

О.Л. Гайдамак

Нанотехнології у інженерії поверхні

Конспект лекцій

Лекція 1. Вступ. Історія розвитку, сучасний стан

Низка нанооб'єктів відома і застосовується досить давно. До них належать : колоїди, дрібнодисперсні порошки, тонкі плівки.

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

2) 1996 р. Р.Янг запропонував ідею пьезодвигунів, які зараз забезпечують прецизійне переміщення інструментів нанотехнологій з точністю $0,01 \text{ \AA}$. $\text{\AA}=10^{-10}\text{м}$.

3) В 1974 р. Норио Танигути вперше вжив термін «нанотехнологія»

4) В 1982-1985 рр. німецький професор Г. Гляйтер запропонував концепцію наноструктури твердого тіла.

5) В 1982 р. Г. Бининг і Г. Рорер створили перший скануючий тунельний мікроскоп (СТМ).

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

8) В 1987-1988 г. Було продемонстровано принцип дії першої нанотехнологічної установки, яка дозволяла маніпулювати окремими атомами. (У СРСР)

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

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

До теперішнього часу вже відпрацьовуються технологічні прийоми т.зв. запряження атомів на поверхнях і утворення різних комбінацій атомів в об'ємі – при кімнатній температурі.

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

ПОНЯТТЯ НАНООБ'ЄКТА, НАНОМАТЕРІАЛА, НАНОТЕХНОЛОГІЇ.

Нано – « 10^{-9} ». У такий спосіб у сферу діяльності нанотехнологій потрапляють об'єкти, які мають хоча б в одному вимірі розмір, вимірюваний у нм. Реально діапазон

розглянутих об'єктів набагато ширше – від розміру окремого атома, до конгломератів (органічних молекул, які містять понад 10^9 атомів, що мають розміри більш 1 мкм в 1, 2х або 3йох вимірах.

1) Визначення нанооб'єкта. Будь-який фізичний об'єкт із нангометровими розмірами в 1х,2х,3х координатах прострнства (скоро можливо й у часі).

2) Нанооб'єктом називають будь-який матеріальний об'єкт, у якого кількість приповерхніх атомів порівнянне або перевищує количесто атомів, що перебувають в об'ємі.

3) Нанооб'єкт – це об'єкт з розмірами в 1 або більш координатах, порівнянний з довжиною хвилі де Бройля для електрона. (В 1924 р. фізик де Бройль сказав, що корпускулярно-хвильовий дуалізм для фотонів властивий будь-якій частці в природі).

$\lambda_0 = \frac{h}{p}$, де h – постійна Планка, p – імпульс. Електрон – має найбільшу хвилю де Бройля.

5) Визначення нанооб'єкта. Нанооб'єктом називають об'єкт із розміром менш 100 нм хоча б в 1 з 3х просторових вимірів. 100нм – довжина хвилі де Бройля для електрона в п/п.

Наноматеріалами називають як самі нанооб'єкти (якщо вони слугують для виготовлення пристроїв і приладів різного технічного призначення, як і матеріали в яких нанооб'єкти використовуються для формування в цих матеріалах певних властивостей, або наноструктуровані матеріали. З поняттям «наноматеріали» тісно зв'язане поняття «нанотехнології».

Під терміном «технологія» розуміють три поняття:

1) технологічний процес

2) комплект технологічної документації

3) Наукову дисципліну, що вивчає закономірність супроводу процесу обробки виробу.

Нанотехнологія – це наукова дисципліна що вивчає закономірності в одержанні обробки й застосування наноматеріалів.

Фізичні причини специфіки наночастинок і наноматеріалов.

1) У нанооб'єктах кількість приповерхневих або зернограничних атомів стає порівнянним з кількістю атомів. Що перебувають в об'ємі.

2) Атоми, що розташовуються на поверхні, мають малу кількість завершених зв'язків. На відміну від атомів, що перебувають в об'ємі твердого тіла. Це приводить до збільшення хімічної, каталітичної активності нанооб'єктів і моноструктурованих матеріалів.

