок) у напівпровідниках полягають у можливості виникнення зв'язаних станів-екситонів за рахунок *кулонівського притягання* між електроном і діркою. **Екситон** – це такий зв'язаний стан електрона і дірки, який виникає у результаті кулонівського притягання між ними й існує в кристалі як єдине ціле. Звідси випливає, що процеси міжзонного поглинання у нанокластерах за температур, за яких виявляються їхні квантові властивості, повинні мати екситонний характер.

Інтенсивне поглинання світла, зумовлене утворенням екситонів, спостерігається за нижчих енергій (тобто нижчих частот світла), ніж міжзонне поглинання, оскільки енергія зв'язку екситона мала порівняно з E_g . Тому на шкалі енергій екситонне поглинання наближається до власного поглинання світла напівпровідником, але відрізняється від нього більш низькою частотою початку поглинання (рис. 8.11).

Міжзонне поглинання у напівпровіднику характеризується плавною залежністю коефіцієнта поглинання від енергії кванта світла, тоді, як екситонне поглинання починається різким пікоподібним зростанням за енергіями, меншими за порогове значення енергії міжзонного поглинання. Треба зауважити, що власне поглинання світла

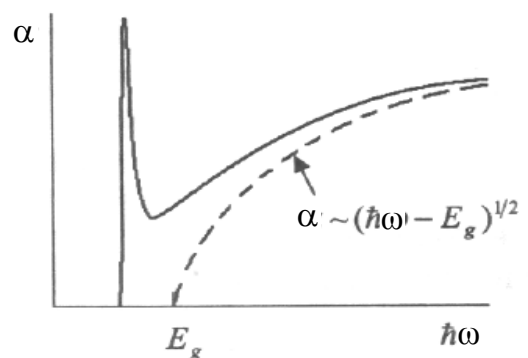


Рис. 8.11. Коефіцієнт поглинання світла напівпровідником: суцільна крива – екситонне поглинання; пунктирна крива – власне поглинання

супроводжується появою і різким зростанням фотопровідності, у той час, як екситонне поглинання світла фотопровідності не викликає.

Таким чином, електронне збудження напівпровідникових кристалів зумовлює утворення слабкозв'язаної електронно-діркової пари – екситону. Радіус делокалізації екситону можна вважати аналогічним боровському радіусу атомів. Але боровський радіус екситону набагато більший, він може значно перевищувати період кристалічної ґратки напівпровідника. Зменшення напівпровідникового кристала до розмірів нанокластера, порівнянних з розмірами екситону, суттєво впливає на його оптичні властивості. Інакше кажучи, специфічні властивості напівпровідникових наночастинок полягають у можливій порівнянності розміру наночастинок з боровським радіусом екситонів у макроскопічному кристалі. У напівпровідниках боровський радіус екситону може змінюватись у широких межах – від 0,7 нм для кристала CuCl до 10 нм для кристала GaAs .

З теоретичних розрахунків також випливає, що зі зменшенням розміру наночастинок лінії оптичного спектра мають зміщуватись у бік високих частот. Енергія електронного збудження ізольованої молекули помітно більша від енергії міжзонного переходу (ширини забороненої зони) у макроскопічному напівпровіднику. Тому в разі переходу від кристала до молекули, тобто коли зменшується частинка, має існувати діапазон таких розмірів, у якому енергія електронного збудження плавно змінюється від меншого значення до більшого. Цей діапазон розмірів відповідає розмірам нанокластерів, які можна вважати одним з прикладів квантових точок.

Унікальні оптичні властивості напівпровідникових нанокластерів, як і інших квантових точок, перспективні для впровадження у медицині як оптичні сенсори, флуоресцентні маркери, фотосенсибілізатори, а в оптоелектроніці – для виготовлення фотодетекторів в інфрачервоній смузі, ефективних сонячних батарей, надмініатюрних світлодіодів, випромінювачів світла та нелінійно-оптичних пристроїв.

9. ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ

Вуглець у Періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва належить до підгрупи 4А. Атомна вага вуглецю становить 12. Електронна оболонка атома вуглецю містить чотири валентні електрони з конфігурацією s^2p^2 , що дозволяє атому вуглецю мати такі валентності: -4 , $+2$, $+4$. Вуглець демонструє велику різноманітність унікальних властивостей. Тому як сам вуглець, так і його сполуки є об'єктами фундаментальних досліджень і застосовуються у багатьох галузях техніки.

Крім аморфної *сажі*, раніше були відомі тільки дві кристалічні (тривимірні) алотропні модифікації вуглецю: *графіт* і *алмаз*. Нещодавно до них додався ще й *фулерит* – нова об'ємна форма вуглецю, яка являє собою кристалічну структуру, що складається з молекул C_{60} . Особливу значущість серед наноматеріалів мають також вуглецеві нанотрубки.

9.1. Класифікація вуглецевих структур

Для наноелектроніки важливими досягненнями стали відкриття інших, **нанорозмірних сполук**, утворених атомами вуглецю: *карбіну*, *графену*, *фулеренів* та *нанотрубок*. Сучасну класифікацію вуглецевих структур показано на рис. 9.1.

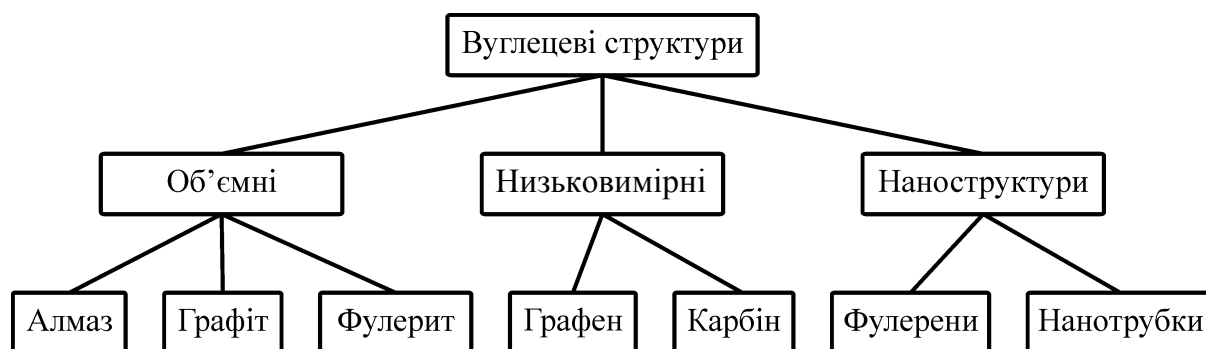


Рис. 9.1. Вуглецеві структури: об'ємні (3D), низьковимірними (2D і 1D) та наноструктурні

Класичними (об'ємними) структурами вуглецю є алмаз і графіт (рис. 9.1). *Алмаз* – тривимірна (просторова) форма вуглецю –

утворений атомами вуглецю в стані sp^3 -гібридизації. У кристалі алмазу кожен атом вуглецю оточений *чотирма* іншими, що містяться у вузлах тетраедра (рис. 9.2, *а*). Сусідні атоми з'єднуються між собою сильними ковалентними зв'язками, що й визначає високу твердість алмазу. Відстань між атомами дорівнює 0,154 нм.

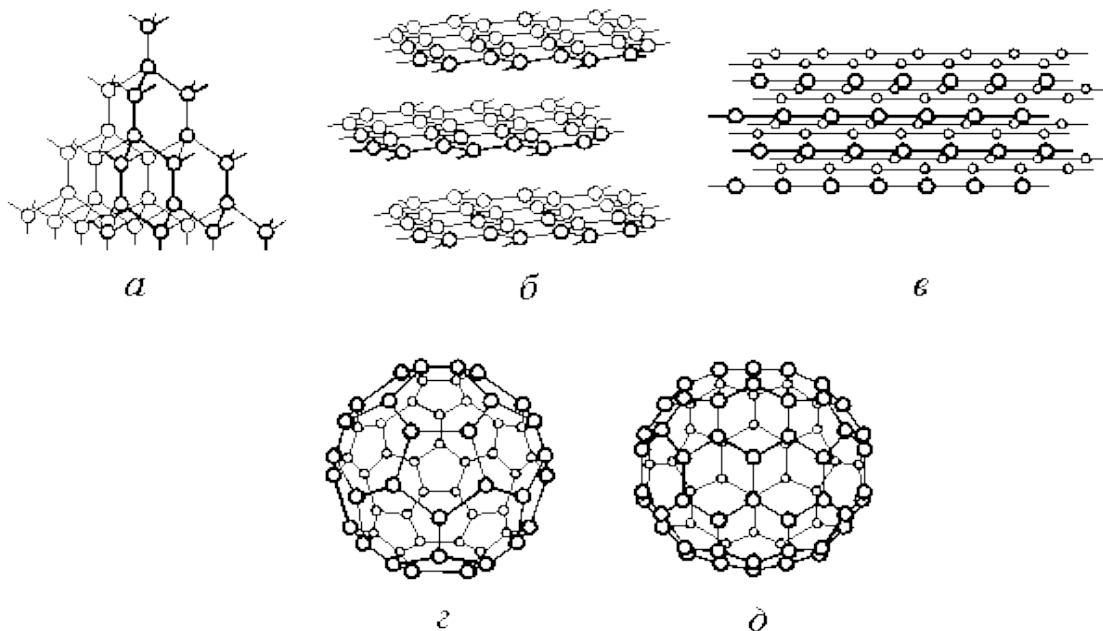


Рис. 9.2. Розміщення атомів вуглецю в різних структурах:
а – алмаз; *б* – графіт; *в* – карбін; *г* – фулерен C₆₀; *д* – фулерен C₇₀

У *графіті* окремі атоми вуглецю, сполучаюся між собою, утворюють гексагональну ґратку, у якій кожен атом має три сусідні атоми. У цій квазідвовимірній (площинній) формі вуглецю усі атоми вуглецю перебувають у стані sp^2 -гібридизації (рис. 9.2, *б*). Безліч таких ґраток розміщуються одна над одною шарами. В утворенні ковалентного хімічного зв'язку із сусідніми атомами беруть участь по три електрони кожного атома, утворюючи σ -зв'язок. Відстань між атомами, розміщеними у вузлах гексагональної ґратки графіту, становить 0,142 нм – менше ніж в алмазі. Це означає, що сусідні атоми всередині кожного шару графіту сполучені між собою дуже міцними ковалентними зв'язками. Але шари утримуються один з одним слабкими вандерваальсовими силами, у яких бере участь четвертий електрон атома вуглецю.

Гексагональні ґратки графіту віддалені одна від одної на відстань 0,335 нм, що більша ніж у *два рази* від відстані між атомами всередині ґратки. Зв'язок між шарами називають π -зв'язком. Велика відстань між шарами визначає слабкість сил, що утримують шари. Така структура (міцні прошарки, слабо зв'язані між собою) зумовлює специфічні властивості графіту: зокрема його пластичність, тобто легке ковзання шарів відносно один одного, а також низьку твердість та анізотропію властивостей.

Про те, що вуглець може мати ще й третю алотропну модифікацію, стало відомо ще у 1960-х роках, коли був уперше знайдений *карбін*.

Карбін – це *лінійний полімер вуглецю*, який можна створювати у штучних умовах у вигляді довгих ланцюжків атомів вуглецю, паралельних один одному (рис. 9.2, в). Передбачається, що його структура являє собою пакування одновимірних лінійних ланцюжків, але й дотепер немає єдиного погляду на його структуру. Зокрема вважають, що карбін є полімером з атомів вуглецю, який не можна розглядати як кристалічну речовину.

Карбін має вигляд волокон, порошку, а також плівок різної структури: довгі неупорядковані ланцюжки, аморфний і квазіаморфний матеріали з мікрокристалічними вкрапленнями, пошарово орієнтовані ланцюжки. Частинки кристалічного карбіну мають огранювання і пластинчасту форму кристалів, а деякі з них – вигляд волокон завдовжки до 9 мм.

Під час конденсації карбіну на підкладках утворюються його шари, лінійні ланцюжки вуглецю яких орієнтуються переважно *нормально відносно підкладки*. Ланцюжкова (лінійна) структура карбіну формується *sp*-гібридизованим атомом вуглецю. У дуже довгій молекулі карбіну атоми вуглецю з'єднуються в ланцюжки по черзі: або потрійними й одинарними зв'язками, або постійно подвійними зв'язками, причому під впливом світла його електропровідність сильно підвищується.

Карбін має напівпровідникові властивості, на яких може ґрунтуватися практичне застосування карбіну, зокрема у високотемпературних фотоелементах. Завдяки високій біологічній сумісності і нетоксичності карбіну особливої значущості набуває його застосування в медичних технологіях. Карбіноподібний вуглець, а також алмазоподібні вуглецеві плівки, що містять структурні елементи карбіну, вже використовують у медицині для виготовлення міцних шовних ниток, для покриття тертьових поверхонь штучних суглобів, а зовсім недавно його почали застосовувати і в офтальмології.

Графен – це *площинний полімер вуглецю*: шар атомів вуглецю товщина якого становить усього один атом. Атоми сполучені за допомогою sp^2 -зв'язків у гексагональну двовимірну кристалічну ґратку. Її можна зобразити як одну площину графіту, відділену від об'ємного кристала. Графен має велику механічну жорсткість і високу теплопровідність. Інтенсивна рухливість носіїв заряду в графені за кімнатної температури робить його придатним матеріалом для використання у багатьох приладах, зокрема, в нанoeлектроніці (у деяких випадках графен може замінити кремній в інтегральних мікросхемах).

Фулерени – це молекулярні сполуки, що належать до однієї з нових форм вуглецю і являють собою замкнені багатогранники, складені з атомів вуглецю, які розміщуються на поверхні випуклого багатогранника (рис. 9.2, з, д). Відкриття фулеренів було відзначено Нобелівською премією.

Спочатку цей клас сполук був обмежений лише структурами, що включають тільки п'яти- і шестикутні грані. Найбільш стабільна форма фулеренів – молекула C_{60} – замкнений багатогранник, побудований з п'яти- і шестикутних граней. Назва «фулерен» походить від імені американського архітектора Б. Фулера, що застосовував для будівлі куполів будинків п'яти- і шестикутники, які є основними структурними елементами молекулярних каркасів

усіх фулеренів. Імовірною галуззю застосування фулеренів є оптичні затвори, а також захисні покриття, фоторезисти субмікронного розміру та матеріали для виготовлення алмазних плівок. Крім того, фулерени і їх різні хімічні похідні разом з напівпровідними полімерами використовують для виготовлення сонячних елементів.

Фулеритами називають конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренів. Крім того, актуальними сполуками є **фулериди** – це кристали фулеритів, леговані атомами лужних металів. Деякі фулериди демонструють *високотемпературну надпровідність*: наприклад, у фулериді-надпровіднику $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ критична температура $T_{\text{кр}} = 33 \text{ К}$.

Клатрати – це наноклітинні матеріали, як і графен, і фулерен. У добре вивчених звичайних (наприклад, водних) клатратах каркаси, утворені молекулами води або деяких органічних речовин, наприклад гідрохінону, а вкрапленими частинками («гостями») є різноманітні гази і рідини. Але для субмікроелектроніки та наноелектроніки становлять інтерес інші клатрати, що ґрунтуються на твердотільних кристалах, ґратки яких являють собою впорядковану систему, що складається з атомів напівпровідникових елементів, наприклад Si, Ge, Sn та ін.

Такі клатрати можуть бути дуже міцними матеріалами, як графен і фулерени. Наноклатрати – це молекулярні ансамблі, в яких підструктури «гостя» і «господаря» сполучені слабкими зв'язками, у той час, як ґратка «господаря» побудована з міцних ковалентних зв'язків, а в її порожнинах містяться рухливі атоми або молекули «гостя», здатні коливатися або обертатися всередині призначеного для них об'єму. Ця особливість клатратів зумовила їх незвичайні термоелектричні властивості, зокрема високу електронну провідність, що разом з низькою теплопровідністю визначають високу ефективність клатратів у термоелектричних перетворювачах. Завдяки можливостям зберігати та звільняти інші атоми і молекули (зокрема водню) фулерени і клатрати можуть стати дуже важливими

для енергетики майбутнього. Існування клатратів, як і інших типів субмолекулярних ансамблів, визначається не стільки хімічною природою їх речовини, скільки топологічною, геометричною і зарядовою відповідністю підструктур «гостя» і «господаря» – комплементарністю.

Вуглецеві нанотрубки (див. рис. 9.2) – це протяжні циліндричні структури діаметром від одного до декількох десятків нанометрів і довжиною до декількох мікрометрів. Вони складаються з однієї або декількох згорнутих у трубку гексагональних графітових площин (графенів) і закінчуються зазвичай напівсферичною головкою. Розрізняють *металеві* і *напівпровідникові* вуглецеві нанотрубки.

Металеві нанотрубки добре проводять електричний струм навіть поблизу абсолютного нуля температур, у той час, як електропровідність напівпровідникових нанотрубок за температури абсолютного нуля дорівнює нулю і зростає у разі підвищення температури. Напівпровідникові властивості нанотрубок з'являються через щілину на рівні Фермі. У реальних умовах трубки нерідко виходять багат шаровими, тобто являють собою одношарові нанотрубки, вкладені одна в одну.

Напрямок закручування графенової площини навколо осі циліндра визначається вектором кіральності, який виражається двома числами (n, m) для одношарових нанотрубок. Оскільки нанотрубку можна уявити двовимірною поверхнею в тривимірному просторі залежно від вектора кіральності, нанотрубки можуть бути як провідниками, так і напівпровідниками. Той чи інший тип провідності визначається зонною структурою трубки. У перенесенні заряду беруть участь тільки π -електрони, які слабо зв'язані зі своїми атомами. Вільними вони стають, коли в енергетичній структурі нанотрубки є зона незайнятих станів π^* (зона провідності). Якщо π - і π^* - стани перекриваються, то нанотрубка має високу провідність (наприклад, металеву). Якщо π - і π^* - стани не перекриваються,

тоді нанотрубка є напівпровідником або діелектриком з шириною забороненої зони від кількох десятих до кількох електрон-вольтів. Менші значення ширини забороненої зони відповідають нанотрубкам більшого діаметра. При цьому всі нехіральні трубки мають лише металеву провідність. У всіх інших випадках вони напівпровідники.

Одношарові нанотрубки, синтезовані з напівпровідників з різною шириною забороненої зони (вуглецю, кремнію, нітриду бору або оксиду цинку), можуть мати як низьку (напівпровідникову або діелектричну), так і дуже високу (металеву) електропровідність, якою *легко керувати електричним способом*.

Нанотрубки є об'єктами з ідеальною поверхнею, оскільки наявні дефекти, як правило, впливають лише на структуру декількох найближчих осередків, але не порушують структури трубки в цілому. Тому для використання нанотрубок як каналів польових транзисторів визначальну роль відіграє їх легкокерована електропровідність і нешорсткість стінок порівняно зі звичайними кремнієвими каналами. Таким чином, сукупність властивостей нанотрубок така, що для приладів наноелектроніки це може означати у перспективі збільшення швидкодії, ефективності і терміну експлуатації приладів.

Трубки мають дуже малий діаметр і являють собою мікрокапіляри. Тому їх застосовують як капсули для активних молекул, для збереження металів і газів та ін. Нанотрубки можуть бути заповнені тим або іншим матеріалом (наприклад, люмінофором, феромагнетиком, сегнетоелектриком та ін), що розширює їх фізико-технічні властивості.

Висока механічна міцність дозволяє застосовувати вуглецеві матеріали на основі нанотрубок як надміцні нитки, сплетені з трубок шнури і композитні матеріали. Широко відомі застосування нанотрубок у мікроелектроніці: транзистори, нанопровідники, прозорі електропровідні поверхні, мініатюрні датчики для виявлення молекул у газовому середовищі або в розчинах з ультрависокою чутливістю, оптичні дисплеї і світлодіоди.

9.2. Графен

Графен є не просто частиною якої-небудь з інших відомих модифікацій вуглецю (наприклад, графіту), але через особливості енергетичного спектру носіїв заряду він виявляє специфічні електрофізичні властивості, які вирізняють його з-поміж інших двовимірних систем.

Графен є плоским двовимірним алотропом вуглецю, так само, як і одностінні нанотрубки, є квазіодновимірним алотропом вуглецю, тобто графен – це вуглецева плівка товщиною один атом. Структуру графену можна уявити як двовимірний «зріз» кристалічної гексагональної ґратки графіту (рис. 9.3). У графені атоми вуглецю з'єднані у вигляді бджолиних стільників. Кожен атом вуглецю має три сусідні атоми, а зв'язок у площині є sp^2 -гібридизацією. Шар графену можна згорнути в нанотрубку, або зв'язати в фулерен, або утворити з нього шаруватий графіт.

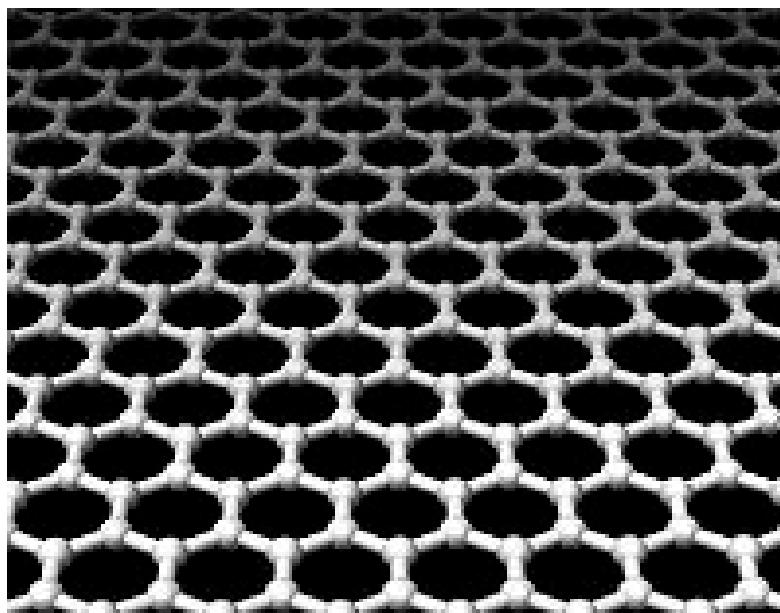


Рис. 9.3. Кристалічна структура графену – гексагональна ґратка

Графен був надійно синтезований і вивчений лише недавно (у 2004 р.), однак його дослідження становило підвищений інтерес. Відкриття незвичайних властивостей графену було відзначено Нобелівською премією у 2010 р.

Особливий інтерес до графену появився вже після відкриття вуглецевих нанотрубок, для яких уся первісна теорія властивостей будувалася на спрощеній моделі нанотрубки як розгорнутого циліндра. Тому й теорія для графену (розроблена як додаток до нанотрубок) добре розроблена. Раніше, однак, вважали, що вільну ідеальну двовимірну плівку створити неможливо через її нестабільність щодо згортання або скручування, а також, що теплові флуктуації мають призводити до плавлення двовимірного моношарового кристала вуглецю за будь-якої кінцевої температури.

Спочатку основний спосіб створення графену полягав у механічному відщепленні шарів графіту. Крім порівняно простого методу відшаровування від графіту, графен виготовляють механічним зрізуванням верхнього шару графітового блока з наступним поділом його на атомарні моношари за допомогою лазера. Цей метод дозволяє створювати якісні зразки графену, що мають високу рухливість носіїв заряду. Однак метод відщеплення не припускає використання масштабного виробництва, оскільки є ручною процедурою. Відомий і інший спосіб виготовлення графену – метод термічного розкладання підкладки карбїду кремнію; такий метод набагато більше придатний для використання у промисловому виробництві.

Один з напрямів технічного застосування – це використання графену як дуже чутливого сенсора для виявлення окремих молекул хімічних речовин, сполучених з поверхнею плівки. Досліджувалися такі речовини, як NH_3 , CO , H_2O , NO_2 . Сенсори розміром $1 \times 1 \text{ мкм}^2$ використовували для виявлення окремих молекул NO_2 , захоплених графеном. Принцип дії цього сенсора полягає в тому, що різні молекули можуть бути у графені донорами й акцепторами, що, у свою чергу, зумовлюватимуть зміну електричного опору графену.