3) Для нанооб'єктів сили лінійного й поверхневого натягу проявляються набагато сильніше, тому що при віддаленні від поверхні в об'ємі твердого тіла ці сили значно

слабшають. Величина цих сил приводить до очищення об'єму нанооб'єкта від дефектів кристалічної структури. Нанооб'єкт має більш досконалу кристалічну структуру.

4) У нанооб'єктах велике значення набувають розмірні ефекти, обумовлені розсіюванням, рекомбінацією й відбиттям на границях об'єктів (мова йде про рух мікрочастинок).

У будь-якому явищі переносу (ел.струм, теплопровідність, пластична, деформація і т.д.)

5) Розмір наночастиц є співставним або менше розміру зародка нової фази, домена, дислокаційної петлі. Це призводить до радикального зменшення магнітних властивостей, (наночастица Fe не має магнітні властивості), діелектричних властивостей, міцностних властивостей нанооб'єктів і наноматеріалів у порівнянні з макрооб'єктами.

6) Для малого числа атомів речовини характерна реконструкція поверхні, самоорганізація й самоскладання. т.е. при об'єднанні атома в кластер відбувається утворення геометричних структур, які надалі можуть бути використані для розв'язку технічних завдань



Малюнок 1- Сила взаємодії між атомами.

7) У нанооб'єктах проявляється квантові закономірності поведінки різних елементарних часток (електронів). З позиції квантової механіки електрон може бути представлений хвилею, що описує відповідні хвильові функції. Поширення цієї хвилі у твердому тілі контролюється ефектами, пов'язаними з т.зв. квантовим обмеженням (інтерференція хвилі, можливість тунелювання через потенційні бар'єри).

Сучасні мікропроцесори (флеш пам'ять) || відстань між контактами від 0.03мкм до 30мкм.

Лекція 2. Класифікація нанооб'єктів.

Розмірність нанооб'єкта – основа класифікації нанооб'єктів.

Відповідно до розмірності розрізняють:

1) 0-d нанооб'єкти – ті, у яких усі 3 просторових розміру лежать у нанометровому діапазоні (грубо: усі 3 розміри $< 100\text{нм}$)

Такий об'єкт у макроскопічному змісті є нульмерним і тому, з погляду електронних властивостей, такі об'єкти називаються квантовими крапками. У них хвиля де Бройля більше, ніж будь-який просторовий розмір. Квантові крапки використовують у лазеробудуванні, оптоелектроніці, фотоніці, сенсоріці й ін.

2) 1-d нанооб'єкти – ті об'єкти, які мають нанометрові розміри у двох вимірах, а в третьому – макроскопічний розмір. До них відносять: нанопроволоки, нановолокна, одностінні й многостенні нанотрубки, органічні макромолекули, у т.ч. подвійні спіралі ДНК.

3) 2-d нанооб'єкти – ті, які мають нанометрові розмір тільки в одному вимірі, а у дві інші цей розмір буде макроскопічним. До таких об'єктів відносять: тонкі приповерхні шари однорідного матеріалу: плівки, покриття, мембрани, багатошарові гетероструктури. Їх квазидвумерність дає можливість змінити властивості електронного газу, характеристики електронних переходів (p-n переходів) і т.д. Саме 2-d нанооб'єкти дозволяють придумати основу для розробки принципово нової елементної бази радіоелектроніки. Це буде вже наноелектроніка, нанооптика і т.д.

У цей час 2-d нанооб'єкти найчастіше служать у якості всілякого роду покриттів антифрекційних, антикорозійних і т.д. Велике значення вони мають і для створення різного роду мембран у молекулярних фільтрах, сорбентах і т.д.

Класифікація наноматеріалів.

Враховуючи той факт, що відомі на теперішній момент наноматеріали прийшли в сучасні нанотехнології з різних галузей науки й техніки, прийнятної єдиної класифікації, на якій-небудь основі, просто не існує.