Досліджено вплив різних домішок на провідність графену. Показано, що молекула NO_2 є ефективним акцептором через їхню парамагнітну властивість, а діамагнітна молекула N_2O_4 створює енергетичний рівень, близький до точки електронейтральності.

У загальному випадку домішки, молекули яких мають магнітний момент (неспарений електрон), характеризуються більш сильними легувальними властивостями.

Вивчення графену показало, що він через високу міцність і електропровідність не тільки має велику цінність для ряду галузей промисловості, але й може використовуватися для проведення експериментів з перевірки положень теорії відносності. Річ у тім, що в графені електричні заряди ведуть себе як релятивістські частинки з нульовою масою спокою. Як відомо, поблизу діраковських точок квазічастинки (у цьому випадку – це електрони і дірки) характеризуються лінійним законом дисперсії. Ці частинки, відомі як безмасові ферміони Дірака, раніше були передбачені теорією відносності Ейнштейна і описані рівнянням Дірака.

Таким чином, графен – двовимірний вуглець – має електронні властивості, зовсім не схожі на властивості інших матеріалів електронної техніки. Графен є напівпровідником, але його незвичайна властивість полягає в тому, що ширина забороненої зони в ньому точно дорівнює нулю. На відміну від більшості матеріалів, швидкість носіїв заряду в графені постійна у всіх зонах (вона близька до 10^6 м/с), включаючи і точку Дірака, де зона провідності і валентна зона стикаються.

Унікальна зонна структура графену зумовлює екзотичні ефекти, які можуть сприяти вдосконаленню характеристик електронних приладів. На відміну від більшості матеріалів швидкість носіїв заряду в графені не зменшується ні вгорі валентної зони, ні на дні зони провідності. Вона постійна по всіх зонах, включаючи точку Дірака, де зона провідності і валентна зона стикаються. Крім того, що графен не має забороненої зони кінцевої ширини (інші напівпровідникові матеріали характеризуються шириною забороненої зони 1–2 еВ), енергія електрона в графені є лінійною функцією його імпульсу в двовимірному шарі (в усіх інших квазидвовимірних матеріалах енергія електронів пропорційна квадрату імпульсу).

Така лінійна дисперсійна залежність енергії від імпульсу подібна до закону дисперсії *фотонів у вільному просторі*, яка описується рівнянням Дірака. Це означає, що електрони в графені рухаються з постійною швидкістю незалежно від напрямку їх імпульсу, тому електрони поведуться так само, як фотони з нульовою масою. Це справедливо і в точці Дірака, де густина станів зникає. Ця особливість графену зумовлює існування в ньому цілочислового квантового ефекту Холла.

З нових фізичних результатів, отриманих під час експериментів з графеном, слід відзначити ряд релятивістських ефектів. Зокрема, безмасові ферміони Дірака в магнітному полі набувають динамічної маси, описаної за допомогою відомого рівняння $E = mc^2$, точно так само, як її здобувають фотони (бозе-частинки, що не мають маси спокою) під дією сили тяжіння Сонця.

Електронні польові прилади на графені використовують ту обставину, що напруга на затворі моделює густина станів у графені і перемикає його між точкою Дірака та станами з високою провідністю. Цей механізм перемикування покладено в основу принципу роботи польового транзистора. На відміну від двовимірних електронних шарів у напівпровідниках, де носії заряду стають нерухомими в разі низької густини станів, рухливість носіїв заряду в графені залишається високою навіть тоді, коли густина станів перетворюється в нуль у точці Дірака. Тому існує істотна відмінність між напівпровідниковими нанотрубками із забороненою зоною порядку 1 еВ, яка ефективно блокує струм у «вимкненому» (зворотному) режимі, тоді як стан з низькою провідністю в графені має кінцеву густина струму навіть за температур, близьких до абсолютного нуля. Мінімальна провідність графену визначається дефектами, крайовими ефектами, домішками і підкладкою, на яку його наносять.

Однак, якщо графен міститься на підкладці з діелектрика (наприклад, SiO₂), то флуктуації електричного потенціалу підкладки розмивають фізичну картину в точці Дірака. Підкладка частково

зв'язує електричні заряди, індукуючи в графені «заряд зображення». У результаті в графені створюється електронно-дірковий неупорядкований фон, і провідність визначається рівнем такого хаосу (на відміну від інших матеріалів, де провідність прагне до нуля зі збільшенням хаотичності).

Для дослідження власних електронних властивостей графену поблизу точки Дірака зразки графену підвішували на золотих або титанових контактних електродах, щоб уникнути впливу підкладки (рис. 9.4). У цьому випадку мінімальна провідність у точці дотику зон за низьких температур наближається до фундаментального теоретичного значення $4e^2/h$.

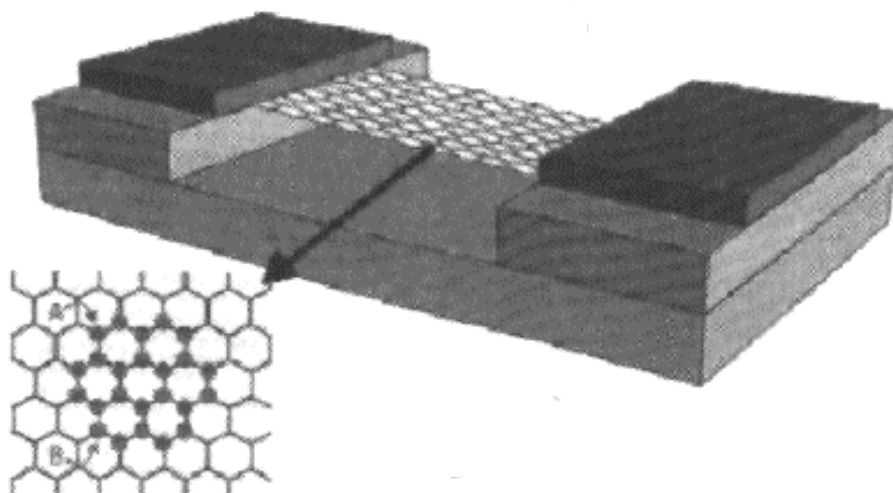


Рис 9.4. Макет електронного пристрою з підвішеним шаром графену

Провідність графену зменшується за наявності дефектів і домішок, а також механічних напружень між плівкою графену і підкладкою, на яку його нанесено. Для кімнатних температур рухливість електронів становить $10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ – деякі обмеження рухливості зумовлені розсіюванням на акустичних фононах. Ця рухливість значно вища від рухливості носіїв заряду в існуючих кремнієвих приладах.

Дуже великі значення рухливості у графені свідчать, що його електронна провідність є балістичною. Це означає, що транзистори з графеновими каналами можна використовувати в пристроях, що працюють на гігагерцевих частотах.

Межу між графеном, стоковим або істовим електродами досліджували сфокусованим променем лазера, напрямленим на графен, який нанесено на підкладку, з вимірюванням фотоструму залежно від положення променя лазера. Виявилося, що, крім електронно-діркового «паразитного фону», індукованого в графені підкладкою, самі краї графенової площинки виявились *p*-легованими. Це означає, що в разі перемикання приладу між *n*- та *p*-типами провідності залежно від напруги на затворі крайові ділянки перемикаються раніше за центральну. Тому можна реверсувати крайові ефекти хімічними методами і змінювати концентрацію носіїв по краях графену або в його центральній частині. Якщо довжина каналу транзистора менша за 5 нм, то немає потреби використовувати в транзисторі підкладку. Якщо довжини графенового каналу менші ніж 1 нм, транзистором можна керувати лазерним променем.

Перехід між станами з високою і низькою провідністю залежно від напруги на затворі у графені є дуже різкою функцією, а густина станів у точці Дірака зменшується до 10^{10} електронів/см⁻². Рухливість електронів у підвішеному графені становить 10^5 см²/В·с за густини носіїв 10^{11} см⁻², що на порядок вище, ніж у графенових приладах на підкладці. Для кімнатних температур рухливість електронів становить 10^4 см²/В·с (обмеження рухливості зумовлюється розсіюванням на акустичних фононах). Однак і ця рухливість значно вища за рухливість у звичайних напівпровідникових приладах, або у графені на підкладці.

Значення рухливості демонструють, що електрони у графені характеризуються балістичною провідністю, і цю властивість можна використовувати в пристроях, що працюють на надвисоких частотах. Найвища серед відомих матеріалів рухливість електронів робить графен імовірним «матеріалом номер один» в наноелектроніці.

Компанія ІВМ розробила транзистор на основі графену, який працює з частотою 26 ГГц. Принципову схему транзистора з каналом із графену показано на рис. 9.5.

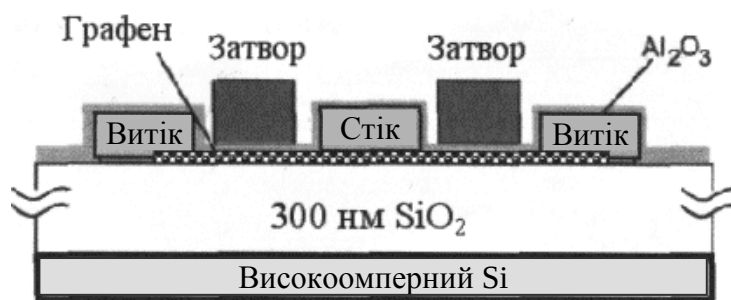


Рис. 9.5. Принципова схема транзистора з каналом із графену

Виявлено, що покриття деталей транзистора шаром діелектрика Al_2O_3 приблизно в чотири рази зменшує провідність транзистора і зміщує положення мінімуму провідності в бік значно меншої напруги затвора. Крім того, після пасивації Al_2O_3 залежність провідності від напруги затвора набуває гістерезисного характеру, що можна використовувати для створення пристроїв пам'яті. Частотна залежність коефіцієнта підсилення транзистора за струмом також сильно залежить від наявності пасивувального шару Al_2O_3 : після пасивації підсилення зростає в 2–4 рази, а частотна залежність підсилення стає лінійною в подвійному логарифмічному масштабі. Відмінність від транзистора з каналом на нанотрубці полягає в режимі низької провідності графену, тому транзистор буде мати кінцеву густину струму навіть за температур, близьких до абсолютного нуля. Металеві електроди контактують з моношаром графену, підвішеним над кремнієвою підкладкою. Такий прилад має надвисоку рухливість носіїв заряду і дуже вузький перехід у точці Дірака. Напруга на затворі модулює густину станів у графені і перемикає його між точкою Дірака та станами з високою провідністю.

9.3. Фулерени

Фулерени належать до нової форми вуглецю – *молекулярної*. Виявлено, що молекули чистого вуглецю можуть мати замкнену поверхню у формі сфери або сфероїда. Зовнішня електронна оболонка s^2p^2 забезпечує досить стійкі зв'язки, коли сусідні атоми утворюють п'яти- й шестикутники, з яких формуються *кластери*

вуглецю. Ця ж структура є оптимальною для найбільш стійких кластерів вуглецю.

Наприклад, структура C_{60} містить 12 правильних п'ятикутників (пентагонів) і 20 нерівносторонніх шестикутників (гексагонів), і в ній варто розрізняти два типи зв'язків. Один з них *подвійний* і є загальною стороною двох шестикутників, а другий – *одинарний* і є загальною стороною п'яти- й шестикутника. Експериментально встановлено, що довжина сторін С–С, які з'єднують два гексагони, дорівнює 0,139 нм, тоді як довжина сторін С–С, що з'єднують гексагон з пентагоном, – близько 0,144 нм. Довгі сторони в ґратці зв'язків C_{60} відповідають одинарним, а більш короткі – подвійним зв'язкам. Таким чином, шестикутники, що складають структуру молекули C_{60} , трохи відрізняються від правильних шестикутників, які є основою графіту і сторона правильного шестикутника якого дорівнює 0,142 нм.

Відкриття у 1985 р. цієї молекулярної форми вуглецю дозволило розширити коло нових синтезованих матеріалів з надзвичайними фізико-хімічними властивостями. Почалося з повідомлення, що у мас-спектрах парів графіту, створених у результаті впливу на графіт лазерним променем, виникає інтенсивний пік, що відповідає масі 720 (12×60), походження якого пояснювалося наявністю молекул C_{60} . Інший, менш інтенсивний пік, який відповідає масі 840 (12×70), спричиняється молекулами C_{70} .

Згодом у мас-спектрах продуктів випаровування графіту були виявлені інші стабільні кластери C_n , де $n = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82$ і т.д. Але найбільш стабільними з них є C_{60} і C_{70} . Молекули C_{60} і C_{70} й інші, які мали форму *замкненої поверхні*, стали називати *фулеренами*. Форма фулерену C_{70} схожа на м'яч для гри в регбі. Довжини зв'язків змінюються в межах 0,137 – 0,147 нм. Найбільш короткі зв'язки з'єднують вершини двох різних пентагонів. Найбільш довгі зв'язки розміщені в п'ятикутних комірках. Висота молекули C_{70} дорівнює 0,78 нм. Екваторіальна площа має діаметр 0,694 нм і звужена на 0,05 нм.

Фулерен C_{60} має вигляд зрізаного ікосаедра (рис. 9,6, *а*) і оточений електронами (рис. 9.6, *б*).

Під час вивчення властивостей фулеренів було виявлено надзвичайно високу механічну й хімічну стійкість молекули C_{60} . Для окремої молекули C_{60} характеристикою цієї властивості є модуль об'ємного стиску: молекула C_{60} менше стискається, ніж кристал алмазу. Цей факт відповідає тому, що атоми вуглецю в гексагональних ґратках зв'язані між собою ковалентними ґратками, які *міцніші, ніж в алмазі*.

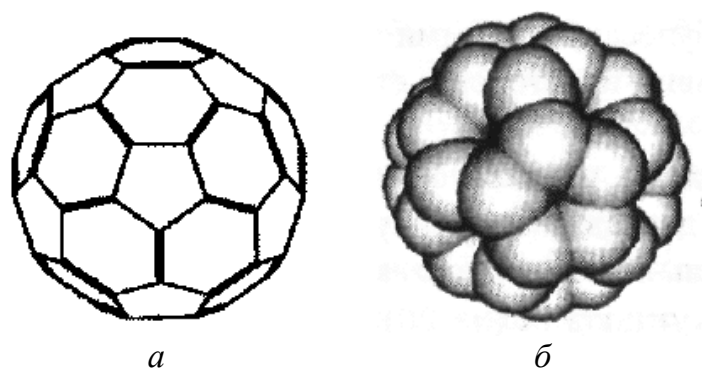


Рис. 9.6. Різні моделі фулерену C_{60} :
а – шести- та п'ятигранники зрізаного ікосаедра;
б – електронна хмара на поверхні фулерену

Ендофулеренами називають такі фулерени, в яких усередині молекули фулерену розміщено один або кілька *невуглецевих атомів*. Такі наноутворення є зразком клатратів. Використовується та обставина, що фулерени всередині порожні (для C_{60} діаметр порожнини дорівнює 0,4 нм). Така порожнина може вмістити будь-який атом. У цьому разі сторонній атом закритий суцільною оболонкою, що складається з атомів вуглецю. Якщо в молекулу фулерену вводяться атоми металу, то такі ендоедральні комплекси називають **метал-фулеренами**. Вони виявляються своєрідними наноконтейнерами, які вважаються досить перспективними для застосування у нанотехнології і нанохімії. Структуру молекули ендофулерену показано на рис. 9.6.

Способи утворення ендофулеренів:

– упровадження іонів сторонніх атомів під час іонної імплантації;

- проникнення усередину фулеренів дрібних частинок (протонів, нейтронів) з наступним приєднанням електронів;
- захоплення фулеренами сторонніх іонів або атомів у разі великих амплітуд коливань атомів молекули фулерену.

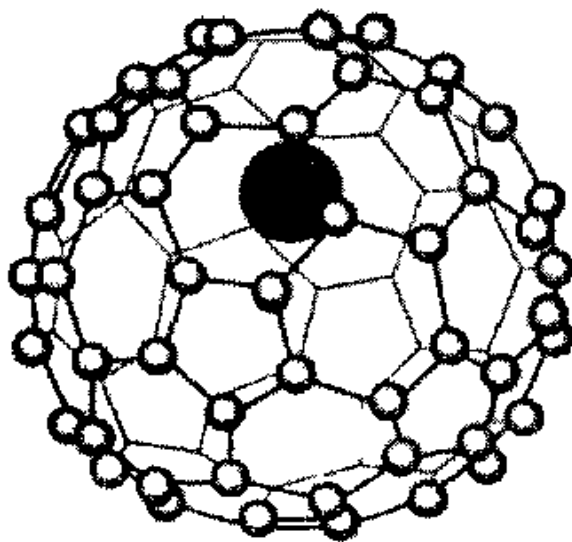


Рис. 9.7. Структура молекули ендофулерену

Метод *іонної імплантації* є одним з найбільш ефективних. Для отримання ендофулеренів зазвичай використовують стандартне іонне джерело або тліючий розряд. У разі застосування цієї технології спостерігається максимум в енергії проникаючих у фулерен бомбардувальних іонів, що вказує на існування деякого «енергетичного вікна» для утворення ендофулеренів.

Наявність максимуму легко пояснити. Якщо енергії малі, то іонам не вдається перебороти енергетичний бар'єр, що перешкоджає їх проникненню усередину фулерену. У разі ж дуже великих енергій зіткнення іона з молекулою фулерену призводить до її руйнування.

Для іонів великого радіуса енергія, необхідна для проникнення усередину молекули фулерену, вища, і тому енергія, що відповідає максимуму виходу ендофулеренів, більша. Кількість різних типів ендоедральних комплексів весь час збільшується, зокрема комплексів з рідкісноземельними елементами: $\text{Sm}@\text{C}_{60}$, $\text{Yb}@\text{C}_{60}$, $\text{Gd}@\text{C}_{82}$, $\text{Pr}@\text{C}_{82}$, $\text{Lu}@\text{C}_{82}$.

Великі за розміром фулерени, такі як C_{240} , C_{340} , C_{960} , можуть вміщати у собі менші фулерени, утворюючи концентричні шари, вставлені один в один. Далі буде показано, що аналогічний ефект спостерігається в багатошарових нанотрубках.

Найбільш цікавим є застосування фулеренів у нанотехнологіях. Проміжне положення, що займають наночастинки під час переходу від кристалів до окремих молекул і атомів, визначає їхні особливі властивості порівняно з кристалами, молекулами й атомами. Наноструктурні матеріали мають унікальні фізичні властивості, що спонукає фізиків і хіміків проводити науково-прикладні дослідження.

Одним з типів наноструктурних матеріалів є **метал-фулеренові плівки**, що осаджуються у вакуумі. У разі малих (приблизно 1%) концентрацій фулеренів у плівках структуроутворювальні частинки титан-фулерену (зерна) мають округлу форму і розміри 15 – 40 нм. Зменшення розмірів зерен зі збільшенням концентрації фулерену пояснюється малою рухливістю молекул C_{60} на поверхні нарощуваної плівки і відповідно обмеженням ними «міграції» атомів на поверхні металу. Таким чином, додавання фулеренів у сплави може бути способом створення наноструктурних матеріалів.

Фулерени можуть бути **сорбентами**, оскільки мають високу сорбційну здатність. Про це свідчать зміни їхніх властивостей у різних газових середовищах. Під час експозиції на повітрі електричний опір фулеренових плівок, отриманих у вакуумі, зростає. Масове використання водню як екологічно чистого джерела енергії багато в чому залежить від ефективного способу його зберігання і транспортування. Для цього можна використовувати фулерени. Як водень-акумулювальні матриці натепер найбільш придатні вуглецеві матеріали, а особливо фулерени, які після гідрування всіх подвійних зв'язків могли б містити до 7,7 % водню (тобто $0,92 \text{ м}^3 \text{ H}_2$ на $1 \text{ кг C}_{60}\text{H}_{60}$).

Ефект нелінійної оптичної прозорості розчинів і сполук, які містять фулерени, відкриває можливості їх використання як основу

оптичних затворів – обмежувачів інтенсивності лазерного випромінювання видимого й інфрачервоного діапазонів. Гранична інтенсивність, що характеризує оптичний затвор на основі фулеренів, у кілька разів менша від відповідного значення для матеріалів, традиційно використовуваних для подібних цілей. Для фулерену C_{60} оптичне обмеження становить діапазон довжин хвиль 400 – 700 нм. Обмеження більших фулеренів (C_{70} , C_{78} , C_{84}) спостерігаються у видимому і ближньому інфрачервоному спектрах. Оптичні обмежувачі, які ґрунтуються на фулеренових матеріалах, мають високу швидкодію – до декількох фемтосекунд.

9.4. Фулерити і фулериди

Кристалічну модифікацію вуглецю, що складається з молекул C_{60} , уперше виявлено у 1990 р. і названо **фулеритом**. Фулерени характеризуються високою електровід'ємністю, тобто здатністю притягувати до себе електрони. Тому вони вступають в хімічні реакції з іншими атомами та іонами, іноді утворюючи кристалічні структури.

З'ясувалося, що фулерени можуть утворювати різні сполуки і комплекси як із простими елементами, так і з їхніми сполуками. Такі матеріали стали називати **фулеридами**. Властивості фулеритів та фулеридів вивчають у таких галузях науки, як фізика, хімія, математика, біологія, матеріалознавство, медицина й архітектура. Інтерес до них підтримується перспективами їх застосування у наноелектроніці, енергетиці, у створенні нових полімерів.

Кристали-фулерити можуть мати різну структуру, але найчастіше це щільнопакована гексагональна центрована кристалічна (ГЦК) структура зі сталою кристалічної ґратки 1,417 нм (рис. 9.8). Відстань між двома сусідніми молекулами фулеренів становить 1,002 нм. Координаційна

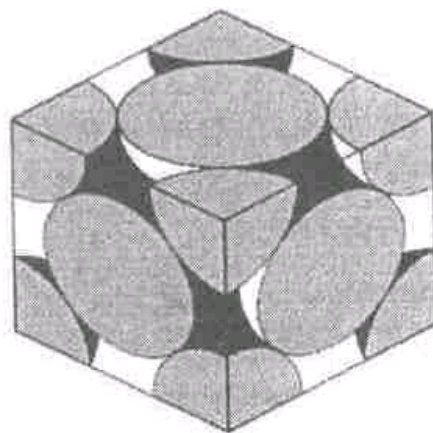


Рис. 9.8. Елементарна комірка ГЦК ґратки фулериту

кількість молекул фулерену в ГЦК структурі фулериту – 12. Оскільки радіус молекули C_{60} дорівнює 0,353 нм, то відстань між найближчими сусідніми атомами вуглецю буде 0,294 нм, тобто значно менша від відстані між гексагональними ґратками в графіті (0,335 нм). Установлено, що міжмолекулярні сили у фулериті – вандерваальсові.

Елементарна комірка фулериту містить вісім тетраедричних порожнин і чотири октаедричні порожнечі, кожна з яких оточена відповідно чотирма і шістьма молекулами C_{60} . Саме ця обставина сприяє утворенню більш складних кристалів на основі фулеренів – фулеридів.

Молекули C_{60} у вузлах кристалічної ґратки фулериту швидко обертаються. За даними ядерного магнітного резонансу частота такого обертання за температури $T = 300$ К становить близько 10^{12} Гц. Річ у тім, що молекули в ГЦК ґратках фулериту перебувають у чотирьох нееквівалентних положеннях. Кожна з чотирьох молекул ГЦК куба обертається біля однієї з осей кристала на такий самий кут, тобто на 24° . Локалізація обертання здійснюється за рахунок $C=C$ зв'язку, який примикає до центра п'ятикутника сусідньої молекули, що має більш низьку електронну густину. Усе це вказує на те, що між молекулами існує не тільки молекулярна, але й слабка кулонівська взаємодія.

Під час охолодження твердого фулериту в околі температури 250 К виявляється *фазовий перехід першого роду*, коли ГЦК ґратка перебудовується у просту кубічну ґратку. У разі фазового перетворення стала кристалічної ґратки фулериту майже не змінюється, але частота обертання молекул фулерену знижується у мільйони разів. Природу такого фазового переходу пов'язують з тим, що за температури $T = T_{\min}$ у кристалах фулериту відбувається фіксація окремих кластерів C_{60} , тоді як за кімнатних температур обертання молекул не дозволяє визначити їх орієнтацію. Під час нагрівання спостерігається «розморожуванням» обертального руху окремих молекул C_{60} , і тому фазовий перехід, що відбувається в інтервалі

температур 250 – 260 К, класифікується як перехід *орієнтаційного впорядкування* першого роду.

Вимірювання модуля Юнга E і поглинання звуку на частоті 9 кГц показали, що в околі фазового переходу в ГЦК модуль Юнга зменшується на 8%, що важко пояснити вандерваальсовою взаємодією. Припускають, що в цьому разі важливу роль відіграє донорно-акцепторна взаємодія, зумовлена вибором переважної конфігурації молекул C_{60} у ґратці. Модуль Юнга є характеристикою сил зв'язку в пружних системах, і тому значні зміни енергії взаємодії під час фазового переходу пов'язують з орієнтаційним упорядкуванням молекул C_{60} . Крім такого фазового переходу, у фулериті C_{60} виявили також помітне загасання звуку поблизу 160 К з максимумом, характерним для релаксаційного процесу (рис. 9.9). Як відомо, максимум загасання пружних хвиль спостерігається за умови $\omega\tau = 1$, де ω – колова частота; τ – час релаксації. В релаксаційних процесах, зумовлених дифузійною перебудовою атомів у кристалічній ґратці, час релаксації змінюється за законом $\tau = \tau_0 \exp(-E/kT)$, де τ_0 – множник, який відповідає мінімальному часу релаксації у цьому процесі; E – енергія активації; k – стала Больцмана. Ці дані дозволили припустити можливе дифузійне переміщення молекул C_{60} з однієї позиції в іншу в простих кубічних ґратках у разі циклічних механічних напружень.

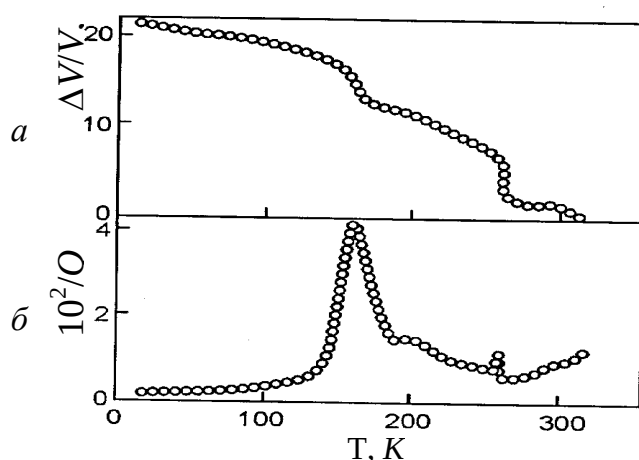


Рис. 9.9. Температурні залежності відносної зміни швидкості звуку (а) та поглинання звуку (б)

Фулерен C_{70} (який має не сферичну форму, а іншу, схожу на м'яч для гри у регбі) також може створювати кристали-фулерити. Але анізотропна форма фулерену C_{70} повинна перешкоджати вільному обертанню молекули C_{70} під час утворення кристалічної структури, що й підтверджується в експериментах. Фулерит з молекул C_{70} кристалізується в ГЦК ґратку й у ньому також спостерігаються переходи в низькотемпературну фазу: один за температури 276 К, а інший – за температури 337 К.

Фулерити є напівпровідниками із шириною забороненої зони від 1,50 до 1,95 еВ. Електронний стан молекули і зонна структура кристала C_{60} є об'єктом інтенсивних досліджень. Розглядаючи молекулу C_{60} як симетричну, можна зробити висновок про можливості існування однократно, трикратно, чотирикратно і п'ятикратно вирождених електронних термів у молекулі C_{60} . Вважається, що під час створення кристалічного стану електронні терми розширюються в електронні зони. Завдяки цьому енергетичні спектри фулеритів відрізняються від спектрів алмазу та графіту і дуже складні за структурою.

Отже, фулеридами називають сполуки фулеренів, зазвичай з металами. Фулериди лужних металів A_3C_{60} ($A = K, Rb, Cs$) мають ГЦК. У фулеридах не відбувається низькотемпературного фазового переходу і молекули C_{60} за високих температур не обертаються, оскільки зв'язок молекул фулерену з атомом металу чисто іонний, тобто лужний метал віддає один валентний електрон молекулі C_{60}^- . Іонний зв'язок набагато сильніший ніж вандерваальсовий, і тому можливі види руху молекул фулерену обмежені. Елементарна комірка ГЦК ґратки фулериду (тобто найменша частина кристалічної ґратки, повторенням якої можна відтворити весь кристал) містить вісім тетраедричних і чотири октаедричні порожнини (міжвузля). У першому випадку центр міжвузля оточений чотирма молекулами C_{60} , що містяться у вершинах тетраедра; у другому випадку – шістьма молекулами C_{60} , що містяться у вершинах октаедра.

За електричними властивостями фулериди є напівпровідниками із шириною забороненої зони 1,5 – 1,95 еВ для C_{60} (приблизно 1,91 еВ для C_{70}), що мають досить рихлу структуру. У зв'язку з цим довелося вивчати зміну питомого електричного опору ρ під тиском. Зразки з чистого C_{60} розміром $0,3 \times 0,7 \times 0,04$ мм³ розміщували у комірці діаметром 1 мм, а потім піддавали тиску за різних температур. Результати показали, що значення електричного опору ρ у разі збільшення тиску до 9^5 ат зменшується майже в 9 разів. Інтенсивно досліджують також електронний стан молекули й зонну структуру кристала C_{60} . За припущення, що молекула є симетричною, зроблено висновок про можливість існування однократно, трикратно, чотирикратно й п'ятикратно вироджених електронних термів у молекулі C_{60} . Передбачається, що під час утворення кристалічного стану електронні терми розширюються в електронні зони.

Основним методом вивчення електронної структури фулеренів є фотоемісія; для цього використовують кванти з енергією від 20 еВ до 2 – 3 кеВ. Як вважається, інтенсивність ліній спектрів фотоемісії залежно від енергії рівня збудження створює картину густини електронних станів досліджуваного зразка.

Спектр фулериту відрізняється від спектрів алмазу і графіту і дуже складний за структурою в межах 0 – 25 еВ. Його особливістю є також вузькість спектральних ліній, не характерна для більшості макромолекул.

Істотні досягнення в молекулярній і твердотільній хімії привели до синтезу різних сполук C_{60} з іншими елементами, зокрема *інтеркальованих* сполук (із впровадженими атомами в кристалічну ґратку фулериту). Завдяки впровадженню одновалентних іонів лужних металів в усі три площини твердого C_{60} він набуває електропровідності («металевого типу»).

Великі тетраедричні й октаедричні порожнини в кристалі з ГЦК ґраткою утворюють шаруваті галереї. У той час, як основна структура залишається незмінною (рис. 9.10), металеві властивості

досягаються тоді, коли за рахунок додавання трьох електронів на молекулу заповнюється половина зони провідності. Такі сполуки на основі фулеренів типу M_xC_{60} ($M = K, Rb$) сприяли відкриттю перших надпровідників фулеритового типу.

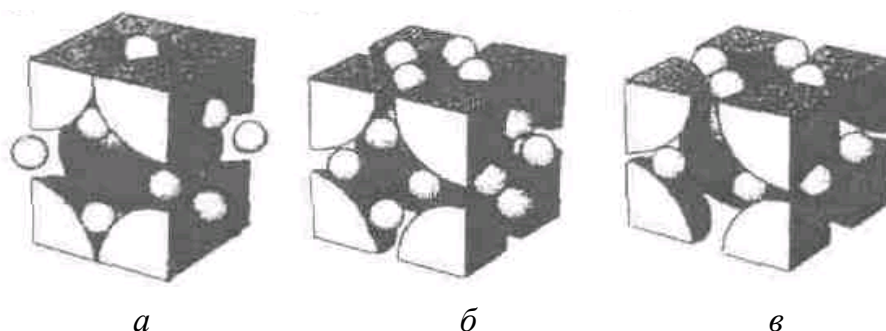


Рис. 9.10. Елементарні комірки фулеридів лужних металів:

a – три атоми домішки на молекулу C_{60} ; *б* – повністю заповнені порожнини ОЦК ґратки;
в – сполуки A_4C_{60} з об'ємоцентрованою тетрагональною кристалічною ґраткою

Аналіз властивостей фулериту, легованого до насичення калієм (K) і цезієм (Cs), показав, що за певних умов утворюється композиція M_6C_{60} (M – лужний метал).

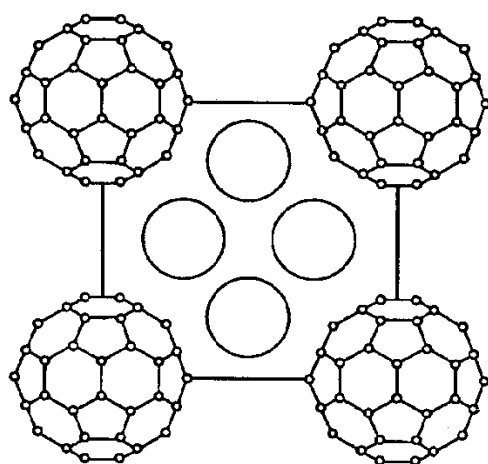


Рис. 9.11. Схематичне зображення грані куба, перпендикулярної до осі Z для ОЦК комірки M_6C_{60} , $M = K, Rb, Cs$

У разі достатніх концентрацій домішки ($x > 3$) ґратка фулериту перетворюється в ґратку, відмінну від ГЦК. Наприклад, легування фулериту K, Rb, Cs до насичення супроводжується перебудовою ГЦК ґратки в ОЦК із нещільним пакуванням. Одну з граней такого куба схематично зображено на рис. 9.11. Комірka має вигляд чотирьох атомів, розміщених, як і в кристалічній ґратці алмазу, в еквівалентних по-

ложеннях. Кожна молекула C_{60} перебуває в оточенні 24 атомів металу, і кожний з цих атомів зумовлює тетрагональність чотирьох молекул C_{60} .

Під час легування фулериту лужними металами було створено стехіометричну ГЦК фазу фулериду типу M_xC_{60} ($x = 3$), а також стехіометричні об'ємцетровані тетрагональні фази зі значеннями $x = 4$ і $x = 6$. Перша з них виявилася **високотемпературним надпровідником**. Під час дослідження надпровідників M_3C_{60} було виявлено підвищення температури переходу в надпровідний стан T_c зі збільшенням розміру атома лужного металу. Ця закономірність відображається в майже лінійній залежності між T_c і параметром a ГЦК ґратки. Експериментальні дані знайшли пояснення за припущення наявності слабкого зв'язку відповідно до теорії Бардіна–Купера–Шиффера й того, що T_c залежить тільки від перекриття найближчих молекул C_{60} . Однак залишається нез'ясованою роль і вплив легувальних елементів.

Установлено, що різні лужні метали в сполуках типу M_3C_{60} підкоряються правилу спарювання електронів за участю в цьому процесі фононів лужних іонів, коли перехід напівпровідник–метал у фулериді зумовлюється переходом електронів з основного стану на більш низький рівень.

9.5. Вуглецеві нанотрубки

Відкриття фулеренів стало спонукальним мотивом дослідження інших потенційно можливих вуглецевих наноструктур і принципів моделювання їх побудови з вуглецевих елементів, що мають тип зв'язку sp^2 на основі простих геометричних зображень. У результаті були створені структури, властивості яких привабливі й корисні для застосування.

Одним з яскравих результатів таких досліджень виявився синтез вуглецевих нанотрубок – тонких ниток, що мають незвичайні електричні й механічні властивості, про які науковий світ довідався в 1991 р. З'ясувалося, що механічна міцність одношарових вуглецевих трубок більш ніж на порядок перевищує міцність високолегованих сталей. За електричною електропровідністю нанотрубки можуть

бути напівпровідниковими або металевими залежно від їх структурної організації, керованої технологічно. Більш того, вуглецеві трубки можна наповнювати «моноатомними нитками» різних металів або сполук. Питома поверхня нанотрубок буває настільки великою, що можливим стає створення структур з величезною питомою поверхнею, що потрібні для акумуляції водню.

Таким чином, **нанотрубки** можна визначати як протяжні структури, що складаються зі згорнутих гексагональних ґраток з атомами вуглецю у вузлах. Можна розглядати нанотрубки як граничний випадок поздовжніх молекул фулеренів, довжина яких значно переважає діаметр.

9.5.1. Методи виготовлення нанотрубок

Основними методами синтезу нанотрубок (як вуглецевих, так і з інших матеріалів) є електричний дуговий розряд, лазерне випаровування або абляція у вакуумі та хімічне осадження з парової фази.

Метод **дугового розряду** тривалий час був найпростішим і найпоширенішим методом отримання нанотрубок. Він дозволяє синтезувати найбільшу частку виходу нанотрубок порівняно з іншими методами синтезу. Основний спосіб виготовлення нанотрубок методом дугового розряду – це синтез дуговим розрядом між графітовими анодом і катодом. У ході цього процесу анод випаровується, а на поверхні катода зростають багат шарові нанотрубки. Побічними продуктами в цій реакції є аморфний вуглець і кулясті молекули фулерену.

Додавання у графітові електроди металу (кобальту, нікелю, заліза, ітрію або молібдену) як каталізатора дає змогу виготовляти одношарові нанотрубки, істотно зменшуючи утворення побічних продуктів. Кількість і якість синтезованих нанотрубок залежать від концентрації каталізатора, тиску інертного газу, його складу та конфігурації електродів. Діаметр одношарових вуглецевих нанотрубок змінюється в межах 1,2 – 1,4 нм. Збільшення частки ар-

гону з відносно низькими коефіцієнтами теплопровідності і дифузії сприяє створенню тонких нанотрубок з діаметром 1,2 нм.

Згідно з методом *хімічного осадження* матеріалом для формування нанотрубок зазвичай є газ, молекули якого містять вуглець, наприклад, метан CH_4 (рис. 9.12). Газ, нагрітий до високих температур (400 – 700 °С для метану), пропускають через шар наночастинок різних металів, наприклад, заліза, нікелю або кобальту. Металеві наночастинки використовують як каталізатор реакції розпаду метану на вуглець і водень. Атоми вуглецю осідають на металеві наночастинки, поступово формуючи нанотрубки.

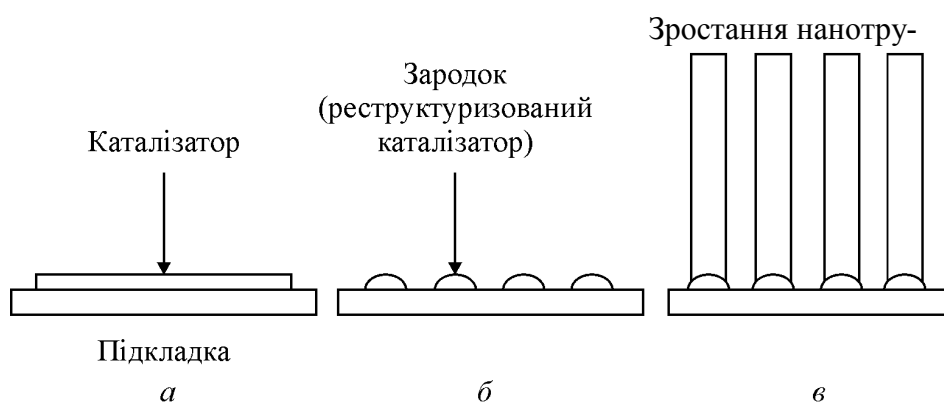


Рис. 9.12. Тристадійне вирощування вуглецевих нанотрубок методом хімічного осадження з парової фази: *а* – нанесення каталізатора; *б* – реструктуризація наночастинок каталізатора під час відпалу; *в* – зростання нанотрубок

Запропоновано ряд способів синтезу одношарових вуглецевих нанотрубок заданої кіральності і, як наслідок, заданої електропровідності. Розроблено способи легування нанотрубок домішками *p*- і *n*-типів та способи керування концентрацією носіїв заряду. Вони полягають у досягненні аналогії зі стандартною напівпровідниковою технологією, проте розміри елементів пристроїв на основі одностінних нанотрубок складають одиниці нанометрів.

Структура багатошарових нанотрубок, виготовлених методом хімічного осадження, істотно відрізняється від структури нанотрубок, виготовлених методом дугового розряду. Синтезується менше нанотрубок з кристалічною структурою, вони більш вигнуті, у на-

нотрубках набагато більше дефектів. У деяких випадках залежно від каталізатора може спостерігатися спіральне зростання нанотрубок. Кількість шарів в нанотрубці зазвичай змінюється від трьох до ста. Вони зростають перпендикулярно до підкладки і сильно витягуються: нанотрубки можуть досягти довжини декількох сантиметрів за діаметра не більшого ніж 100 нм.

Стандартна методика хімічного осадження не дозволяє одночасно синтезувати досить велику кількість нанотрубок. Але під впливом високої температури наночастинки металевих каталізаторів сплавляються і суттєво втрачають свою ефективність. Якщо частинки металу спочатку розміщуються досить далеко один від одного, то вони не злипаються, проте кількість нанотрубок зменшується. Тому стандартна технологія хімічного осадження потребує удосконалення. Натепер запропоновано ряд модифікацій цього методу: хімічне осадження з парової фази за низького тиску, хімічне осадження, підвищене плазмовим синтезом та індукованою металізацією і т. ін.

Нещодавно вчені вдосконалили технологію хімічного осадження для вирощування вуглецевих нанотрубок з використанням алмазних наночастинок. Частинки металів замінили на алмазні наночастинки з діаметром близько 5 нм, які не злипаються. Метан замінили етанолом (за високої температури він перебував у газоподібному стані). Якщо етанол пропускати через шар алмазних наночастинок, синтезуватиметься велика кількість нанотрубок, незважаючи на те, що наночастинки не можуть каталізувати реакцію розкладання етанолу. Температура, за якої синтезувалися нанотрубки, становить близько 900 °С, що відповідає розпаду молекул етанолу.

Лазерна абляція дає змогу синтезувати переважно одношарові нанотрубки, тоді як інші методи дозволяють формувати суміш багатшарових і одношарових нанотрубок. Довжина, діаметр і кіральність нанотрубок, синтезованих методом лазерної абляції, порівнянні з нанотрубками, виготовленими за методом дугового

розряду. Одностінні нанотрубки, виготовлені за методом лазерної абляції, мають високу якість.

Електроліз – менш поширений метод формування вуглецевих нанотрубок. Натепер це єдиний метод виготовлення нанотрубок з конденсованої фази. Синтезований матеріал містить багат шарові вуглецеві нанотрубки, інкапсульовані у вуглець металеві частинки іонів, аморфний вуглець і його волокна.

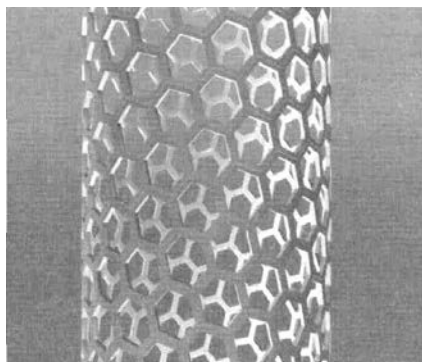
Слідом за вуглецевими і кремнієвими нанотрубками понад десять років тому було передбачено можливість синтезу одношарових нанотрубок з напівпровідниковими властивостями з іншого дуже міцного і хімічно стійкого матеріалу – нітриду бору. Натепер у ряді праць показано, що нанотрубки з нітриду бору (BN) як чисті, так і леговані вуглецем (BN-C) можуть знайти важливі застосування в новітніх приладах наноелектроніки, проте вуглецеві нанотрубки не є достатньо ефективними.

Таким чином, способи формування нанотрубок можуть бути різними. Оптимізацією технології виготовлення нанотрубок досягнуто виходу «придатного продукту» кілька десятків відсотків від маси осаду, який утворюється на катоді. Розвиток технології виготовлення нанотрубок пов'язаний з використанням каталізаторів (головним чином металів), що дозволяють формувати як одношарові, так і багат шарові нанотрубки у різних структурних станах. Дослідження в напрямі поліпшення способів синтезу нанотрубок продовжуються, але уже тепер стабільно виготовляють досить чисті вуглецеві трубки.

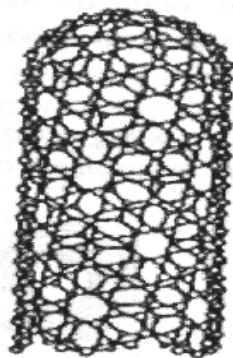
9.5.2. Основні фізичні властивості нанотрубок

Нанотрубки – це квазіодновимірні вуглецеві ниткоподібні кристали, що мають досконалу трубчасту структуру, властивості якої порівнянні з властивостями ідеального графітового волокна. Діаметр таких трубок зазвичай не перевищує декількох нанометрів, а довжина – від десятих часток мікрона до десятків мікронів. На поздовжньому зрізі виявляється, що кожна нитка складається з одного

або декількох шарів, кожний з яких являє собою гексагональну ґратку графіту. Основу такої ґратки складають шестикутники, у вершинах кутів яких розміщені атоми вуглецю (рис. 9.13, *а*). В усіх випадках відстань між шарами дорівнює 0,34 нм, тобто така ж, як і між шарами у кристалічному графіті. Циліндричну структуру побудовано на основі гексагональної ґратки вуглецю з sp^2 зв'язками, що не містить ненасичених зв'язків.



а



б

Рис. 9.13. Одношарова вуглецева нанотрубка: *а* – схематичне зображення; *б* – фулереноподібний закритий кінець нанотрубки

Один шар графіту згорнутий в напрямку кінців, що містять ненасичені зв'язки. Сформований у такий спосіб циліндр є структурним базовим елементом нанотрубки.

Кінці трубочок закриті одно- або багатошаровими напівсферичними кришечками (рис. 9.13, *б*), кожен шар яких складений із шестикутників і п'ятикутників, що нагадують структуру половинки молекули фулерену.

Унікальність структури нанотрубки полягає у **спіральному розміщенні** вуглецевих шестикутників на поверхні шару, який являє собою коміркову ґратку. Спіральна структура, яка характеризується симетрією конфігурації і певним діаметром трубки (кожен з цих параметрів визначає розмір повторюваного структурного елемента), відчутно змінює **густину електронних станів**, і, отже, зумовлює унікальні електричні властивості нанотрубок. Ще одним фактором керування властивостями є топологія, тобто певним чином орієнтована геометрична конфігурація окремих

шарів у кожній трубці, що справляє дуже великий вплив на фізичні властивості вуглецевих сполук. Комбінація розміру, структури і топології наділяє нанотрубки незвичайними механічними властивостями (стійкістю, міцністю, твердістю або гнучкістю у разі деформації), а також особливостями перенесення електричного заряду (когерентного переміщення електронів).

Багатошарові нанотрубки вуглецю відрізняються від одношарових більшою різноманітністю форм і конфігурацій. Можливі різновиди поперечної структури багатошарових нанотрубок показано на рис. 9.14. Структуру, зображену на рис. 9.14, *а*, названо «російською матрьошкою». Вона являє собою коаксіально вкладені одна в одну одношарові циліндричні нанотрубки. Іншого типу структура, показана на рис. 9.14, *б*, нагадує згорнутий рулон або сувій. Для розглянутих структур середня відстань між сусідніми шарами, як і в графіті, дорівнює 0,34 нм.

Очікуються успішні застосування нанотрубок. Зокрема, **одношарові нанотрубки** можна використовувати як індивідуальні квантові провідники, електронні прилади та як середовище, що акумулює водень.