Наноматеріали:

- Об'ємні наноструктуровані матеріали.
- Нанокластери, наночастинки, нанопорошки.
- Багатошарові наноплівки, багатошарові наноструктури, багатошарові нанопокриття.
- Функціональні (розумні) наноматеріали
- Нанопористі
- Фуллерени і їх похідні нанотрубки
- Біологічні й біосумісні матеріали
- Наноструктуровані рідини: колоїди, гелі, суспензії, полімерні композити
- Нанокомпозити.

Наночастинки, нанопорошки

Перші наночастинки були створені людиною ненавмисно, випадково, у різних технологічних процесах. У наш час їх стали конструювати й робити спеціально, що й заклало основу нанотехнологіям. Розвиток нанотехнологій привів до принципового перегляду деяких фундаментальних принципів:

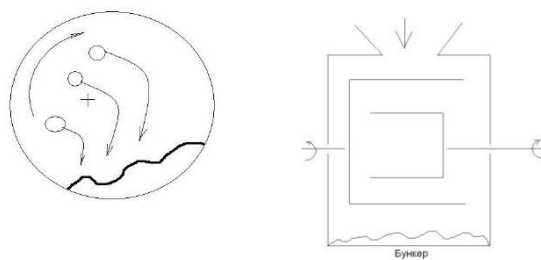
Шлях «зверху-униз» – загальна парадигма нанотехнологій (від заготовки відрізається зайве)

Нанотехнології пропонують шлях «знизу-нагору» – від малого до великого (від атома до об'єкта). Це парадигма нанотехнологій.

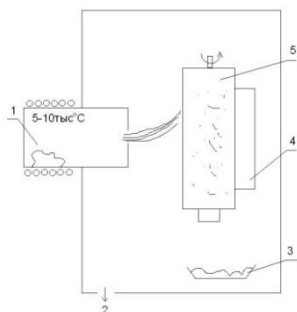
В основному, у цей час, у нанотехнологіях домінують технологічні прийоми, що прийшли до нас із макротехнологій. Для створення наночастинки, які відносяться до класу 0-d об'єктів. Сучасні нанотехнології застосовують спосіб диспергування, тобто здрібнювання. Для того щоб подрібнити (диспергувати) будь-який макроскопічний об'єкт до нанорозмірів звичайне диспергування не підходить. Чим дрібніше розмір часток, тем вище активність їх поверхні, у результаті окремі частки поєднуються в об'ємні конгломерати. Тому для ультратонкого диспергування потрібне застосування певного типу середовища у вигляді поверхнево-активних речовин, які знижують сили поверхневого натягу, а також стабілізаторів. Милоподібні композиції, які перешкоджають повторному злиттю. За певних умов. Коли на границі твердого тіла поверхнева енергія сильно знижена процес диспергації може відбуватися мимовільно, за рахунок. Наприклад, теплового руху часток. Цими методами можна одержати порошки з розмірами часток десятки нм. Оксидами цих металів з розмірами часток в 1 нм. А також робити диспергацію полімерів, компонентів керамік і т.д.

Способи здрібнювання: кульовий млин, вибромлин, аттриктори, струминні млини.

1)



2) Крім диспергації широко використовується процес, який є комбінованим від двохограничених парадігм. Цей процес полягає у випаровуванні твердої речовини з наступною конденсацією в різних умовах. Наприклад, конденсація пари речовини, нагрітого до $5000-10000^{\circ}\text{C}$ у середовищі охолодженого інертного газу зі швидким видаленням порошку, що утворився, із зони конденсації. У такий спосіб можна одержати порошки з розмірами часток 3-5 нм.



1 – Джерело паркого речовини

2- Відкачка

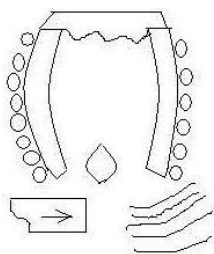
3 – Порошок

4 – Шкребок

5 – Барабан **конденсації**

3) Третій спосіб також має відношення до традиційного диспергування й називається розпилення розплавленої речовини в потоці охолодженого газу або рідини.