Особливості **багатошарових нанотрубок** можуть знайти застосування:

- у польових емісійних пристроях як нанозондів, що приєднуються до робочих кінців атомного силового мікроскопа;
- як ефективні опорні елементи для гетерогенного каталізу;
- для мікроелектродів для електрокаталітичних реакцій.

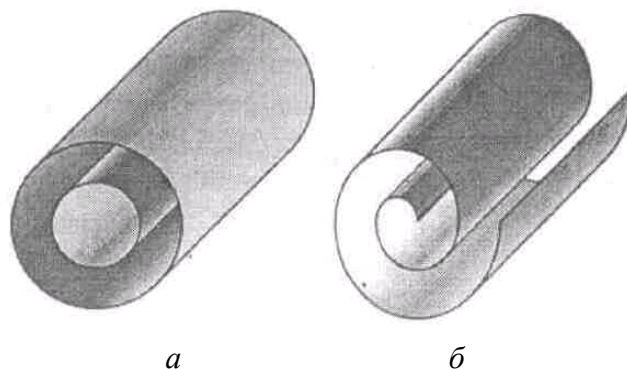


Рис. 9.14. Моделі багатошарових нанотрубок:

а – «російська матрьошка»; *б* – свиток

Уже перші дослідження вуглецевих нанотрубок показали, що в цих матеріалах виявляються незвичайні ефекти. Наприклад, нанотрубки з відкритими кінцями продукують **капілярний ефект**, тобто здатні втягувати в себе розплавлені метали й інші рідкі речовини. Це відкриває перспективу створення *провідних і надпровідних ниток діаметром декілька нанометрів*, що можуть стати основою електронних пристроїв нанометрового масштабу.

Електричні властивості нанотрубок визначаються її **спіральною структурою**, зокрема, кутом орієнтації графітової площини відносно осі трубки. Залежно від цього одношарова трубка може мати такі самі електричні властивості, як і графіт («напівметал», що не має забороненої зони), або бути напівпровідником із шириною забороненої зони в межах 0,01 – 0,7 еВ. Стикування двох нанотрубок, які мають різні значення *кіральності* (тобто різні кути нахилу спіральної структури) і тому різні електронні характеристики, являє собою *p–n-перехід*, розміри якого становлять лише кілька нанометрів. Це може бути використано як основу електронних пристроїв наступного покоління.

Особливості структури нанотрубок. Ідеальна нанотрубка – це циліндр, виконаний згортанням плоскої гексагональної ґратки графіту без швів (рис. 9.15, *а*). Показано трубки різної *кіральності* – важливої структурної характеристики, що визначає взаємну орієнтацію гексагональної ґратки графіту і поздовжньої осі нанотрубки.

Приклади одношарових нанотрубок, утворених згортанням гексагональної ґратки графіту, показано на рис. 9.16. Напрямок вектора згортання *C* (*chiral*) визначають відносним розміщенням двох гексагональних ділянок: одну з них беруть за початок координат (0,0), а місце розташування другої ділянки визначають двома цілими числами (*m*, *n*) з одиничними векторами a_1 і a_2 ($C = ma_1 + na_2$). У показаному на рис. 9.17 прикладі гексагона-

льна ґратка згорнута вздовж лінії, що з'єднує початок координат $(0,0)$ і точку C з координатами $(11,7)$.

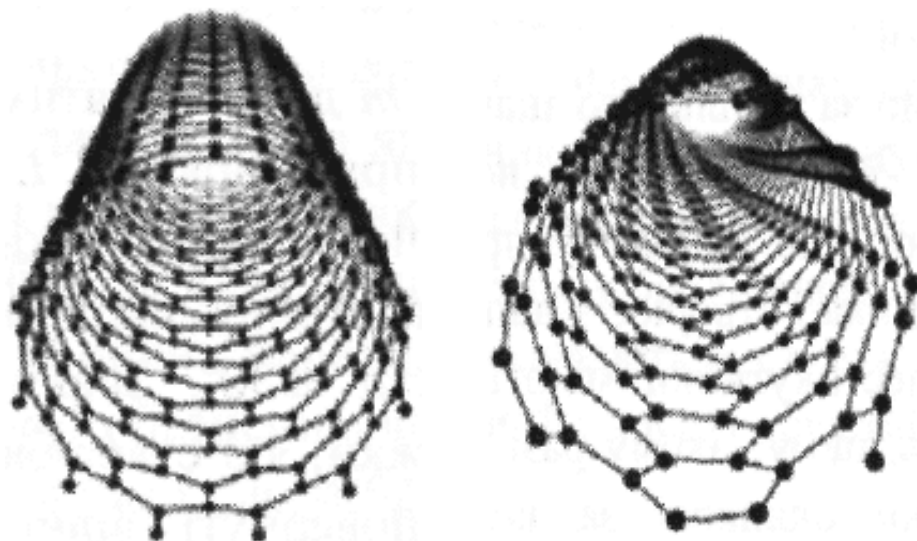


Рис. 9.15. Модель нанотрубок: *a* – з нульовою кіральністю;
б – кіральність трубки $(6, 4)$

Відомо багато варіантів згортання нанотрубок, але з-поміж них вирізняють ті, реалізація яких не приводить до створення структури гексагональної ґратки під час згортання. До трубок такого типу належать трубки *armchair* («гофр» або «крісло»), якщо $m = n$, і трубки типу *zigzag* («зигзаг»), якщо $m = 0$ (або $n = 0$). Всі інші типи трубок є спіральними (скрученими) і мають кути згортання θ у межах $0 < \theta < 30^\circ$, тобто в межах між напрямком «зигзаг» і напрямком «гофр». Ці напрямки позначені лініями, що складаються з точок. Пунктирна лінія, перпендикулярна до вектора C , є напрямком осі трубки (вектор T).

Особливе місце серед одношарових нанотрубок займають нанотрубки з вектором C $(10,10)$. У нанотрубках такого типу два з C – C -зв'язків, що входять до складу кожного шестикутника, орієнтовані паралельно поздовжній осі трубки. Нанотрубки подібної структури повинні мати чисто **металеву провідність** та підвищену стабільність порівняно з трубками іншої кіральності (все це справедливо у разі утворення одношарових нанотрубок). Індексовану схему, що демонструє процедуру згортання трубки, показано

на рис. 9.16, а та 9.17. Індекс, показаний на гратці, може бути співвіднесений з початком координат і привласнений нанотрубці. Наприклад, усі типи нанотрубок (n, n) , що належать до гофрованих трубок, позначені як *armchair*. Усі $(n, 0)$ трубки, позначені як *zigzag*, є зигзагоподібними. Розміщення і довжина вектора ґратки, які з'єднують початок координат із ґраткою (і відповідають індексу нанотрубки), визначають спіральність і діаметр трубки. Параметри a_1 і a_2 є базисними векторами гексагональної ґратки.

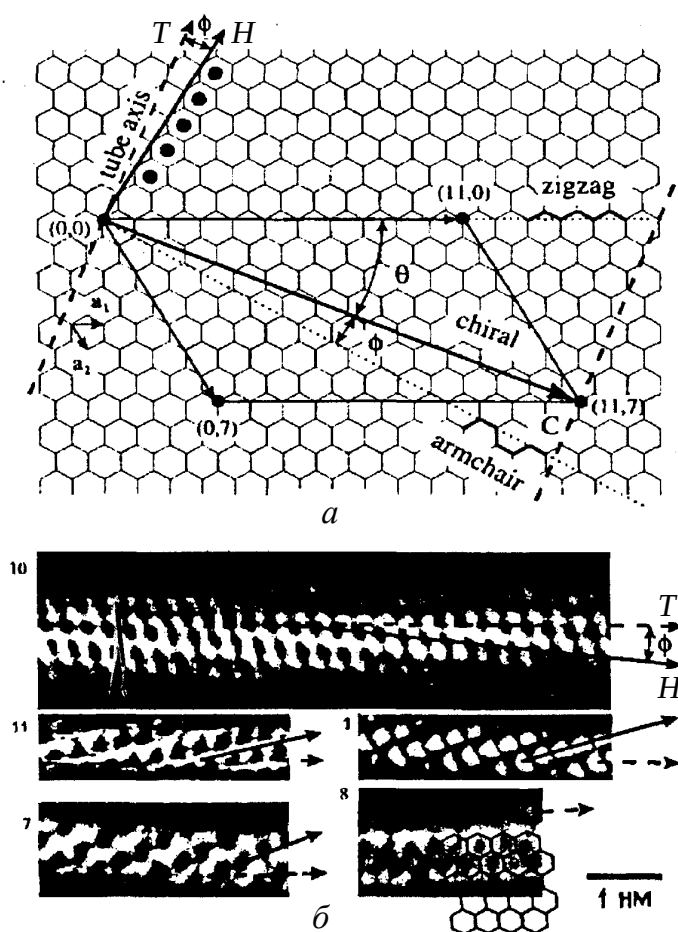


Рис. 9.16. Приклади нанотрубок: а – модель утворення нанотрубок різної кіральності під час згортання у циліндр гексагональної ґратки графіту; б – мікрофотографії високого розрізнення окремих одношарових нанотрубок

Нанотрубки діаметром 1,36 нм та довжиною десятки і сотні нанометрів, що характеризуються *металевою провідністю*, можна синтезувати опроміненням поверхні графіту з нікелевим каталізатором двома лазерними пучками. Такі нанотрубки з кіральністю $(10,10)$

можуть утворювати джгути діаметром 5 – 20 мкм, згорнуті в клубки і заплутані довільним чином.

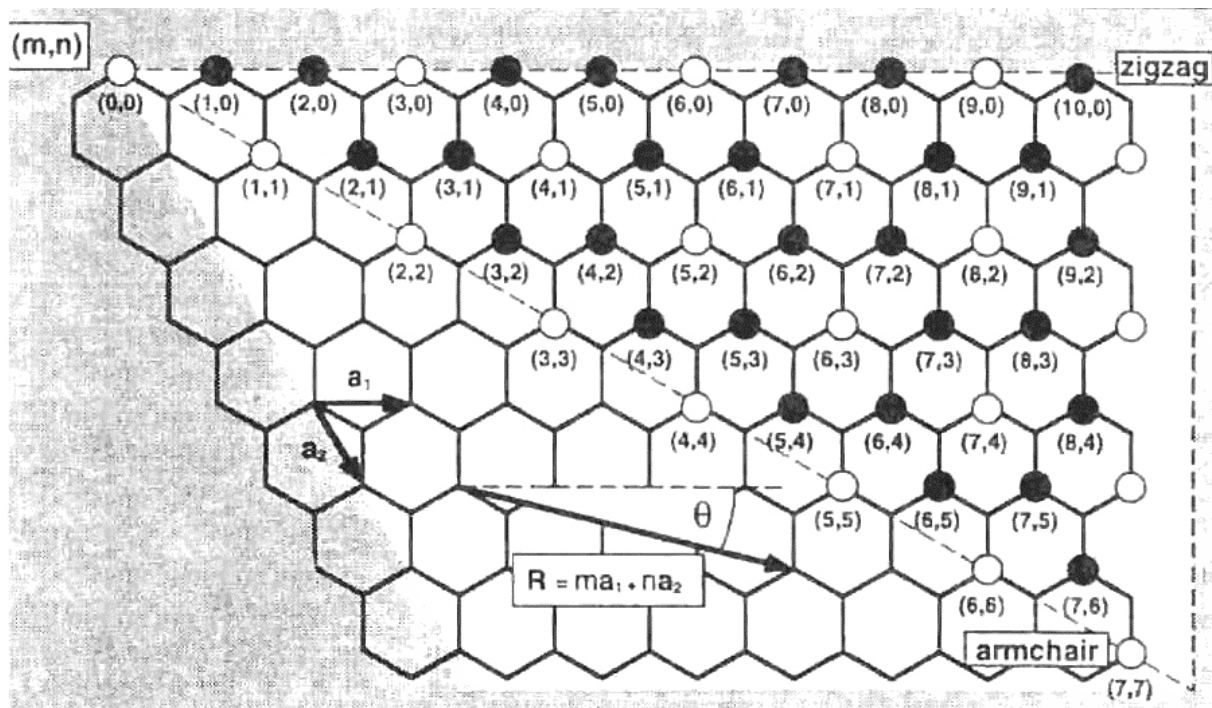
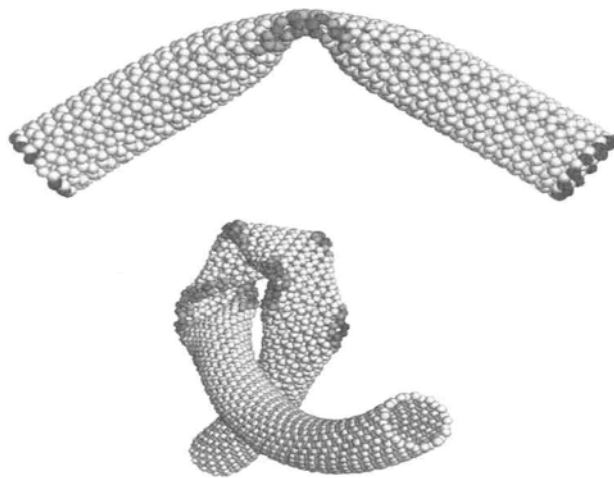


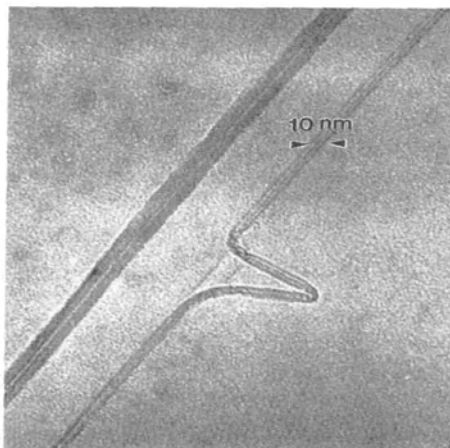
Рис. 9.17. Схема згортання під час утворення нанотрубкових циліндрів із планарних розграфлених смуг:
 ● – напівпровідник; ○ – метал; θ – кут комірки

У міру збільшення кількості шарів у нанотрубці дедалі більше виявляються відхилення від ідеальної циліндричної форми. Інколи зовнішня оболонка навіть набуває форми багатогранника. Поверхневий шар іноді являє собою структуру з неупорядкованим розміщенням атомів вуглецю. В інших випадках на ідеальній гексагональній ґратці зовнішнього шару нанотрубки виникають дефекти у вигляді п'ятикутників і семикутників, що призводить до порушення їхньої циліндричної форми. П'ятикутник спричиняє опуклість, а семикутник – вигин циліндричної поверхні нанотрубки. Подібні дефекти призводять до формування вигнутих і закручених нанотрубок, що у процесі зростання вигинаються, скручуються між собою, утворюючи петлі й інші складні за формою протяжні структури. Конфігурації нанотрубок у разі їх вигину

показано на рис. 9.18, *а*, а вигнуту тонку трубку поруч з прямою товстою трубкою – на рис. 9.18, *б*.



а



б

Рис. 9.18. Модель поведінки нанотрубок у разі поздовжнього вигину: *а* – дві конфігурації нанотрубок у стані вигину; *б* – зображення багаточарових нанотрубок просвітлювальним електронним мікроскопом

Уплив дефектів структури на електричні властивості нанотрубок. Одним з найважливіших видів топологічних дефектів вуглецевих нанотрубок є дефекти типу 7-5-5-7, які містять пару п'ятикутних і пару семикутних фігур (рис. 9.19). Дефект 7-5-5-7 спричиняє локальну деформацію бокової графітової стінки трубки.

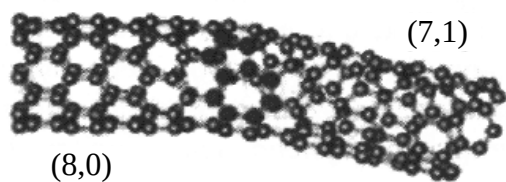


Рис. 9.19. Штучно створений дефект на нанотрубці; кіральності двох частин нанотрубки (7,1) і (8,0)

Коли п'ятикутник з'єднується із семикутником, то це спричиняє топологічні зміни. Пара 5-7 генерує зміни у кіральності структури залежно

від орієнтації шестикутників графітової ґратки стінки нанотрубки.

Оскільки кіральність нанотрубки визначає її електронні властивості, то такі дефекти забезпечують можливість створення на основі нанотрубок наноелектронних приладів. Є різноманітні нанопереходи молекулярних розмірів: метал–напівпровідник, метал–метал чи напівпровідник–напівпровідник.

Капілярні ефекти в нанотрубках вуглецю. Можливість заповнення внутрішнього каналу нанотрубок різними речовинами має велике значення для прикладних завдань. Приклади заповнення трубки показано на рис. 9.20. Нанотрубку, заповнену провідником, напівпровідником або надпровідним матеріалом, можна розглядати як *найбільш мініатюрний елемент у мікроелектроніці*.

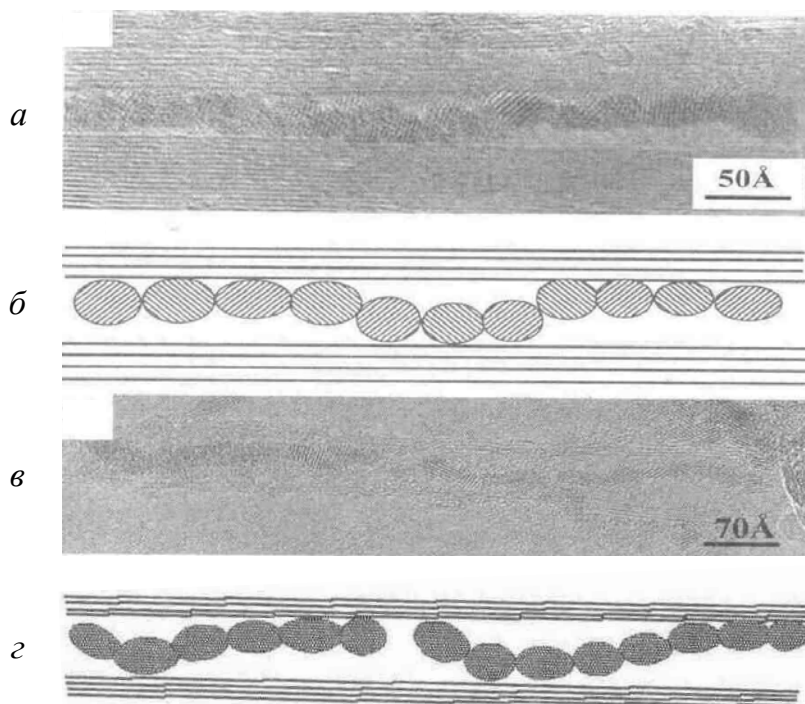


Рис. 9.20. Мікрофотографія (а) та схематичне зображення (б) спіралеподібного зростання кристала Sn усередині капіляра багатошарової нанотрубки.

Мікрофотографія (в) і схематичне зображення (г) спіралеподібного зростання кристала, що спостерігається для UCl_4 усередині капіляра багатошарової нанотрубки

Для того щоб увести в нанотрубку рідину, необхідно «відкрити» її, тобто видалити верхню частину нанотрубки («зняти кришечку»).

Цю операцію добре відпрацьовано. Один зі способів її виконання полягає у відпалі матеріалу катодного осаду за температури 850 °С протягом декількох годин у потоці вуглекислого газу. У результаті окиснення близько 10% усіх нанотрубок виявляються відкритими. Інший спосіб руйнування закритих кінців нанотрубок – це витримування нанотрубок у концентрованій азотній кислоті протягом 4,5 год за температури 240 °С. У результаті такого оброблення 80% нанотрубок стають відкритими.

Перші дослідження капілярних явищ показали зв'язок між значенням поверхневого натягу і можливістю проникнення рідини всередину каналу нанотрубки. Капілярні властивості вуглецевих нанотрубок виявляються тільки з тими рідинами, що мають поверхневий натяг $\sigma < 200$ мН/м. Експериментально також було встановлено, що велику роль у капілярних явищах відіграє кисень. На поверхні рідких металів за наявності кисню утворюються оксиди, поверхневий натяг яких менший, ніж натяг рідких металів.

Для введення усередину нанотрубок рідин використовують розчинники, що мають низький поверхневий натяг. Як розчинник можна використовувати концентровану азотну кислоту, поверхневий натяг якої невеликий – близько 43 мН/м (поверхневий натяг води 73 мН/м).

Розроблено також методи заповнення нанотрубок металами. Наприклад, технологічні засоби заповнення трубки нікелем дозволяють створювати 80% відкритих трубок; за таких умов 60 – 70 % трубок містять нікелевий матеріал. Цей матеріал являє собою NiO у вигляді кристаликів, що мають діаметр 3 – 6 нм, довжину до 30 нм і містяться всередині нанотрубок, причому часто далеко від вершини. Аналогічним чином були створені трубки з умістом Fe і Co. Для заповнення нанотрубок використовували розчин металів або їхніх оксидів в азотній кислоті. Вона сприяє відкриттю нанотрубок і проникненню металу у внутрішні їхні канали.

Розпиленням порошку танталу і графіту в електричній дузі отримано нанотрубки, що містять частинки TaC з поперечним розміром 2 – 20 нм. За вимірами магнітної сприйнятливості було визначено температуру переходу у надпровідний стан частинок TaC. Вона виявилася рівною 10 К. Таким чином, експериментально було показано можливість виготовлення *надпровідних дротиків діаметром кілька нанометрів*.

Речовина проникає всередину нанотрубки під впливом зовнішнього тиску або внаслідок капілярного ефекту й утримується там завдяки силі адсорбції. Це може мати важливі й різноманітні практичні застосування. Так, нанотрубки можна використовувати як унікальні «посудини» для зберігання речовин, які перебувають у газоподібному, рідкому або твердому станах. Графітова оболонка забезпечує достатній захист поміщеного у ній матеріалу від зовнішнього хімічного чи механічного впливу. Це дає змогу розглядати вуглецеві нанотрубки як потенційний засіб для зберігання матеріалу впродовж тривалого часу. Зокрема, ведуться інтенсивні дослідження, спрямовані на розроблення пристроїв на основі вуглецевих нанотрубок для зберігання водню. Це необхідно для екологічно чистих двигунів.

Питомий електричний опір вуглецевих нанотрубок. Унаслідок малих розмірів вуглецевих нанотрубок тільки порівняно недавно вдалося виміряти їх питомий електричний опір ρ безпосередньо чотиризондовим методом. На поліровану поверхню оксиду кремнію у вакуумі були нанесені золоті смужки, а у проміжках між ними поміщені нанотрубки довжиною два – три мікрони.

Потім на одну з обраних для вимірювання нанотрубок напилювалися чотири вольфрамові провідники товщиною 80 нм, розміщення яких показано на рис. 9.21. Показано також чотири 80-наномікронні вольфрамові провідні доріжки, сформовані на діелектричній підкладці з оксиду кремнію; вони підводяться до нанотрубки за допомогою золотих контактних доріжок. Кожний

з вольфрамових провідників має контакт з однією із золотих смужок. Відстань між контактами на нанотрубці становить 0,3 – 1 мк.