У якості газового середовища струменя, що збиває крапельку можуть служити N_2, Ar_2 , а в якості рідини – спирти, вода, ацетон. Таким способом можна одержати частки з розмірами близько 100 нм.



Усі описані процеси дуже продуктивні але як правило не забезпечують ультрадисперсності порошку, стабільності розмірів часток і не забезпечують чистоти процесу. Це не єдині відомі способи формування наночастиц. ДО 0-d Нанооб`єктам, крім ультрадисперсних порошоків, відносять також фуллерени, вуглецеві 0-d нанооб`єкти.

Глава 1-d нанооб`єкти.

Кожний з названих нанооб`єктів знаходить своє застосування в різних галузях техніки. Наприклад, нанодроти пропонують використовувати як провідники в субмікронні й наноелектронних вузлах. Нановолокна застосовуються як елемент наноструктуруваних нанокомпозиційних покриттів. Органічні макромолекули також знаходять застосування в створенні наноструктурованих матеріалів.

У медицині, у хімічній промисловості.

Для електроніки дуже істотне значення набули такі 1-d нанооб`єкти, як нанотрубки. По великому рахунку всі нанотрубки поділяються на 2 великих класи:

1) Вуглецеві нанотрубки (УНТ).

2) Невуглецеві нанотрубки.

Крім цього всі нанотрубки різняться по кількості шарів: одношарові, двохшарові, багатшарові.

Лекція 3 Вуглецеві та неуглецеві наноматеріали, напрямки розвитку нанотехнологій

Усі неуглецеві нанотрубки ділять на дві системи:

- 1) Перехідні наноструктури, до складу яких входить вуглець
- 2) Дихалькогенідні нанотрубки. У цей час із дихалькогенідних трубок відомі MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , MoTe_2 і т.д. Такі нанотрубки являють собою надтонкі, в ідеалі – моноатомні шари, матеріали, згорнуті в рулон.



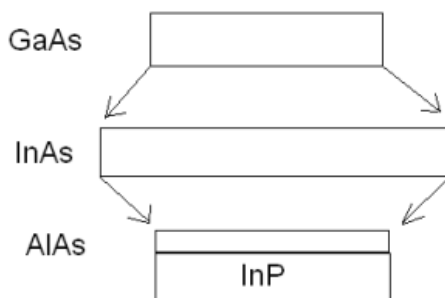
Деякі шаруваті матеріали, у силу асиметричності хімічних зв'язків, досить вільно звиваються в такі рулони самостійно, причому єдина проблема при формуванні таких структур – це одержати вільний, ні із чим не зв'язаний шар речовини атомарної величини. Інші матеріали не схильні до мимовільного згортання й тому в цей час розробляються технологічні прийоми, що дозволяють формувати нанотрубки примусово. Існує 3 варіанта таких процесів:

- 1) Гетероепітаксiale нарощування тонких шарів матеріалу, з якого ми прагнемо сформувати нанотрубку, на підставі вже наявної нанотрубки.

Головний недолік цього способу полягає в тому, що важко підібрати пари матеріалів для гетероепітаксiale нарощування

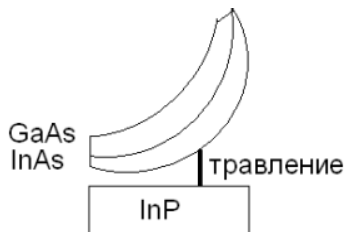
- 2) Одностінні нанотрубки, отримані шляхом послідовного зменшення електронним променем вихідного нанопровода. Приклад: Золоті й платинові нанотрубки. D Pt нанотрубки – 0,48 нм.

- 3) Заснований на вирощуванні тонкої, напруженої гетероепітаксiale структури, товщиною в кілька моношарів, на плоскій підложці, з наступним звільненням цієї гетероструктури від зв'язку з підложкою і згортанням у трубку, Процес згортання йде за рахунок дії міжатомних сил у напруженій гетероплівці.