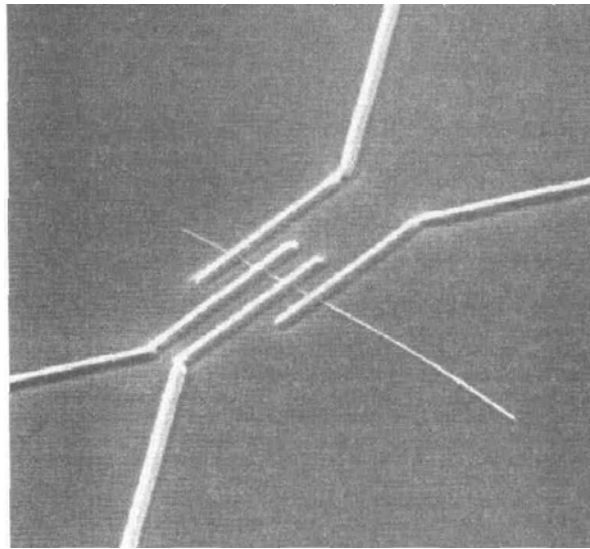


Рис. 9.21. Топологія чотиризондової схеми вимірювання електричного опору окремої нанотрубки

Результати прямих вимірювань показали, що опір нанотрубок може змінюватися в значних межах – від $5,1 \cdot 10^{-6}$ до $0,8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Мінімальне значення ρ на порядок нижче, ніж графіту. Велика частина нанотрубок має металеву провідність, а менша – виявляє властивості напівпровідника із шириною забороненої зони $E_g = 0,1 - 0,3 \text{ еВ}$.

Дослідження, проведені за допомогою сканувального тунельного мікроскопа, дозволили вивчити електронний спектр одношарових нанотрубок. Було встановлено, що електронний спектр залежить від ступеня кіральності (m і n) нанотрубок. У напрямку скручування (уздовж напрямку C) періодично реалізуються граничні умови у вигляді $C\mathbf{k} = 2\pi q$, де $\mathbf{k}$ – хвильовий вектор; q – ціле число.

Отримані значення $\mathbf{k}$ були зіставлені з дисперсійним співвідношенням гексагональної ґратки графіту і розраховані для різних одновимірних мод. Розрахунки показали, що якщо $n = m$, в електронному спектрі трубки утворюється зона, яка перетинає рівень Фермі. У цьому разі нанотрубки дійсно повинні мати металеві властивості. Для всіх інших типів трубок (у тому числі і типу «зигзаг») ре-

алізуються дві можливості: якщо $n - m = 3l$ (де l – ціле число), нанотрубки мають металеву провідність, а коли $n - m \neq 3l$, вони здобувають напівпровідникові властивості із шириною забороненої зони $E_g = 2\gamma_0 ac/d$, де γ_0 – енергія перекриття вуглецевих зв'язків С–С, за яких атоми вуглецю перебувають на найближчій відстані (0,142 нм).

Електропровідність нанотрубок вивчали також за допомогою сканувального тунельного мікроскопа. Вимірювали тунельний струм залежно від напруги. Більшість вольт-амперних характеристик показали низьку провідність у разі малої напруги, але зі збільшенням напруги провідність зростала нелінійно.

Досліджені нанотрубки поділяють на дві групи. Перша група охоплює нанотрубки із забороненою зоною $E_g \sim 0,5 - 0,6$ еВ. Значення забороненої зони в них узгоджується з очікуваною E_g напівпровідникових трубок. До другої групи належать нанотрубки зі значенням $E_g \sim 1,7 - 2,0$ еВ, що узгоджується з розрахунковим E_g для трубок ($n - m = 3l$) діаметром 1,4 нм. Таким чином, підтверджені експериментально теоретичні передбачення про те, що кіральність трубок визначає їхні напівпровідникові або металеві властивості і залежить передусім від варіацій кута згортання або діаметра трубки.

Магнітна сприйнятливість нанотрубок. Однією з важливих особливостей вуглецевих нанотрубок є високе значення *діамагнітної* сприйнятливості χ . Магнітну сприйнятливість для нанотрубок показано на рис. 9.22 порівняно з іншими структурами вуглецю.

Досліджені нанотрубки мають відносно *велику від'ємну магнітну сприйнятливість*. Передбачається, що такий високий діамагнетизм зумовлюється протіканням *електронних струмів по колу нанотрубок*. Цей діамагнетизм підсилюється в умовах низьких температур, що свідчить про те, що, крім звичайного діамагнетизму, діє механізм, характерний для металів, а можливо – і для надпровідників.

Зазвичай діамагнетизм виникає за рахунок прецесії електронних орбіталей атомів, іонів, молекул (механізм Ланжевена). Така пре-

цесія завжди відбувається в зовнішнім магнітному полі як прояв фундаментальних властивостей електронів, що рухаються в атомі по орбіті (теорема Лармора). Оскільки електронні оболонки атомів і іонів майже не залежать від температурних коливань кристала, то діамagnetна сприйнятливість, зумовлена механізмом Ланжевена, залишаючись від'ємною, слабо змінюється з температурою.

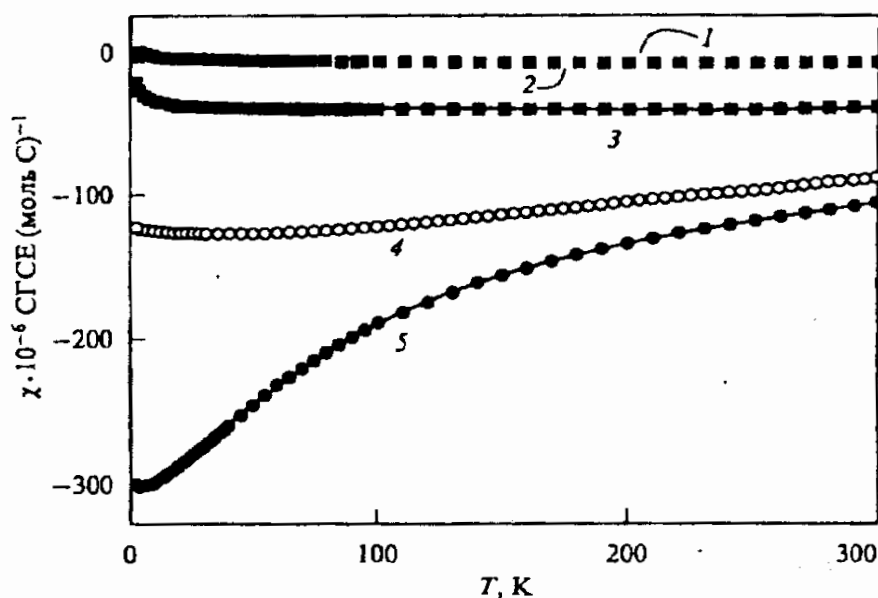


Рис. 9.22. Температурна залежність магнітної сприйнятливості χ різних форм вуглецю: 1 – фулерит C_{60} ; 2 – алмаз; 3 – аморфний вуглець; 4 – орієнтований кристалічний графіт; 5 – нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки часто виявляють металеві властивості, а в металах виявляється й інший вид діамagnetизму (механізм Ландау). Магнітні властивості електронного газу, поміщеного в магнітне поле, зумовлюються наявністю в електронах власного спінового моменту; тоді виникає як парамагнетизм (Паулі), так і діамagnetизм (Ландау). Діамagnetизм пояснюється квантуванням руху електронів провідності в магнітному полі. Такий діамagnetизм може бути підвищеним і в низькорозмірній структурі, крім того, він збільшується зі зниженням температури такої структури. Так, наприклад, діамagnetизм, що підвищується під час охолодження, має квазідвовимірну (2D) структуру графіту. Вочевидь, діамagnetизм у квазіодновимірній (1D) структурі вуглецевих трубок має такий самий характер. Низькорозмірні елек-

тропровідні структури часто схильні до появи надпровідності (коли діамagnetизм в них стає гігантським). Вивчення магнітних властивостей нанотрубок продовжується.

Емісійні властивості нанотрубок вуглецю. Для практичного використання нанотрубок досить значущими виявилися результати вивчення автоемісійних властивостей матеріалу, де нанотрубки були орієнтовані *перпендикулярно до підкладки*. Струм емісії з площі 1 мм^2 за напруги 6,5 кВ становить 0,5 мкА. Було встановлено, що це значення струму відповідає значенню, отриманому за допомогою формули Фаулера – Нордгейма. Таким чином, автоемісія в цьому разі забезпечувалася за рахунок конфігурації поверхні, з якої витягуються електрони. Ця поверхня являє собою щітку загострених тонких голок, на вершинах яких реалізується досить висока напруженість електричного поля.

Високі значення емісії можна отримати, якщо робота виходу електронів буде досить низькою. Для визначення роботи виходу електронів досліджувалися нанотрубки діаметром 0,8 – 1,1 нм, скручені у джгути діаметром 10 – 30 нм і нанесені на кремнієву підкладку. Як анод використовувався молібденовий стрижень діаметром 0,6 мм, що відстоїть від поверхні плівки на відстань 15 мкм. Автоелектронна емісія одношарових нанотрубок спостерігалася за напруженості електричного поля $E = 16 \cdot 10^4 \text{ В/см}$. Густина струму емісії $j = 0,03 \text{ А/см}^2$. Оцінки, отримані за допомогою формули Фаулера – Нордгейма, показали, що робота виходу електронів з нанотрубок становить близько 1 еВ. Отримані дані дозволяють розглядати нанотрубки як ефективний матеріал для використання у *холодних катодах*.

9.5.3. Основні застосування нанотрубок

Специфічні властивості вуглецевих нанотрубок відкривають перспективи їх практичного використання – від електродів батарейок до різноманітних електронних пристроїв та арматурних волокон для зміцнення композитів. Проблема практичного використання цих унікальних матеріалів нині на початковій стадії вирішення.

Тому в цьому розділі тільки побіжно окреслено ті можливі сфери використання, які вже доволі переконливо демонструються на рівні лабораторних розробок передових технічних компаній світу.

Якщо вздовж осі вуглецевої нанотрубки прикласти електричне поле, то з її кінців відбувається дуже інтенсивна емісія електронів, тобто спостерігається ефект польової емісії. Така польова емісія може мати різні практичні застосування. Одне з них – удосконалення плоских панельних дисплеїв. Монітори телевізорів і комп'ютерів для зображення кольорової картини використовують керовану електронну гармату для опромінення люмінесцентного екрана, що випромінює світло потрібних кольорів. Електронну гармату можна замінити тонкою плівкою, сформованою з нанотрубок. Таку плівку поміщають на підкладку з електронними керувальними пристроями, на неї зверху наносять діелектричний прозорий шар, який покритий люмінофором. У результаті виходить високоефективний плоский дисплей. Інше можливе практичне використання польової емісії, яке вже випробовується, – створення освітлювальних вакуумних ламп, таких самих яскравих, як і звичайні лампи, але набагато ефективніших і довговічніших.

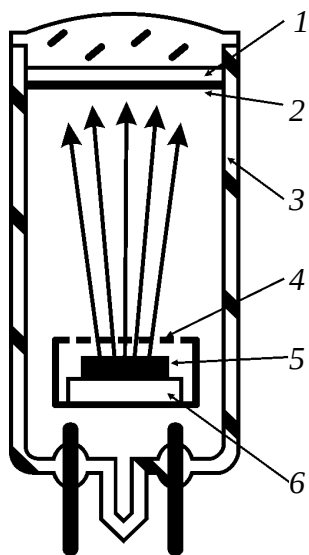


Рис. 9.23. Схема емітера з польовим катодом з нанотрубок:
1 – люмінофор; 2 – анод із плівки алюмінію;
3 – скляна колба;
4 – керувальна сітка;
5 – катод із масиву нанотрубки;
6 – керамічна підкладка

Експерименти показали високі емісійні характеристики нанотрубок: густина струму автоелектронної емісії за напруженості поля 500 В/м досягає за кімнатної температури $0,1 \text{ А/см}^2$. Ця властивість теж уможлиблює прикладне застосування нанотрубок в електроніці. Це, наприклад, емітери з багатошарових або одношарових нанотрубок, виготовлені з найрізноманітніших матеріалів (вуглецю, кремнію, арсеніду галію або нітриду бору, вкриті сріблом, титаном, платиною або золотом), які застосовують у вакуумній електроніці як новий тип польових катодів (рис. 9.23). Основною перевагою таких емітерів є нанометрова кривизна їх вістря. Завдяки сильній концентрації поля поблизу верхівок нанот-

рубок чи нанопроводів нанорозмірний катод забезпечує надвисокі коефіцієнти підсилення поля й наднизькі порогові напруження.

Нанотрубки в електронних пристроях. Використання порожнистих нанотрубок, усередині яких можна переміщати металеві наночастинки та фіксувати їх положення за допомогою електричних або магнітних імпульсів, дозволить домогтися надвисокої щільності записування даних. Надвисока щільність досягається завдяки здатності однієї нанотрубки фіксувати не тільки два положення наночастинки, а значно більше положень частинки (фактично координату частинки в трубці).

Геометрія нанотрубки обмежує електрони у вузьких смугах у просторі станів графіту. Залежно від зміни діаметра нанотрубки в разі її термічного розширення електрони можуть переходити у вільний стан, що робить нанотрубку провідною аж до металевої провідності. Якщо такий стан по точці Фермі не досягається, то нанотрубка є напівпровідником і може мати провідність як n -, так і p -типу.

Малі розміри, можливість в умовах синтезу здобувати необхідну електропровідність, механічна міцність і хімічна стабільність роблять нанотрубки перспективним матеріалом для виробництва робочих елементів у мікроелектроніці. Теоретичні розрахунки показали, що якщо в бездефектній одношаровій нанотрубці з кіральністю (8,0) створити дефект у вигляді пари п'ятикутника-семикутника, то кіральність трубки в ділянці існування дефекту становитиме (7,1). Нанотрубка з кіральністю (8,0) є напівпровідником із шириною забороненої зони 1,2 еВ, тоді як нанотрубка з кіральністю (7,1) є вже напівметалом, який забороненої зони немає. Таким чином, мікроділянку нанотрубки з упровадженим дефектом можна розглядати як гетероперехід метал-напівпровідник, що може становити основу напівпровідникового елемента рекордно малих розмірів.

Проводяться експерименти з конструювання польових транзисторів на основі напівпровідникових вуглецевих нанотрубок, розміщених між золотими електродами. Такі пристрої могли б

бути перемикальними елементами комп'ютера. Схематично цей пристрій показано на рис. 9.24.

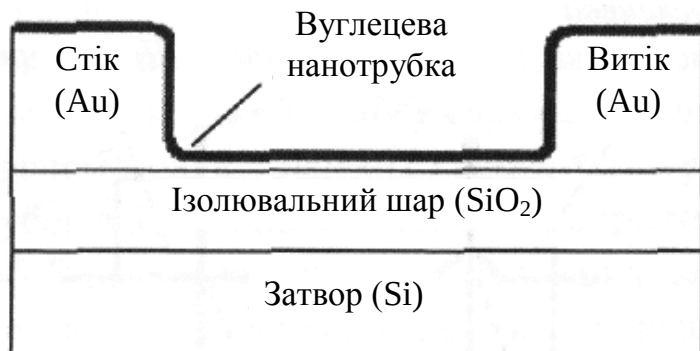


Рис. 9.24. Схема польового транзистора на основі вуглецевої нанотрубки

Система з таким польовим транзистором може бути в стані «увімкнено» або в стані «вимкнено» залежно від того, тече чи не тече електричний струм нанотрубною між золотими витоком і стоком. Установлено, що в разі прикладання невеликої напруги до затвора, яким є кремнієва підкладка, можна змінити провідність нанотрубки більш ніж у 10^6 разів, що порівнянно з відповідними значеннями для кремнієвих польових транзисторів. Час перемикання такого пристрою буде неймовірно малим, а можлива тактова частота за оцінками сягатиме декількох терагерців, що в 10^3 разів більше від тактової частоти за наявних процесорів.

Один з польових транзисторів, у якому канал виконано у вигляді вуглецевої нанотрубки діаметром 1,5 нм і довжиною 100 нм, показано на рис. 9.25. Підзатворний діелектрик – шар Al_2O_3 завтовшки декілька нанометрів.

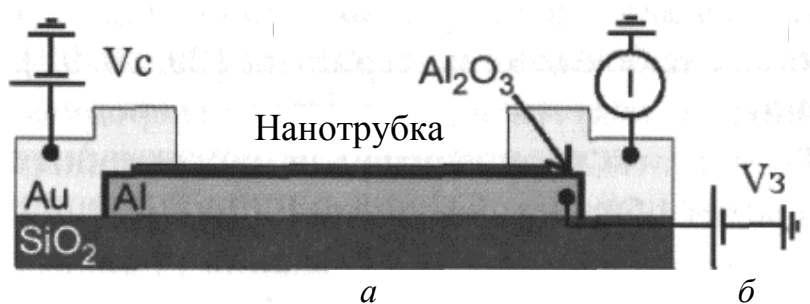


Рис. 9.25. Схема одного з польових транзисторів на нанотрубці

Світловипромінювальні пристрої на нанотрубках інтенсивно досліджуються. За допомогою нанотрубок, що випромінюють світло широкого спектру, можна експериментально вивчати перехідний стан між термодинамічними та квантовомеханічними системами, який поки що вивчено мало. Значний інтерес становлять випромінювання і поглинання квантів світла одношаровими нанотрубками в інфрачервоному діапазоні.

Найпростіший випромінювач – це провідна нанотрубка, що розміщена у вакуумі і до кінців якої приєднано електроди. Якщо крізь нанотрубку пропустити струм, вона нагрівається і починає випускати фотони. Мінімальні розміри вуглецевої нанотрубки-лампочки: ширина – 1,4 нм, довжина – 13 нм. Оскільки людське око здатне розрізняти окремі кванти світла, що випромінюється нанотрубкою, її світло можна побачити неозброєним оком.

Електролюмінесценція вуглецевих нанотрубок має деякі незвичайні властивості. Наприклад, випромінюване світло дуже поляризується вздовж осі трубки. Випромінювані фотони мають енергію, що залежить від діаметра і кіральності одностінних нанотрубок (через залежність їх забороненої зони від цих характеристик). Довжина електролюмінесценції визначається довжиною рекомбінації носіїв заряду. У коротких діодах або польових транзисторах випромінювання охоплює всю нанотрубку. У довгих пристроях випромінювання локалізоване в просторовій ділянці, де концентрації електронів і дірок найбільше перекриваються. Ділянку перекриття можна переміщати, змінюючи потенціал затвора, оскільки відносний внесок електронів і дірок у сумарний електричний струм у каналі визначається потенціалом затвора.

Біполярна інжекція носіїв у нанотрубку може мати деякі важливі застосування в оптоелектроніці. Інжектвані з різних кінців нанотрубки електрони і дірки просторово обмежуються нанотрубкою і рекомбінують у разі зіткнення. Якщо їх сумарний імпульс дорівнює нулю і в них протилежні спіни, то вони можуть реком-

бінувати з випромінюванням фотона. Змінюючи напругу затвора польового транзистора, можна переміщувати процес рекомбінації в просторі. Таким чином, на ефекті рекомбінації можна створювати електрично-контрольоване одномолекулярне джерело світла.

Світлочутливі пристрої на основі нанотрубок перебувають на стадії розроблення. Найпростіше оптоелектронні пристрої пам'яті створювати на основі комбінації польового транзистора з каналом з композиту вуглецевих нанотрубок і покритого фоточутливим полімером. У разі опромінення полімеру ультрафіолетовим випромінюванням у системі нанотрубка – полімер виникає фотострум, причому електричний заряд зберігається у приймальнику-нанотрубці. Операції зчитування і стирання заряду реалізуються додатком напруги через затвор до каналу транзистора. Оптичний спектр відгуку приладу можна змінювати, використовуючи полімер з різним поглинанням.

Над ідеєю потовщення світлочутливого покриття за допомогою нашарування молекул, а також розроблення механізмів концентрації світла нині активно працюють учені.

Світлочутливі пристрої на основі нанотрубок мають ряд переваг порівняно з використовуваними тепер фотоелементами. Пристрої на нанотрубках дуже компактні, і як наслідок забезпечують високу роздільну здатність: вона фактично визначається діаметром нанотрубки і становить близько 1 нм. Для високочутливої реєстрації світлової картини досить сфокусувати слабкий пучок некогерентного світла в межах видимого діапазону.

Технологія чипів на основі вуглецевих нанотрубок відповідає сучасним вимогам виробництва електроніки: друк чипів на гнучких полімерних основах і низька собівартість виробництва. Вуглець слабо впливає на біологічні тканини, і це робить новий світлочутливий матеріал придатним для виготовлення штучної сітківки. По суті, світлочутливі нанотрубки, що розпізнають видиме світло, відкривають можливості створення штучного зору.

Нанотрубки згодом можна буде використовувати для лікування різних захворювань головного мозку, які призводять до порушення зв'язків між його окремими частинами. Вуглецеві нанотрубки вирізняються високою електричною провідністю і можуть виконувати роль мозкових нейронів. Такий матеріал міг би замінити мозкові клітинні мембрани. За допомогою вуглецевих нанотрубок можна буде лікувати захворювання центральної нервової системи.

Деякі з цих застосувань уже здійснені, а реалізація інших можлива в найближчому або в більш віддаленому майбутньому. Для деяких очікуваних приладів ще немає чітких характеристик зразків і недостатні базові знання про організацію і маніпулювання такими об'єктами, як нанотрубки, і це дещо гальмує організацію і розширення ринку їх збуту.

Важливим завданням розробників комп'ютерної техніки є збільшення кількості перемикачів на чипі. Підхід до вирішення цього завдання полягає у використанні перемикачів меншого розміру, тонших проводів, які їх з'єднують, і щільнішого пакування елементів на чипі. Однак у разі застосування металевих з'єднувальних проводів, якщо зменшується їх поперечний розмір, виникають проблеми, пов'язані зі зростанням опору проводів, що спричиняє виділення великої кількості тепла, перегрівання аж до можливого плавлення і випаровування провідників.

Вуглецеві нанотрубки, діаметр яких становить нанометри, мають надзвичайно низький опір, що дає змогу пропускати через них великі струми без істотного нагрівання, а також застосовувати їх як з'єднувальні проводи. Дуже висока теплопровідність нанотрубок означає, що їх можна використовувати і як тепловідводи, що швидко виносять з чипа надлишкове тепло.

На площі 1 см^2 сучасних процесорів розміщено близько 10^8 перемикачів. На базі нанотрубок на квадратному сантиметрі чипа можна розмістити 10^{12} перемикальних елементів. Швидкість пе-

ремикання таких пристроїв згідно з оцінками має бути у 100 разів вищою порівняно з нинішнім поколінням інтелівських чипів.

Вуглецеві нанотрубки можна використовувати для виготовлення батарейок. Літій, який є носієм заряду у деяких батарейках, можна впроваджувати у трубки. Згідно з оцінками заповнення трубок атомами літію можна доводити до одного атома Li на шість атомів C.

Натепер зусилля вчених спрямовані на розроблення технології виготовлення вуглецевих нанотрубок, заповнених провідним матеріалом. Така технологія дозволила б створювати струмопровідні сполуки, а отже, виробляти наноелектронні прилади, розміри яких зменшилися б майже у два рази порівняно з існуючими.

Одиничні нанотрубки можна використовувати як найтонші зонди для дослідження поверхні з малою шорсткістю (на нанометровому рівні). Для цього потрібна надзвичайно висока механічна міцність нанотрубки. Модуль пружності E уздовж поздовжньої осі нанотрубки становить близько 7000 ГПа, тоді як зонди, виготовлені з надміцної іридієвої сталі, досягають значення 520 ГПа.

Одношарові нанотрубки можуть пружно подовжуватися аж на 16%. Щоб наочно уявити таку властивість матеріалу в макроскопічному масштабі, наприклад, залізної спиці завдовжки 30 см, то її можна подовжити під навантаженням на 4,5 см, причому після зняття навантаження вона знову набуде вихідної довжини. Така «наделастичність» також становить інтерес для практичних застосувань. Наприклад, мікрозонд із нанотрубки з **надпружними властивостями** у разі перевищення певного зусилля буде згинатися пружно і тим самим забезпечувати контакт з поверхнею.

Високі значення модуля пружності вуглецевих нанотрубок дають змогу створювати композиційні матеріали, що забезпечують високу міцність за умов надвисоких пружних деформацій. З такого матеріалу можна виробляти надм'яку і надміцну тканини.

Для багатьох технологічних застосувань приваблива висока питома поверхня матеріалу нанотрубок. Нанотрубки в процесі зростання спонтанно утворюють орієнтовані спіралеподібні структури, що призводить до утворення значної кількості порожнин нанометрового розміру. У результаті питома поверхня нанотрубок досягає значення 600 м^2 на 1 см^2 реальної площі. Настільки висока питома поверхня матеріалу нанотрубок уможлиблює використання такого пористого матеріалу в апаратах хімічної галузі.

Можна також використовувати нанотрубки як електроди для наукоємних електрохімічних конденсаторів великої питомої ємності. Матеріалом для електродів, наприклад, можуть бути нанотрубки довжиною 20 мкм, що входять до складу пучків діаметром 2 мкм.

Методи отримання нанотрубок – емпіричні, що часто виявляються дуже вдалим знахідками. Однак їх можливості обмежені щодо виготовлення нанотрубок заданого діаметра і довжини. Систематичні дослідження дозволяють удосконалити розроблення механізмів формування і керованого зростання нанотрубок. Вирішення цієї проблеми дасть змогу зменшити вартість нанотрубок.

Для практичного використання нанотрубок у наноелектроніці ще потрібно вирішити ряд проблем, зумовлених квантуванням електричного і магнітного полів у таких одновимірних структурах, якими є нанотрубки. За допомогою одношарової нанотрубки очікується втілення в реальність ідеї створення гетероструктур у вигляді дефекту п'ятикутник–семикутник.

Застосування орієнтованих стовпчиків нанотрубок чи нанопроводів як наногенератора електричного струму, що функціонують на механічному вигині чи термоелектричному принципі, дозволить використовувати випадкові вібрації або температурні коливання для живлення різних надмалих пристроїв (рис. 9.26). Для цих застосувань матеріал наночастинок непридатний, оскільки флексоелектричний і слабкий третинний піроелектричний ефекти характерні для всіх речовин, а в разі переходу до нанороз-

міру і моношару мають виявлятися значні поверхневий п'єзоелектричний і піроелектричний ефекти, індуковані втратою центра інверсії через домінуючий внесок поверхні.

Однак вуглець – не єдиний матеріал, з якого отримують нанотрубки; це також GaN, GaAs, Al_2O_3 , BN, сегнетоелектрики та інші матеріали.

Крім акумуляторів, нанотрубки і нанострижні придатні для створення різних енергетичних пристроїв, наприклад наногенератора струму. Верхній електрод такого наногенератора являє собою пластину, поверхня якої покрита масивом пірамідальних наноштирів (наприклад, кремнієвих, покритих платиною). Нижній електрод – підкладка – складається з пластини з масивом нанострижнів (наприклад, з п'єзоелектричних ZnO або CdS).

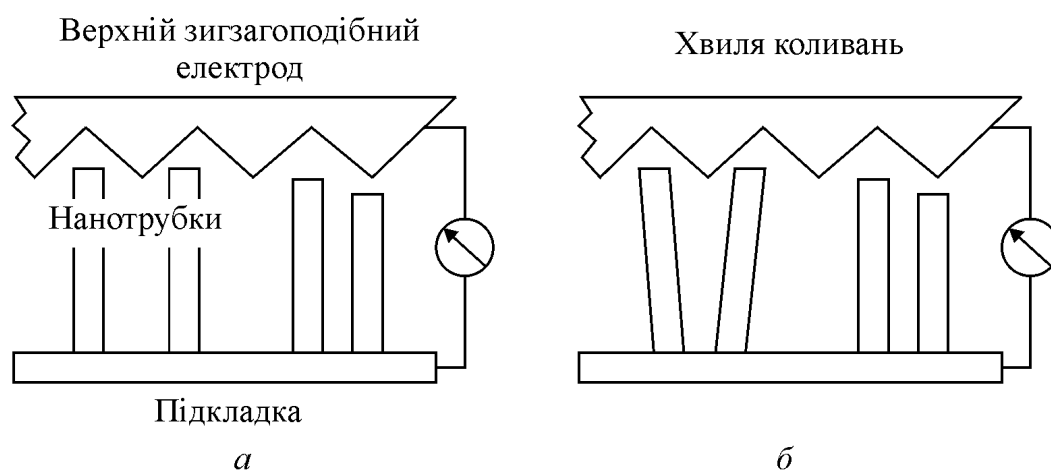


Рис. 9.26. Принциповий пристрій наногенератора струму

У разі механічного або акустичного впливу на поверхню електрода нанострижні контактують з вершинами нанострижнів, які згинаються, генеруючи при цьому електричний заряд, що переходить на верхній електрод. Такий генератор може продукувати струм, значення якого становить декілька наноамперів. Цього достатньо для живлення різних пристроїв, що мають нанометрові розміри.

Використовуючи піроелектричний ефект, можна створити генератор змінного струму на основі піроелектричних нанопроводів, який не буде містити рухомих частин. Фундаментальні особливості

нанотрубки як нової фази речовини залишаються її характеристичною ознакою. Ті чи інші параметри можуть змінюватися залежно від базового матеріалу. Так, наприклад, ширина забороненої зони нанотрубки, отриманої на основі гексагонального GaN, зменшується зі зменшенням діаметра трубки; у випадку кубічної модифікації GaN вона залишається постійною в широкому діапазоні зміни її діаметра.

Висока механічна міцність вуглецевих нанотрубок та керована електропровідність дозволяють використовувати їх як зонди у сканувальному тунельному мікроскопі – такий зонд дає змогу підвищувати граничну роздільну здатність приладів подібного типу. У засобах масової інформації порушується час від часу тема «космічного ліфта»: з вуглецевих нанотрубок пропонується виготовити найголовніший компонент усієї конструкції – надміцний кабель довжиною 100 000 км.

10. ГІГАНТСЬКІ ЕФЕКТИ

В електронному матеріалознавстві останні десятиліття можна назвати часом «гігантських ефектів». Було відкрито півтора десятка фізичних явищ, у процесі яких вимірюване значення змінюється в десятки, сотні і навіть у тисячі разів, і тому знайдені ефекти стали називати *гігантськими*. Деякі з них застосовують у науці й техніці, тобто вже сконструйовано прилади і технічні пристрої з досить високими характеристиками.

До таких ефектів належить гігантська *магнітострикція*, ефект гігантського *магнітоопору* (1988 р.), *аномальний ефект Холла* (1992 р.), гігантський *ізотопічний ефект* (1996 р.), гігантська *електрострикція* (1997 р.), гігантський *магнітокалорічний ефект* (1997 р.), гігантський *ефект Поккельса* (2008 р.), гігантський *діелектричний ефект* (2008 р.), гігантський *ефект Штарка* (2008 р.) та декілька інших ефектів.

10.1. Значущість та виникнення цих ефектів

Давно відомо, що деякі матеріали (діелектрики, напівпровідники, магнетики) дають змогу безпосередньо перетворювати енергію або інформацію. Так, *п'єзоелектрик* перетворює електричну енергію в механічну (і навпаки). *Піроелектрик* є теплоелектричним (і відповідно електротепловим) перетворювачем енергії. Магнітна енергія в деяких матеріалах також може бути перетворена в механічну і теплову. *Нелінійні магнітні й діелектричні пристрої* дають змогу перетворювати частоту сигналу, виконувати модуляцію і детектування – перетворювати інформацію.

Для опису різноманітних властивостей матеріалів доцільно використовувати метод аналізу «вплив–відгук».

Вплив на матеріал реалізується прикладенням ззовні різних полів – електромагнітних, механічних й теплових. Наприклад, у *діелектриках* і *напівпровідниках* передусім досліджують вплив

на них електричного поля (як відомо, у металах електричне поле екранується вільними носіями заряду і дорівнює нулю). Якщо на ці матеріали діють різні поля (механічне, теплове, магнітне), а також випромінювання (світло, радіоактивність, швидкі елементарні частинки й ін.), змінюються їх електричні властивості. В *магнетиках* основні явища відбуваються насамперед під дією магнітного поля, однак і інші поля (теплові, механічні, електричні) іноді істотно змінюють характеристики магнетика.

Під ***відгуком*** матеріалу на зовнішні впливи розуміють індуковані у ньому фізичні явища. Це можуть бути не тільки природно очікувані прості реакції – такі як електричний струм у зовнішньому електричному полі – але й більш складні зміни властивостей – механічна деформація, зміна температури речовини, навіть намагнічування.

Відгук матеріалу на ті чи інші впливи характеризується різними фізичними параметрами (електроопором, діелектричною або магнітною проникністю тощо). Ці параметри у більшості матеріалів добре вивчені і сприймаються як передбачувані і звичайні за їх значенням. Але в разі гігантських ефектів-відгуків означені параметри виявляються в сотні й тисячі разів більшими за звичайні. Наприклад, у разі гігантського діелектричного ефекту відносна проникність ϵ відповідного матеріалу перевищує 100 000, тоді як зазвичай $\epsilon = 2 - 10$; магнітоопір провідників полягає у *підвищенні* електроопору металу ρ у магнітному полі на соті частки відсотка, тоді у разі ***гігантського ефекту*** спостерігається ***зниження*** ρ у десятки і сотні разів під дією магнітного поля.

Очевидно, що зовнішніми впливами на матеріал можуть бути *скалярні дії* (нагрівання або охолодження), *векторні поля* – електричне, магнітне, температурне, високочастотне електромагнітне (світло), а також *тензорні поля*, наприклад, поле механічного напруження. Тривіальними або звичайними можна назвати ті відгуки-ефекти, унаслідок яких природа відгуку відповідає природі впливу.

Наприклад, *електричне* поле зумовлює *електричний* струм (або нагромадження зарядів), що відповідно позначається такими параметрами, як провідність і діелектрична проникність.

Особливий інтерес становлять ті матеріали, у яких можливі *перехресні* ефекти. Інколи ці ефекти виявляються настільки сильно, що такі матеріали вважають активними (*smart materials* – «смап-тами»). Такими є піроелектрики і п'єзоелектрики та відповідні їм магнітні й оптичні аналоги. *Перехресні* електричні й оптичні ефекти найбільш сильні в сегнетоелектриках.

Різні магнітоелектричні явища (магнітострикція, п'єземагнітний ефект) істотно проявляються лише в матеріалах з феромагнітними й парамагнітними властивостями, так само, як і магнітокалоричний ефект, який у деяких парамагнетиках настільки великий, що набув застосування в кріогенній техніці для досягнення наднизьких температур.

Діелектричні й магнітні властивості речовин майже незалежні. Винятком є сегнетомагнетики, у яких на магнітну (спінову) підсистему сильно впливає спонтанно поляризована кристалічна ґратка (фононною підсистемою). У цих речовинах можуть помітно виявлятися різні магнітоелектричні ефекти. Наприклад, магнітне поле може зміщувати сегнетоелектричну точку Кюрі і впливати на діелектричну сприйнятливість, а електричне поле – керувати частотою і амплітудою феромагнітного резонансу. Зазвичай ці ефекти невеликі. Але у фероїках типу BiFeO_3 , який одночасно є і сегнетоелектриком, і феромагнетиком, спостерігається *гігантський магнітоелектричний ефект*. Цей ефект поки що застосовують лише в лабораторних дослідженнях.

10.2. Електрострикція

В електричному полі в діелектриках виникають різні електро-механічні ефекти: «вільний» кристал під дією поля деформується, а в «затисненому» кристалі виникають механічні напруження.

Фізична причина електромеханічних ефектів полягає у мікроскопічних зміщеннях електричних зарядів під впливом прикладеного електричного поля, тобто *електричну* поляризацію неодмінно супроводжують *механічні* ефекти. Характер залежності електрично індукованої механічної деформації від напруженості електричного поля визначається симетрією структури діелектрика. У діелектриках центросиметричної структури деформація, що виникає в електричному полі (стискання або розтягування), не залежить від електричної полярності. Цей ефект, названий **електрострикцією**, характерний для всіх діелектриків без винятку. У напрямі прикладеного поля зазвичай відбувається механічне розтягування, але для більшості діелектриків ефект електрострикції дуже малий.

У діелектриках нецентросиметричної структури спостерігається інший електромеханічний ефект – **п'єзоелектричний**. Причина виникнення цього ефекту полягає у власному (внутрішньому) електричному моменті діелектрика, зумовленому в нецентросиметричних структурах електричною взаємодією електронних оболонок іонів або молекул та їх спонтанним зміщенням.

У разі п'єзо ефекту зі змінюванням полярності прикладеного ззовні електричного поля знак індукованої ним механічної деформації змінюється на протилежний. Крім того, такий електромеханічний ефект **обернений**: у тих діелектриках, у яких він виявляється, механічне напруження спричиняє електричну поляризацію. Отже, п'єзоелектрик перетворює механічну енергію в електричну або, навпаки, електричну енергію у механічну. Спочатку спостерігався перший з цих ефектів, який через це й отримав назву «прямий п'єзо ефект».

Прямий п'єзоелектричний ефект полягає в тому, що під дією механічного напруження X або спричиненої напруженням деформації x у деяких діелектриках (п'єзоелектриках) виникає електрична поляризація. Оскільки електрична провідність п'єзоелектрика (діелектрика) дуже мала, то поляризація виявляється у вигляді механічно

індукованих електричних зарядів на поверхні деформованого п'єзоелектрика. Густина цих зарядів визначається модулем механічно індукованої поляризованості P :

$$P = dE,$$

де d – п'єзомодуль.

Якщо немає механічних впливів ($X = 0, x = 0$), то й не виникає вільних зарядів на поверхні п'єзоелектрика, і тому він залишається неполяризованим. Поляризованим п'єзоелектрик стає в результаті його додатної деформації розтягування ($x > 0$) або від'ємної деформації стиснення ($x < 0$). Зміна знака механічного впливу, наприклад, коли стиснення змінюється розтягуванням, зумовлює зміну знака електричної поляризованості P . У разі прямого п'єзоефекту значення поляризованості прямо пропорційне значенню деформації:

$$P = ex.$$

де e – п'єзоелектрична константа. Отже, п'єзоефект являє собою *лінійний* (непарний) електромеханічний ефект.

Обернений п'єзоелектричний ефект виникає тоді, коли електричне поле деформує нецентросиметричний кристал. Знак *електрично індукованої деформації* змінюється зі зміною знака електричного впливу. Деформація кристала *лінійно* змінюється зі зміною поля:

$$x = dE.$$

Ця ознака п'єзоефекту – його лінійність – дуже важлива, оскільки вона відрізняє обернений п'єзоефект від *електрострикції*, за якої деформація діелектрика, зумовлена електричним полем, перебуває в квадратичній (*парній*) залежності від значення цього поля:

$$x = RE^2,$$

де R – коефіцієнт електрострикції. Отже, електрострикційна деформація не змінюється зі зміною знака E .

Електрострикція і п'єзоефект – ефекти споріднені, і тому на основі електрострикції можна описати обернений п'єзоефект (рис. 10.1). Електрострикція не залежить від знака поля, тому $x(E)$

характеризується квадратичною *параболою*. Якщо до центросиметричного діелектрика прикласти поле електричного зміщення $E_{\text{зм}}$, то в координатах $x' - E'$ спостерігається вже *лінійна* залежність $x'(E')$, яка й відповідає п'єзоелекту. Для отримання лінійного відгуку $x'(E')$ у центросиметричних діелектриках необхідно використовувати відносно великі постійні поля зміщення $E_{\text{зм}}$ (значно менші за змінне електричне поле E'). У результаті псевдолінійний індукований полем $E_{\text{зм}}$ п'єзоелектричний ефект можна трактувати як лінеаризовану електрострикцію, як показано на прикладі додаткової системи координат $x' - E'$ (рис. 10.1).

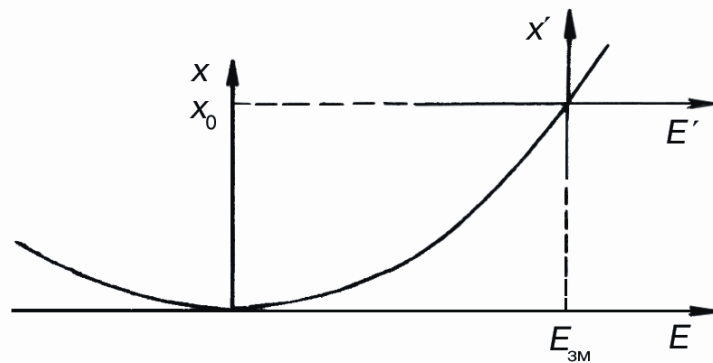


Рис. 10.1. Порівняння електрострикції $x(E)$ і п'єзоелектричного ефекту $x'(E')$

Електрострикція відрізняється від п'єзоелекту ще й тим, що вона не має оберненого ефекту, тобто ефект винятково електромеханічний, але не механоелектричний. У випадку прямого п'єзоелекту електричний момент (поляризованість) виникає внаслідок зміщення зв'язаних заряджених частинок лише у нецентросиметричному діелектрику. У центросиметричному діелектрику зміщення заряджених частинок під дією механічної сили не призводить до поляризованого стану діелектрика якраз через наявність в його структурі центра симетрії: відбувається компенсація електричних моментів, створюваних зміщенням позитивно і негативно заряджених частинок. Саме тому електрострикція не має оберненого ефекту. Але, якщо для виявлення п'єзоелекту діелектрик неодмінно має бути нецентросиметричним, то електрострикція не обмежується симетрією і виявляється в будь-яких діелектриках.

Ефект електрострикції зазвичай настільки малий, що його можна не враховувати не тільки в технічному застосуванні, але й у наукових дослідженнях діелектриків (відносна деформація x унаслідок електрострикції рідко перевищує 10^{-7}). Утім, останнім часом виявлено діелектрики, що мають *гігантську електрострикцію*. Їх відносна деформація у зовнішньому електричному полі досягає 10^{-4} – 10^{-3} , тобто приблизно така сама, як і в ефективних п'єзоелектриках. Такі електрострикційні матеріали набувають технічного застосування, оскільки вони не мають гістерезису в характеристиці електричного керування деформацією.

Гігантська електрострикція спостерігається у релаксорних сегнетоелектриках, які мають особливий випадок розмитого фазового переходу, названий *релаксорним*. Розмитий максимум $\epsilon(T)$ (рис. 10.2, крива 2) зумовлюється не випадковим розподілом структурних компонентів, а фундаментальними властивостями структури. Відмітною ознакою релаксорів є надзвичайне «пом'якшення» їхніх діелектричних і пружних властивостей в широкому діапазоні температур – інші сегнетоелектрики мають такі особливості тільки у вузькому температурному інтервалі в околі точки Кюрі.

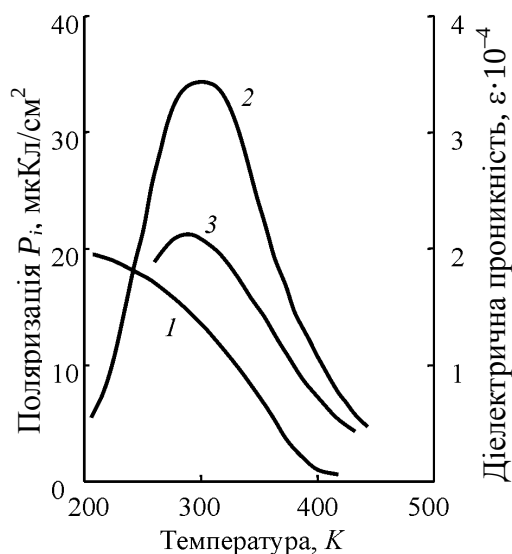


Рис. 10.2. Температурна залежність ϵ та P_i релаксора PMN, отримана з піроелектричних досліджень:

1 – P_i у полі зміщення $E_b = 10$ кВ/см; 2 – діелектрична проникність ϵ , якщо $E_b = 0$;
3 – діелектрична проникність ϵ_b , якщо $E_b = 10$ кВ/см

Релаксорні сегнетоелектрики (релаксори) характеризуються дуже великою діелектричною проникністю ($\epsilon = 10^4 - 10^5$). Відповідно релаксори демонструють унікальні технічні характеристики і дуже перспективні для застосування у багатьох електронних пристроях. Релаксорні електромеханічні приводи використовують у мікропозиціонерах, мініатюрних ультразвукових моторах, адаптивних механічних заслінках, мікротехнологіях тощо. Релаксори мають також підвищені електрооптичні та акустооптичні параметри.

Перевагою релаксорних сегнетоелектричних матеріалів є те, що вони *безгістerezисні*, – саме такі електромеханічні приводи необхідні в мікромеханіці (мікродрайвери), зокрема в діапазоні НВЧ для мікромеханічного керування параметрами фільтрів і фазообертачів. Важливим атрибутом більшості електронних пристроїв є їх *швидкодія*. Електромеханічні властивості релаксорів вказують на гігантську електрострикцію, тобто на квадратичну залежність деформації релаксора x від прикладеного до нього електричного поля E : $x = RE^2$. Коефіцієнт електрострикції R суттєво залежить від діелектричної проникності: $R \sim \epsilon^2$. Тому зрозуміло, що у звичайних кристалічних діелектриках, де значення $\epsilon = 4 - 10$, електрострикція дуже мала, але у релаксорах значення ϵ у тисячі разів більше, і тому електрострикція в них більша у мільйони разів, що й виправдовує термін «гігантська».

Поле електричного зміщення створює штучний п'єзоефект (див. рис. 10.1). Він може бути навіть більшим, ніж у найефективніших п'єзоелектричних матеріалах і надає нові можливості використання релаксорів в електронних приладах.

Для штучного п'єзоефекту ефективний п'єзомодуль d можна обчислити за формулою

$$d = 2Q\epsilon_0^2\epsilon^2E_{3M},$$

де E_{3M} – прикладене ззовні поле; Q – параметр матеріалу, що характеризує електрострикцію; ϵ_0 – електрична константа. Експериментальну перевірку цієї формули виконували як для парелектриків

(зі значенням $\epsilon = 100 - 300$, рис. 10.3, *а*), так і для релаксорної композиції PMN–PSN зі значенням $\epsilon \approx 12\,000$ (рис. 10.3, *б*). У досліджених параелектриках поперечна компонента **електроіндукованого** п'єзомодуля d_{31} приблизно у тисячу разів менша, ніж електроіндукованого п'єзомодуля d_{33} у релаксорі. Це означає, по-перше, що ефективний п'єзомодуль дійсно пропорційний квадрату діелектричної проникності діелектрика (як досліджено теоретично). По-друге, отриманий ефективний п'єзомодуль у релаксорах досить великий для практичного використання в приладах. Цей п'єзомодуль може перевищувати значення п'єзомодуля найкращих зразків сучасної п'єзокераміки, виробленої на основі звичайних сегнетоелектричних матеріалів типу ЦТС. Але використання індукованого п'єзоефекту в релаксорах потребує прикладання до них поля зміщення.

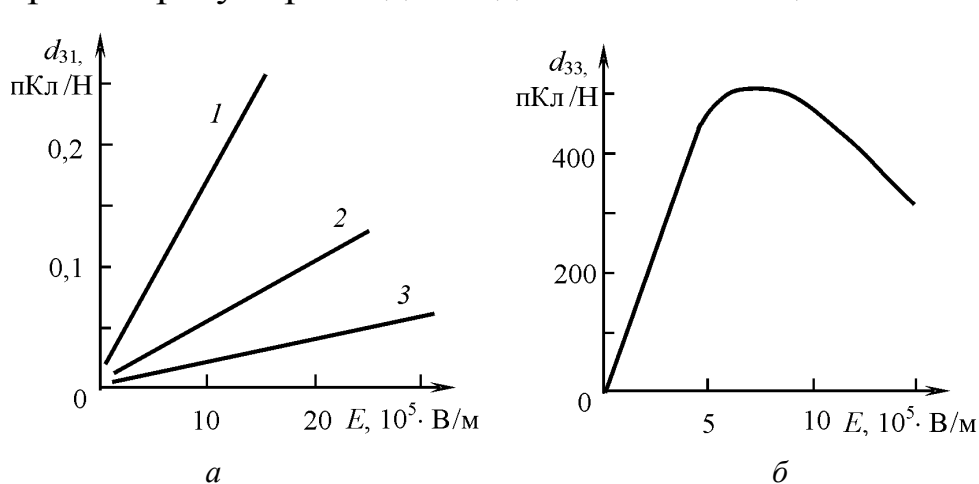


Рис. 10.3. Електрично індукований п'єзоелектричний ефект у центросиметричних діелектриках: *а* – параелектрики 1 – SrTiO_3 ($\epsilon = 300$); 2 – CaTiO_3 ($\epsilon = 150$); 3 – TiO_2 ($\epsilon = 100$); *б* – релаксор PMN–PSN

Необхідно зауважити, що **електроіндукований п'єзоелектричний ефект** виникає відразу ж після прикладення поля зміщення і зникає відразу ж після вимикання цього поля, тобто це – **керований п'єзоефект**. Швидкість керування залежить від інерційності поляризації релаксорів. Таким чином, релаксорна сегнетокераміка такого роду є дуже перспективним матеріалом для застосування у пристроях з електрично керованим п'єзоелектричним ефектом.

10.3. Магнітострикція, термострикція та магнітокалорика

Близько ста років тому, після відкриття магнітної взаємодії струмів, Ампер висловив думку, що магнетизм речовини продукується *молекулярними струмами* – рухом електричних зарядів по замкнутих траєкторіях мікроскопічно малих розмірів. Пізніше, коли було схвалено планетарну модель атома, ці струми стали ототожнювати з рухом електронів навколо ядра, який створює **орбітальний** магнітний момент. Подальше, більш глибоке вивчення побудови атома дало змогу зробити висновок, що й самі електрони володіють магнітним моментом. Його назвали **спіновим**, оскільки він зумовлений спіном електрона – власним моментом імпульсу частинки, який не впливає на її переміщення, зокрема по орбіті. Таким чином, атом можна розглядати як своєрідний мікроскопічний магніт.

Усі речовини за їх поведінкою у магнітному полі поділять на три класи: діамагнетики, парамагнетики і магнітовпорядковані речовини, до яких належать феромагнетики (залізо, нікель, кобальт та ін.), у яких магнітні моменти атомів без прикладання зовнішнього поля розміщуються паралельно (магнітний момент – це вектор, і йдеться про напрямлення векторів, рис. 10.4).

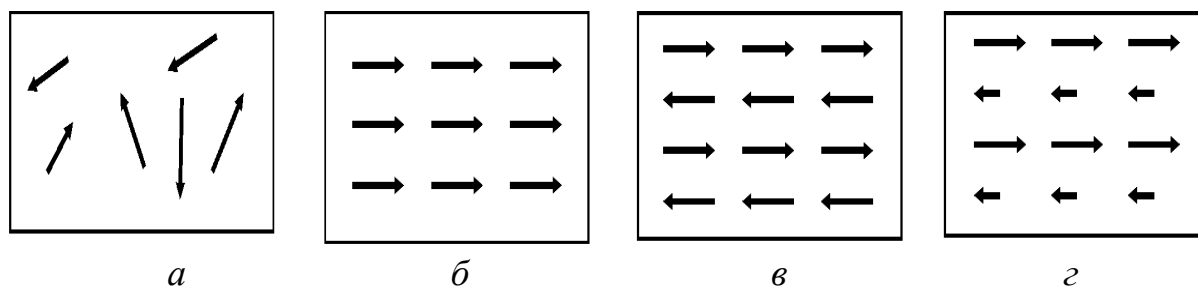


Рис. 10.4. Схеми впорядкування власних магнітних моментів окремих атомів:
а – парамагнетику, б – феромагнетику, в – антиферомагнетику і г – феримагнетику

Діамагнетики (яких не показано на рис. 10.4) власних магнітних моментів атомів не мають – у них намагнічення індукується тільки зовнішнім полем. *Парамагнетизм* зумовлюється саме існуванням власних магнітних моментів, але вони без прикладання

магнітного поля не впорядковуються (рис. 10.4, *а*). Намагнічення парамагнетиків, як і діамагнетиків, індукується зовнішнім магнітним полем, але вже орієнтацією існуючих власних магнітних моментів.

Інколи магнітна структура твердого тіла характеризується мимовільним (*спонтанним*) упорядкуванням. Кристали і полікристали, у яких власні атомні магнітні моменти орієнтовані паралельно один одному, називаються *ферромагнетиками* (рис. 10.4, *б*). Відповідно *антиферромагнетиками* називаються речовини, у яких сусідні атомні магнітні моменти розміщені антипаралельно (рис. 10.4, *в*). Антиферромагнетизм і ферромагнетизм можуть співіснувати в одному кристалі – це означає, що антиферромагнітна компенсація атомних магнітних моментів виявляється неповною (рис. 10.4, *г*). Такий випадок упорядкованого магнетизму називають *феримагнетизмом*.

Магнітне впорядкування зумовлюють різні мікроскопічні механізми. У деяких твердих тілах сусідні атоми немовби обмінюються електронами, від чого й виникає **обмінна взаємодія** електронів. Крім того, на магнітні властивості будь-якого атома впливають електричні поля всіх атомів кристала – їх у сумі називають **кристалічним полем**. Завдяки спільному впливу обмінної взаємодії та кристалічного поля магнітні моменти атомів прагнуть встановитися паралельно (ферромагнетизм) або антипаралельно (антиферромагнетизм). Усі магнітовпорядковані речовини в разі нагрівання вище від деякої температури, названої *точкою Кюрі*, втрачають свої магнітні властивості і переходять у *парамагнітний стан*. Наприклад, залізо, нагріте понад 770 °С, до магніту вже майже не притягується – воно стає парамагнітним, тобто має вкрай слабо виражені магнітні властивості.

Однак те, що внутрішні сили орієнтують магнітні моменти ферромагнетика паралельно, ще не призводить до намагнічення зразка в цілому. Він розбивається на безліч дрібних – зазвичай у соті частки міліметра – ділянок, названих *доменами* (рис. 10.5). У кожному

з доменів магнітні моменти паралельні і напрямлені в один бік, а отже, намагніченість кожного домену максимально можливе. Але напрямки намагніченості доменів різні, тому повний магнітний момент всього фізичного тіла зазвичай дорівнює нулю.

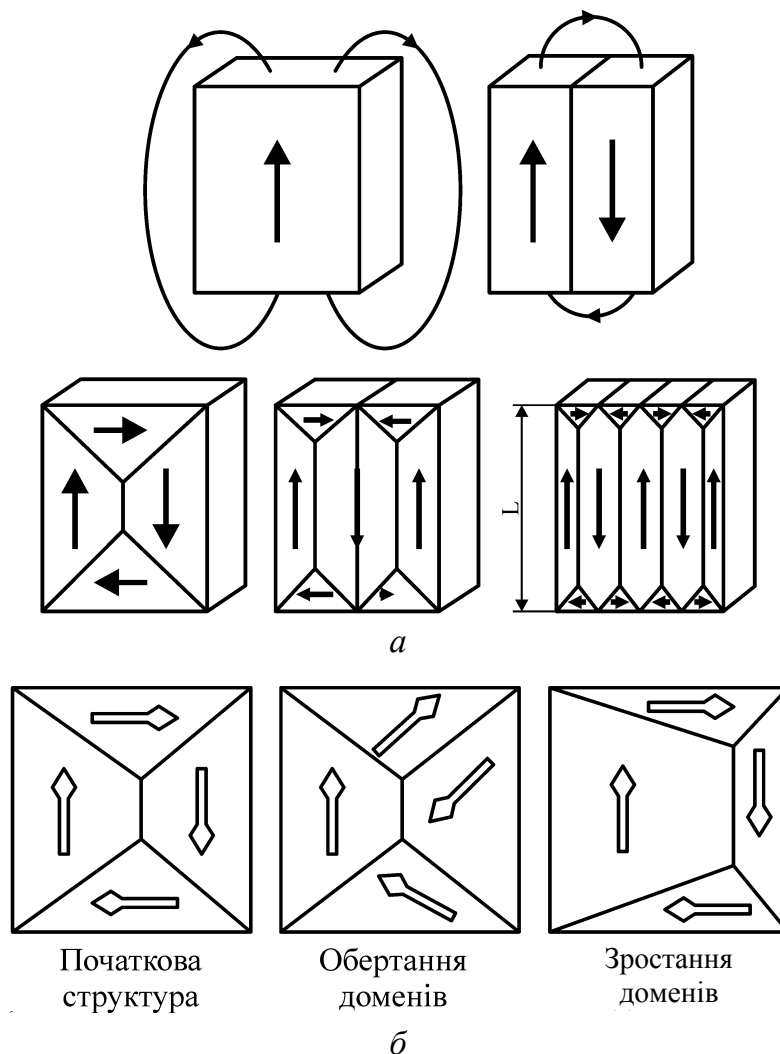


Рис. 10.5. Приклади доменної структури феромагнетиків (а) та зміни доменної структури унаслідок зсуву стінок доменів і зростання доменів під дією магнітного поля (б)

Криву намагнічення феромагнетика показано на рис. 10.6. Процес зсуву доменних стінок зображено на цій кривій ділянкою а. Зі збільшенням поля H спонтанна намагніченість $B_{\text{сп}}$ починає повертатися у напрямку поля. Цей процес повертання завершується тоді, коли вектор $B_{\text{сп}}$ напрямлений уздовж H . Намагніченість досягає при цьому технічного насичення (рис. 10.6, ділянка б).

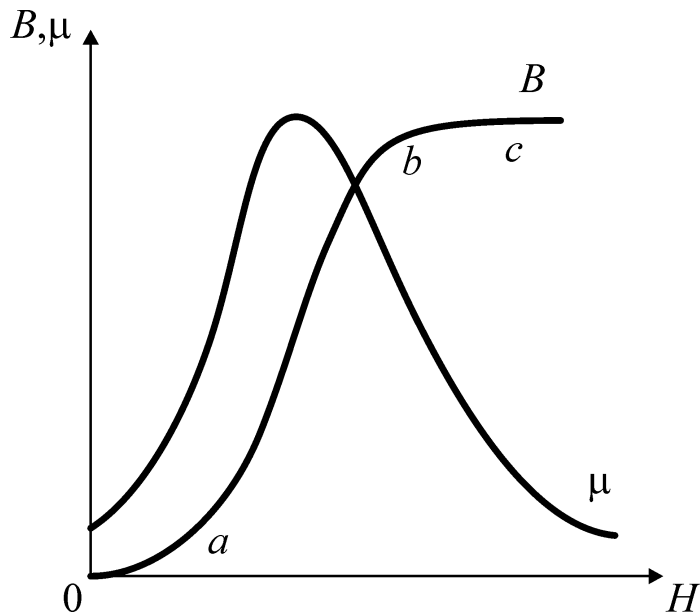


Рис. 10.6. Залежність магнітної індукції B та магнітної проникності μ від напруженості магнітного поля

Для магнітомеханічних та магнітотеплових ефектів дуже важливий саме *парапроцес* (рис. 10.6, ділянка c). По досягненні технічного насичення зростання намагніченості зі збільшенням H хоча і зменшується, але не припиняється. Пояснюється це тим, що не всі спіни спонтанно намагнічених ділянок орієнтовані паралельно один одному: внаслідок теплового руху атомів частина спінів має розупорядковану орієнтацію. Підвищення сильного магнітного поля зумовлює орієнтацію цих спінів – парапроцес.

Магнітострикція. Під дією зовнішнього магнітного поля відбувається зростання тих доменів, намагніченість яких близька до напрямку поля. Зі зростанням доменів їх межі зміщуються, а магнітні моменти повертаються за напрямком зовнішнього поля (рис. 10.5, б). Після зсуву меж домену та повертання його магнітного моменту змінюються відстані між атомами кристалічної ґратки і феромагнетик змінює форму – *подовжується або коротшає*. Це явище називають *магнітострикцією*, яку було відкрито близько 150 років тому. У класичних феромагнітних сплавах відносно подовження (або вкорочення) складає лише соті частки відсотка.

Поздовжню (розширення) і поперечну (стискання) деформацію феромагнетику в магнітному полі схематично показано на рис. 10.7.

Індукована магнітним полем H відносна деформація $x = \Delta l/l$ у разі магнітострикції пропорційна **квадрату** прикладеного ззовні магнітного поля: $x \sim H^2$. Знак магнітострикції може бути різним. Показаний на рис. 10.7 стрижень довжиною l з полікристалічного феромагнетику, поміщений у магнітне поле, може не тільки подовжуватися (додатна магнітострикція), але й коротшатися (від'ємна магнітострикція) на значення Δl . Наприклад, нікелевий стрижень характеризується укороченням у напрямку прикладеного поля ($x = -4 \cdot 10^{-4}$); залізо і сталь у слабких полях злегка подовжуються, але у більш сильних полях – коротшають; кобальт у слабких полях коротшає, а у сильних полях – подовжується.

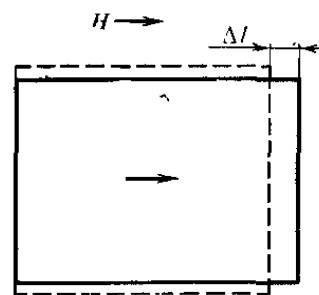


Рис. 10.7. Схема, що пояснює магнітострикційну деформацію

Таким чином, магнітострикція супроводжує процес намагнічування феромагнетику, під час якого під впливом поля H відбувається орієнтація магнітних моментів атомів. Цей процес нагадує намагнічування парамагнетиків (тому його і названо парaproцесом). Парaproцес особливо інтенсивний поблизу феромагнітної точки Кюрі, де магнітострикція досягає найбільшого значення. Відзначимо, що у феромагнетиках, що характеризуються гексагональною структурою, наприклад, у рідкісноземельному металі гадолінії (Gd), парaproцес і магнітострикція анізотропні.

Розрізняють два види магнітострикції: ізотропну (обмінну) і анізотропну (однойонну).

Обмінна магнітострикція виникає у результаті зміни обмінної взаємодії між магнітними моментами атомів $M_{\text{ат}}$ у кристалічній ґратці. Магнетизм атома зумовлюється електронами, які беруть участь у створенні $M_{\text{ат}}$, двояко: кожен електрон має спіновий момент $M_{\text{сп}}$, а обертаючись навколо ядра атома, електрон має і

орбітальний момент $M_{\text{ор}}$. Усередині атома $M_{\text{ор}}$ і $M_{\text{сп}}$ зв'язані магнітними силами – спін-орбітальною взаємодією.

У феромагнетиках між електронами сусідніх магнітних атомів виникає особливий вид взаємодії – *обмінний* (у процесі такої взаємодії електрони сусідніх магнітних атомів немовби обмінюються своїми місцями). Результатом обмінної взаємодії електронів є те, що моменти $M_{\text{сп}}$ електронів установлюються паралельно один одному, тому виникає спонтанна намагніченість (феромагнетизм), обумовлений як $M_{\text{сп}}$, так і $M_{\text{ор}}$.

У зовнішньому полі H обмінна орієнтація магнітних моментів призводить до зміни обмінної енергії, і цьому новому стану феромагнетику буде відповідати інша рівноважна відстань між атомами, тобто відбувається *деформація*. Така магнітострикція буде проявлятися в зміні об'єму кристала, при цьому в більшості феромагнетиків ця зміна додатна, тобто в разі прикладання зовнішнього поля H об'єм зразка збільшується.

Крім обмінної магнітострикції, у феромагнетиках у разі прикладання поля H виникає *анізотропна магнітострикція*. Вона супроводжує процес намагнічування у полях більш слабких, ніж ті, в яких виявляється парапроцес. Анізотропія полягає в тому, що деформація по різних осях кристала має різні значення і знаки.

Характерна особливість анізотропної магнітострикції полягає в її здатності *змінювати форму* зразка (за нехтовно малої зміни його об'єму). Головним для анізотропної магнітострикції є одноіонний механізм. Визначальну роль у ньому відіграє наявність у магнітному атомі або іоні орбітального магнітного моменту $M_{\text{ор}}$. У магнітному полі електронна орбітальна хмара набуває несферичної (анізотропної) конфігурації (у вигляді еліпсоїда). Якщо додається поле H , магнітний момент іона орієнтується у напрямку H і одночасно з ним повертається анізотропна електронна хмара іона, яка збуджує електростатичне поле навколишніх іонів. У результаті кристалічна ґратка зазнає анізотропної деформації відповідно

до симетрії кристала. Ці деформації є не що інше, як анізотропна магніострикція.

У звичайних феромагнетиках магніострикція невелика, утім магніострикційні матеріали (переважно нікель та сплави заліза з кобальтом) широко використовують у техніці, наприклад, як випромінювачі ультразвуку. *Магніострикційні вібратори* дозволяють викликати ультразвукові коливання з частотою до декількох мегагерців. Такі вібратори застосовують, наприклад, в установках для ультразвукового оброблення твердих тіл і очищення їх від забруднень, а також в ехолотах, призначених для вимірювання глибини водойм, і в багатьох інших установках та приладах, включаючи побутові.

Однак найбільш перспективною є *гігантська магніострикція*, яку виявлено порівняно недавно – у рідкісноземельних елементах тербію, диспрозію, тулію, гольмію, ербію і їх сполук, а також і у сполуках урану. Так, у полікристалах тербію і диспрозію відносне подовження (відношення подовження стрижня під час намагнічування до його довжини) становить 0,3 відсотка, а в монокристалах досягає навіть двох відсотків. Така магніострикція у сотні разів перевищує магніострикцію звичайних феромагнетиків.

Установлено, що такі незвичайні властивості цих речовин зумовлюються особливостями будови атомів рідкісноземельних елементів та урану, що утворюють кристалічну ґратку. Їх електронні хмари мають надто витягнуту, несферичну форму і, до того ж, поведуть вони себе як «жорсткі», недеформовані. Під дією зовнішнього магнітного поля електронна хмара кожного атома повертається і, грубо кажучи, немовби розсовує сусідні атоми, сильно деформуючи, розтягуючи всю кристалічну ґратку. У магнетиках ж типу заліза така деформація значно менша – їх атоми мають електронну оболонку майже сферичної форми, і, крім того, ця оболонка «м'якша», легко деформується сама, не спричиняючи великого розтягнення або стиснення ґратки.

В іонах Tb, Dy (та інших рідкісноземельних іонах), що відповідає за магнетизм, розміщена 4f-електронна оболонка у «глибині» іона; вище від неї розміщуються інші оболонки, які екранують її від дії внутрішнього кристалічного поля, у результаті чого орбітальний момент M_{op} не «заморожується» цим полем. Надзвичайно висока анізотропна магнітострикція спостерігалася також в актинідних магнетиках (уранових, нептунієвих та ін.) У цих сполуках, так само, як і в рідкісноземельних магнетиках, виникнення гігантської анізотропної магнітострикції зумовлюють орбітальні магнітні моменти 5f-оболонки.

Гігантську магнітострикцію використовують для створення нових матеріалів. Уводячи іони рідкісноземельних елементів або урану в кристал, можна надавати йому потрібних магнітострикційних властивостей. В околі кімнатних температур особливо значущими для практичного використання є інтерметалеві сполуки рідкісноземельних елементів з металами групи заліза. На базі однієї з цих сполук TbFe₂ освоєно промисловий випуск подібних матеріалів.

Поліпшення якості нових матеріалів можливе, зокрема, на основі використання металокераміки – речовини, в якій частинки однієї частини сполуки немовби «склеєні» з іншими. Виготовляють такі матеріали методом порошкової металургії, і в цих умовах виробам легко надавати будь-якої найскладнішої форми. Ведеться пошук сполук з такими кристалічними ґратками, які дозволили б домогтися максимального подовження зразка за умови якомога менших використовуваних полів.

Магнітострикція матеріалів на основі рідкісноземельних металів не має «насичення» Вони добре працюють в імпульсному режимі і здатні продукувати високі значення акустичної потужності навіть у разі малих розмірів випромінювачів. Їх можна використовувати не тільки в резонансному режимі, але і в широкій смузі частот випромінювання. Так, наприклад, випромінювачі

на основі рідкісноземельних металів можуть мати максимальну акустичну енергію понад 5000 Дж на кубічний метр випромінювальної речовини, в той час, як питома енергія одного з феромагнітних сплавів не перевищує 40 Дж і навіть у п'єзокераміки вона не більше 700 Дж.

Для нових матеріалів знайдено спосіб збудження магнітострикції за частот до 5 МГц. Таким чином, створюються потужні випромінювачі ультразвуку, які можуть бути дуже корисними для цілей дефектоскопії. Гігантську магнітострикцію (це вже усталений технічний термін) можна використовувати для конструювання керованих електричним струмом механічних приводів особливо точних механізмів – там, де потрібно отримувати малі, строго контрольовані переміщення.

Гігантська магнітострикція нових сполук зумовлює залежність швидкості звуку в них від зовнішнього магнітного поля; коефіцієнт їх теплового розширення при цьому може наближатися до нуля і теж регулюватися магнітним полем. Тому на базі цих сполук можна створювати нові типи регульованих акустичних ліній затримання і конструювати вироби, що не розширюються під час нагрівання, – вони, як і випромінювачі ультразвуку, становлять чималий інтерес для техніки.

Термострикція. У разі теплового розширення феромагнетиків спостерігаються аномальні явища. Як відомо, термічне розширення твердих тіл під час нагрівання зумовлюється ангармонічним характером коливань їх атомів або іонів біля своїх положень рівноваги. У «слабких» магнетиках (діа- і парамагнетиках) ангармонічність є єдиною причиною зміни їх розміру під час нагрівання. Тому з підвищенням температури такі речовини завжди розширюються.

У феромагнетиках намагніченість істотно залежить від їх деформації. Зумовлена зміною *обмінної взаємодії* магнітострикція виявляється не тільки під впливом магнітного поля H , але й у разі зміни температури феромагнетика (без прикладання зовнішнього

поля H). Ця «теплова магнітострикція» (іноді її називають *термострикцією*) є спонтанною (оскільки виникає без прикладання поля H) і особливо великою виявляється поблизу точки Кюрі, тобто під час переходу в магнітно-впорядковану фазу. Річ у тім, що кількість неупорядкованих моментів $M_{\text{ат}}$ різко збільшується у разі наближення до точки Кюрі. Це призводить до деякої зміни обмінної енергії, що, у свою чергу, викликає обмінну магнітострикцію. Вона на противагу дії парапроцесу від'ємна, оскільки супроводжує розупорядкування моментів $M_{\text{ат}}$.

Таким чином, ефект спонтанної магнітострикції впливає на теплове розширення, оскільки частково його компенсує. Термострикція зазвичай має протилежний знак зі звичайним (ангармонічним) термічним розширенням. З цієї причини результуючий коефіцієнт термічного розширення феромагнітних матеріалів може бути як додатним, так і від'ємним, а також *дорівнювати нулю* у певному інтервалі температур.

Інварний ефект. Широко відомий феромагнітний сплав 36% Ni + 64% Fe називають інварем: тобто він не змінює своїх розмірів під час нагрівання. Інвар давно застосовують у приладобудівній промисловості. Натепер існує велика кількість сплавів типу інвар; природа їх малого коефіцієнта теплового розширення – магнітна. Явище компенсації коефіцієнта теплового розширення спонтанної магнітострикції називають інвар-ефектом; природа їх малого коефіцієнта теплового розширення – магнітна. У гадолінії інвар-ефект анізотропний, тобто різний в різних осях гексагонального кристала.

Таким чином, у сплавах з феромагнетиками коефіцієнт термічного розширення стає «керованим», зокрема і в разі потреби можна досягти значення $\alpha \approx 0$. Такі сплави набули широкого застосування в техніці – як в електроніці і приладобудуванні, так і в авіації та будівництві.

Магнітокалоричний ефект. Цей ефект полягає у зміні температури магнетику за умови його адіабатичного намагнічення

або розмагнічення. В умовах адіабатичності (коли не відбувається обміну теплової енергії з навколишнім середовищем) магнетик не поглинає і не віддає теплоту ($dQ = 0$), і тому ентропія S магнетика не змінюється: $dS = dQ/T = 0$. Для пояснення магнітокалоричного ефекту з погляду термодинаміки в умовах адіабатичності та постійного тиску p ентропію розглядають як функцію температури T і напруженості зовнішнього магнітного поля H : $S = S(T, H)$. Для характеристики зміни температури під час намагнічування можна отримати співвідношення

$$\Delta T = - [\partial S / \partial H : \partial S / \partial T] \Delta H.$$

Це співвідношення дозволяє знайти залежність ∂T від ∂H , якщо розкрити значення вхідних у нього часток похідних. Таким чином,

$$\Delta T = - [\partial M / \partial T : C_{p,H}] \Delta H,$$

де $C_{p,H}$ – теплоємність магнетика в умовах постійного тиску p і постійного магнітного поля H . Оскільки $C_{p,H}/T > 0$, то зміна температури магнетика, тобто його охолодження ($\partial T < 0$) або нагрівання ($\partial T > 0$), залежить від знака похідної $\partial M / \partial T$ і зміни зовнішнього магнітного поля: $\partial H > 0$ – намагнічення, $\partial H < 0$ – розмагнічення.

Магнітокалоричний ефект, зумовлений збільшенням (або зменшенням) кількості однаково орієнтованих атомних магнітних моментів (спінових або орбітальних) під час умикання (вимикання) магнітного поля, вивчають і застосовують давно. Магнітокалоричний ефект такого типу спостерігається в парамагнетиках. Ефект цей в умовах адіабатичного розмагнічування **парамагнетиків** використовують для досягнення **наднизьких температур**. В умовах низьких температур теплоємність мала ($C_{p,H} \sim T^3$), тому й метод магнітного охолодження особливо ефективний, якщо вихідна температура надто низька.

В умовах нормальних температур може набути широкого застосування інший магнітокалоричний ефект в околі фазового переходу феромагнетиків (наприклад, у гадолінії такий перехід відбувається за температури 260 К). У феромагнетиках під час

намагнічування у стадії парaproцесу магнітне поле орієнтує у напрямку поля H ще не повернені атомні магнітні моменти через дію теплового руху, що дезорієнтує спіни. У цих випадках класичні феромагнетики (Fe, Co, Ni, Gd і їх сплави) мають похідну $\partial M/\partial T < 0$, тому в разі прикладання поля можна отримати не тільки $\partial T > 0$ (нагрівання), але і $\partial T < 0$ – магнітне охолодження з вимиканням поля (оскільки $\partial H < 0$). Зумовлений парaproцесом особливо великих значень магнітокалоричний ефект досягається поблизу точки Кюрі, де намагніченість M різко зменшується у разі нагрівання магнетика, оскільки похідна $\partial M/\partial T$ дуже велика.

Таким чином, у феромагнетиках під час парaproцесу спостерігається не тільки додатний, але і *від’ємний магнітокалоричний ефект*. Цей ефект можна інтерпретувати у феромагнітних сполуках рідкісноземельних металів із залізом, якщо магнітна атомна структура складається з двох магнітних підґраток: підґратки заліза (M_1) і підґратки рідкісноземельних іонів (M_2). Магнітні моменти цих підґраток антипаралельні. За температури магнітної компенсації підґраток T_k намагніченість M_1 підґратки заліза дорівнює намагніченості M_2 підґратки рідкісноземельних іонів. Якщо $T < T_k$, то $M_2 > M_1$, а якщо $T > T_k$, навпаки, $M_2 < M_1$. Сумарний магнітокалоричний ефект виходить від’ємним.

Недавно був виявлений *гігантський магнітокалоричний ефект* в інтерметалевих сполуках на основі рідкісноземельних елементів і в системі силіцидів-германідів $Gd_5(Ge-Si)_4$, який дасть змогу застосовувати магнітокалоричний спосіб охолодження. Успішно також випробовувано магнітний холодильник, що функціонує за кімнатної температури, у якому застосовано постійний магніт, та матеріали типу гадолінію або різні сплави з рідкісноземельними елементами. Інтервал робочих температур ефекту достатній для використання цього пристрою як домашнього холодильника, повітряного кондиціонера, а також пристрою для охолодження продуктів або електронної апаратури.

10.4. Гігантський і колосальний магнітоопір

Гігантський ефект магнітоопору (giant magnetoresistance) спостерігається у тонких плівках, що складаються із феромагнітних і немагнітних шарів. У такій шаруватій системі ефект проявляється в істотному зменшенні електроопору за наявності зовнішнього магнітного поля. За відкриття ефекту гігантського магнітоопору А. Феру і П. Грюнбергу присуджено Нобелівську премію з фізики за 2007 р. Завдяки використанню цього ефекту щільність запису інформації у жорстких дисках комп'ютерів збільшилася майже на два порядки і перевищила 100 Гбайт на один квадратний дюйм. Річ у тім, що зчитувальні головки, засновані на явищі гігантського магнітоопору, мають дуже високу чутливість до магнітного поля через малий розмір, що дозволило скоротити розмір біта, а, отже, значно збільшити ємність носіїв.

Магнітоопором називають ефект, зумовлений зміною електричної провідності твердого тіла у разі поміщення його в магнітне поле. У металах і напівпровідниках це явище давно відоме і пояснюється тим, що електрони провідності в магнітному полі рухаються по спіральних траєкторіях. Але у звичайних металах ефект магнітоопору невеликий – опір підвищується *на частки відсотка*.

Однак у феромагнітних матеріалах значення магнітоопору досягає вже *декількох відсотків*. У феромагнетику, якщо на нього не діє зовнішнє магнітне поле, утворюються магнітні домени, всередині яких магнітні моменти однаково напрямлені. У разі прикладання магнітного поля, значення якого для кожного матеріалу різне, ці мікроскопічні магнітні домени зникають, і весь зразок феромагнетику перетворюється у єдиний домен, тобто цілком намагнічується. В цих умовах електроопір магнітних матеріалів залежить від кута між магнітним полем і струмом. Це явище називають *анізотропним магнітоопором*. Незважаючи на порівняно невелику величину цього ефекту, його все ж використовували

у приладах для вимірювання магнітних, електричних, механічних та інших фізичних величин, у системах автоматизації і сигналізації та у засобах зберігання інформації.

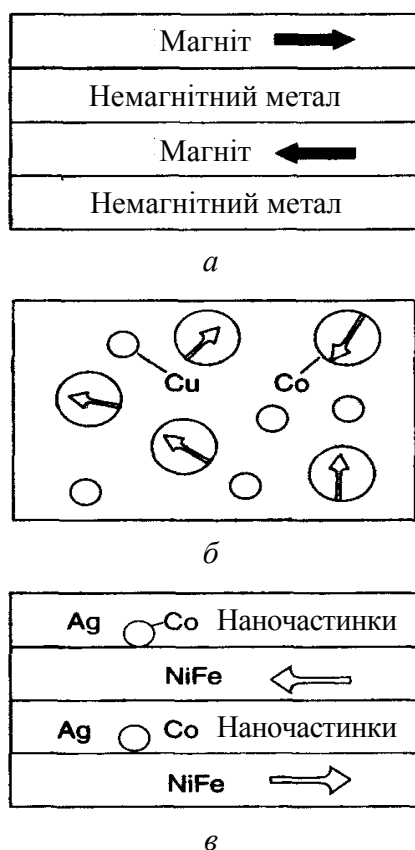


Рис. 10.8. Три структури, у яких спостерігається гігантський магнітоопір: *а* – прошарки немагнітного матеріалу з феромагнітними прошарками, що намагнічені в протилежних напрямках (напрямок намагніченості позначено стрілками); *б* – випадково орієнтовані феромагнітні наночастинки кобальту (великі кружки) у немагнітній мідній матриці (малі кружки); *в* – змішана система, що складається зі срібних прошарків з наночастинками кобальту і магнітних прошарків зі сплаву Ni–Fe і протилежними напрямками намагніченості (позначено стрілками)

спінів у магнітних прошарках. Якщо у феромагнітних прошарках результуючі магнітні моменти напрямлені однаково, то пристрій має малий опір. Якщо ж магнітні моменти антипаралельні, то

Ситуація кардинально змінилася з відкриттям *гігантського магнітоопору* в матеріалах, штучно створених осадженням на підкладку прошарків *феромагнітного і неферомагнітного* металів нанометрової товщини. Схеми для таких шаруватих структур і напрямки орієнтації вектора намагніченості феромагнітних прошарків показано на рис. 10.8.

Ефект гігантського магнітоопору вперше спостерігався у плівках, у яких чергувалися прошарки заліза і хрому, але потім були виявлені й інші можливі комбінації прошарків, що складають плівку. Так, у шаруватих плівках, складених із прошарків кобальту і міді, магнітоопір набагато більший, ніж складених із заліза і хрому.

Найпростіший пристрій складається тільки з двох паралельно розміщених феромагнітних прошарків, причому електричний опір залежить від відносної орієнтації

опір різко підвищується саме у зв'язку з *антиполярною* орієнтацією спінів електронів. У нанорозмірних пристроях з підвищеним магнітоопором використовується природна властивість антиферомагнетиків – гальмувати електронне перенесення заряду.

Ефект може бути як поздовжнім, якщо електричний струм протікає в площині шарів, так і поперечним, якщо струм перпендикулярний до шарів. В обох випадках зміна опору виявляється досить великою (мінус 40%) і може регулюватися зміною магнітних моментів у феромагнітних прошарках.

У феромагнетиках, у всіх елементарних комірках кристала якого магнітне поле напрямлене паралельно, електронний транспорт полегшений – символ феромагнетика ($\uparrow\uparrow$). Внутрішнє магнітне поле поляризує спін електрона, що рухається у феромагнетиках, за умови, що напрямок спіну під час руху електрона не змінюється. Водночас у разі свого переміщення в антиферомагнетиках, символом якого є ($\uparrow\downarrow$), електрон змушений був би під час свого руху змінювати орієнтацію спіну, і тому антиферомагнетик схильний до діелектризації – підвищеного електричного опору.

Феромагнітні наночастинки з протилежною намагніченістю технологічно можна створити, наприклад, осадженням цих шарів у зовнішніх протилежно орієнтованих магнітних полях. Таким чином досягається деякий «аналог антиферомагнетика»: без впливу магнітного поля електричний опір буде найбільшим, якщо магнітні моменти у шарах, що чергуються, напрямлені протилежно. Тим електронам, що мають спін, який відповідає намагніченості одного шару, важко переміщатися у матеріалі з протилежною намагніченістю, оскільки в такому матеріалі не має прийнятних для електронів енергетичних станів. Електричний опір такої наноструктури стає **максимальним**. Навпаки, якщо магнітні моменти шарів орієнтовані в одному напрямку із зовнішнім магнітним полем, переміщення спін-поляризованих електронів

полегшується, що сприяє *мінімальному* електричному опору наноструктури.

Уплив постійного магнітного поля на опір багатошарової системи залізо–хром показано на рис. 10.9. Величина зміни опору залежить від товщини шарів заліза і досягає максимуму за товщини 7 нм, як показано на рис. 10.9, б. Ефект виникає через залежність розсіювання електронів від напрямку їх спіну відносно вектора намагніченості. Електрони, спін яких напрямлений протилежно напрямку намагніченості B , розсіюються інтенсивніше, ніж ті електрони, спін яких напрямлений однаково з B . Якщо збільшити постійне магнітне поле вздовж шарів, вектори намагніченості у всіх шарах орієнтується в одному напрямку. Електрони провідності, спін яких напрямлений убік або протилежно намагніченості, розсіюються на межах метал–ферромагнетик інтенсивніше, ніж електрони зі спіном, орієнтованим у напрямку намагніченості. Канал з меншим опором визначає повний опір плівки, оскільки обидва канали функціонують паралельно.

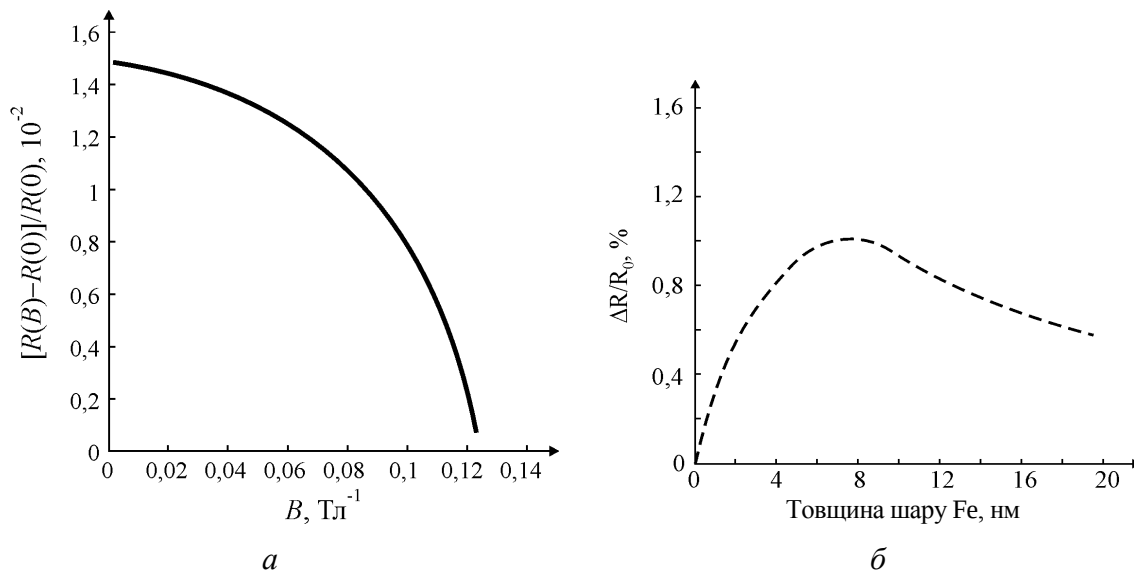


Рис. 10.9. Гігантський магнітоопір багатошарової структури Fe–Cr:
а – магнітне поле, прикладене паралельно поверхні шарів; б – залежність опору від товщини магнітного шару заліза у постійному магнітному полі

Матеріали, що складаються з однодомених ферромагнітних наночастинок з випадково орієнтованим вектором намагніченості і роз-

міщених у немагнітній матриці, також характеризуються гігантським магнітоопором. Схему такої системи показано на рис. 10.8, б. На відміну від шаруватих структур магнітоопір в цій системі є ізотропним. Якщо помістити в магнітне поле таку структуру, вектори намагніченості феромагнітних наночастинок орієнтуються по полю, що зменшує електричний опір. Уплив магнітного поля на опір збільшується унаслідок підвищення напруженості поля і зменшення розмірів магнітних частинок.

Типові результати вимірювань на плівці, що складається з наночастинок кобальту в мідній матриці за температури 100 К, показано на рис. 10.11, а. Гібридні системи, що складаються з наночастинок у металевій матриці, розміщеній між двома феромагнітними прошарками (див. рис. 10.8, в), демонструють аналогічні магніторезистивні властивості.

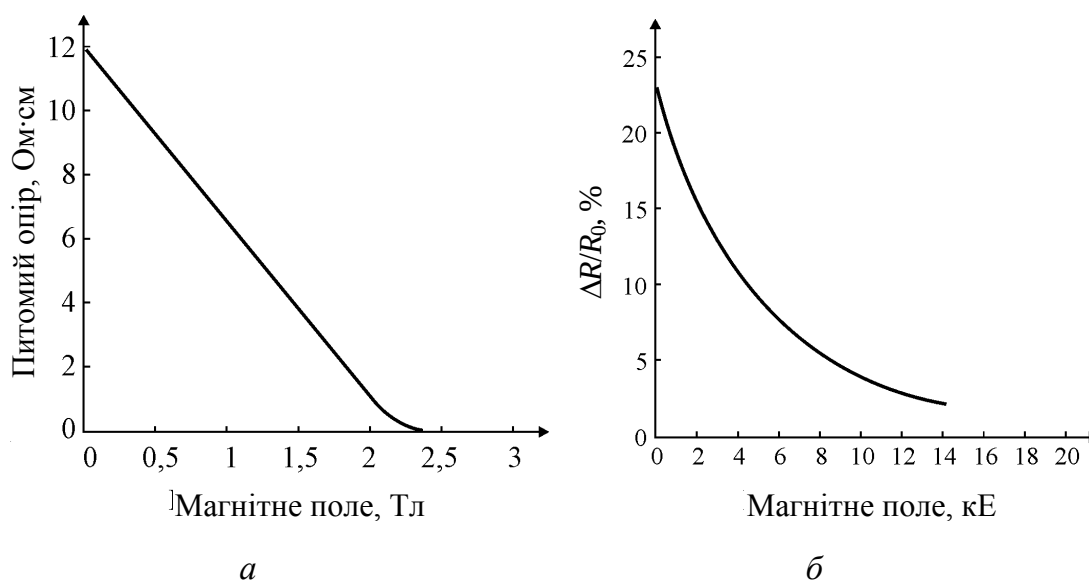


Рис. 10.10. Залежність зміни опору від прикладеного магнітного поля:

а – для тонкої плівки наночастинок кобальту в мідній матриці;

б – для складу La–Ca–Mn–O в околі точки Кюрі (250 К)

Ефект гігантського магнітоопору застосовують не тільки в головках твердих дисків. На основі цих структур виготовляють сенсори, перемикачі та невзаємні пристрої – вентилі-ізолятори. Низька вартість і мале енергоспоживання забезпечують високу конкурентоспроможність цих пристроїв. Магнітні запам'ято-

увальні пристрої на основі приладів з гігантським магнітоопором можуть конкурувати з традиційними напівпровідниковими запам'ятовувальними пристроями за щільністю інтеграції, швидкістю і вартістю.

Деякі матеріали мають більше значення магнітоопору, ніж показані на рис. 10.8 системи, і такий магнітоопір називають **колосальним**. Ці матеріали застосовують, наприклад, у записувальних магнітних головках або чутливих елементах магнітометрів. Ці матеріали мають структуру типу перовскіту (наприклад, LaMnO_3), у якому валентність марганцю, як і лантану, становить +3. Якщо La^{+3} частково замінити двовалентними іонами (наприклад, Ca, Ba, Sr, Pb або Cd), то для зберігання електронейтральності деякі іони марганцю змінюють стан із Mn^{+3} на Mn^{+4} . У результаті утворюється система зі змішаною валентністю $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$, яка містить велику кількість рухливих носіїв заряду. Виявлено, що така система демонструє надзвичайно великий магнітоопір. Наприклад, опір системи $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_x$ в постійному магнітному полі зі значенням 6 Тл змінюється більш, ніж у тисячу разів. Залежність питомого опору тонкої плівки цього матеріалу від прикладеного постійного магнітного поля показано на рис. 10.10.

Під час практичного застосування ефектів у нанорозмірних прошарках магнітного і немагнітного металів опір може змінюватися до 100%, що значно більше від звичайного магнітоопору в однакових умовах. Використовують як магнітом'який, так і магнітотвердий матеріал для зміни під дією зовнішнього магнітного поля напрямку намагніченості тільки одного з них. Принцип зчитування інформації з магнітного диска з використанням ефекту гігантського магнітоопору показано на рис. 10.11.

Цифрова інформація (у вигляді бітів) зберігається на магнітних дисках або стрічках у вигляді доменів. На рис. 10.11, а показано лінії вектора індукції магнітного поля B одиночного домену. Під час записування намагніченість кожного домену набуває одного із двох

напрямків, наприклад $\leftarrow \rightarrow$ (рис. 10.11, б) або $\rightarrow \leftarrow$ (рис. 10.11, в). Якщо перший напрямок ототожнити з нулем, то другий буде становити одиницю. Магнітне поле домену не виходить за межі внутрішнього простору домену, за винятком ділянок поблизу полюсів. Результируюча індукція $B_{\text{рез}}$ зчитується головкою. Для різних матеріалів простір міждоменної стінки становить від десяти до декількох десятків нанометрів.

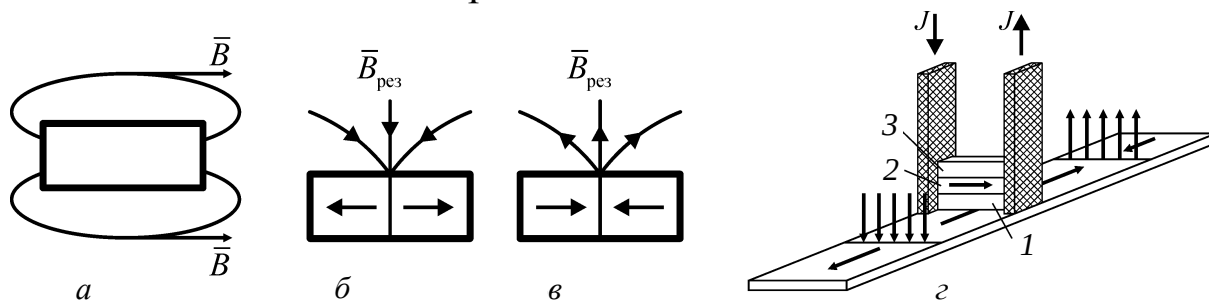


Рис. 10.11. Принцип зчитування: а – напрямок ліній вектора магнітної індукції одного домену; б, в – індукція на межі двох доменів; г – схематичне зображення головки, що зчитує інформацію з магнітного носія; 1 – шар NiFe; 2 – прошарок Си (2 нм); 3 – шар Со (2,5 нм)

Напрямки намагніченості доменів показано стрілками на стрічці (рис. 10.11). Намагніченість шару Со (магнітотвердого матеріалу) напрямлена стабільно перпендикулярно до площини стрічки, наприклад, угору. Намагніченість магнітом'якого шару NiFe реагує на напрямок $B_{\text{рез}}$ на кожному стику $\uparrow\uparrow$ або $\downarrow\downarrow$ відносно шару Со. Відповідно струм у головці J підвищується або зменшується.

До відкриття ефекту гігантського магнітоопору намагнічування малих ділянок носія (режим запису) і наступного визначення напрямку намагніченості (режим зчитування) використовували індукційні котушки. Головки нового типу набагато досконаліші від індукційних, тому ємність магнітних дисків збільшилася на два порядки.

Після зміни напрямлення магнітний елемент зберігає намагніченість до нового перемикання, тому його можна використовувати як елемент пам'яті. Такі елементи використовуються у маг-

нітній пам'яті MRAM. Розвиток спінтроники повинен істотно підвищити швидкодію комп'ютерів і щільність запису інформації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Кравченко А. Ф.* Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности / А. Ф. Кравченко, В. Н. Овсянко. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та. – 2000. – 448 с.
2. *Золотухин И. В.* Основные направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та. – 2000. – 360 с.
3. *Воронов С. А.* Физическое материаловедение / С. А. Воронов, Л. П. Переверзева, Ю. М. Поплавко. – К.: НТУУ «КПИ» – 2004. – 194 с.
4. *Драгунов В. П.* Основы нанoeлектроники / В. П. Драгунов, И. Г. Неизвестный, В. А. Гридчин. – М.: Физматкнига. – 2006. – 494 с.
5. *Заячук Д. М.* Нанорозмірні структури і надгратки / Д. М. Заячук. – Львів: Вид-во «Львівська політехніка». – 2006. – 220 с.
6. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: Физматлит 2007. – 415 с.
7. *Заячук Д. М.* Нанотехнології і наноструктури / Д. М. Заячук. – Львів: Вид-во «Львівська політехніка». – 2009. – 580 с.
8. *Лозовский В. Н.* Нанотехнология в электронике / В. Н. Лозовский, Г. С. Константинова, С. В. Лозовский. – М.: Изд-во «Лань», 2008. – 327 с.
9. *Поплавко Ю. М.* Фізичне матеріалознавство / Ю. М. Поплавко, Л. П. Переверзева, С. А. Воронов, Ю. И. Якименко. Ч. 2. Діелектрики. – К.: НТУУ «КПИ» – 2007. – 390 с.
10. *Waser Rainer.* Nanoelectronics and information technology / Wiley-VCH. – 2005. – 1001 с.
11. *Hari Singh Nalva.* Nanostructured materials and nanotechnology, Academic Press. – 2002. – 834 с.