На In методом гетероепітаксії вирощується, що добре узгодиться з ним AlAs, потім на цю структуру, методом ГЕ, нарощується шар Asin. Він має параметри

кристалічних ґрат більші, ніж в AlAs і тому, коли цей шар нарощується він як би стискується. Потім на цей шар знову ж методом ГЕ нарощується шар GaAs. Але, на відміну від AsIn, цей шар має менший параметр кристалічних ґрат (менший розмір елементарного гнізда) і його, навпаки, розтягує. У результаті, коли ми починаємо витравлювати шар AsAl, те структура, що звільнився, InAs с AsGa починає ззиватися в трубку за рахунок сил, які InAs – розширюють, а шар GaAs – стягають.



Переваги методу:

- 1) Діаметр трубок широко варіюється й може бути легко заданий набором відповідних матеріалів для гетероструктури.
- 2) Спосіб дозволяє використовувати практично будь-які матеріали (п/п, Me, діелектрики) і всі їх звертати в нанотрубки.
- 3) Гарна якість і відносно більша довжина трубок з однорідними по товщині стінками.
- 4) Метод добре стикується з технологією інтегральних мікросхем ИМС.
- 5) Фізичні властивості таких нанотрубок визначаються матеріалами вихідної гетероструктури.

2-D НАНООБ'ЄКТИ (ТОНКІ ПЛІВКИ)

Використовуються в техніці. Як покриття. Створення тонкоплівкових покриттів дозволяє суттєво змінити властивості вихідного матеріалу, не зачіпаючи об'єм і не збільшуючи геометричні розміри. Товщина не більш 1 мкм. Найпоширеніші цілі нанесення покриття:

- 1) Підвищення зносостійкості, термо- і корозійної стійкості матеріалів різних деталей.
- 2) Створення планарних, одношарових. Багатошарових і гетероструктур для елементів микро, наноелектроніки, оптоелектроніки, сенсоріки і т.д.
- 3) Зміна оптичних характеристик поверхні (окуляри-хамелеони)
- 4) для створення магнітних середовищ в елементах запису й зберігання інформації.
- 5) Створення оптичних засобу записи й зберігання інформації. CD, DVD диски.
- 6) Створення поглиначів, сепараторів газових сумішей, каталізаторів, хімічно модифікованих мембран і т.д. Існують два, що принципово різняться підходу до поліпшення службових характеристик поверхні(тобто до створення плівок на них):

1) Модифікація приповерхневих шарів різного роду обробкою (хімічна, термічна, механічна, радіаційна або їх комбінації).

2) нанесення додаткових шарів чужорідних атомів.

Усі способи нанесення покриттів можна об'єднати у дві групи:

1) Фізичне осадження з парової фази. PVD

2) Химическое осадження з парової фази. CVD

В обох випадках процес здійснюють у вакуумній камері, у якій іноді створюється невеликий тиск технологічного газу (відносно хімічно нейтральні гази – Ar, N₂, етилен)

В (PVD) фізичних методах осадження з парової фази використовують, в основному, два способи доставки нового матеріалу до підложки.

1) Розпилення за рахунок термічного нагрівання (нагрівання може здійснюватися всілякими способами: резистивним, електронно-променевим, індукційним, лазерним і т.д.

2) Розпилення за рахунок кінетичної енергії E_k прискорених іонів нейтральних газів, наприклад, іони Ar. Позитивний іон Ar бомбардує катод, на катоді мішень матеріалу, що розпорошується, і таким чином відбувається фізичне розпилення даного матеріалу.

Різниця – тільки в способах розпилення матеріалу

Фізичними методами осадження з парової фази наносяться всілякі покриття, тому що ці методи мають широкий діапазон гідностей:

1) Велика різноманітність матеріалів. Які можуть бути нанесені в такий спосіб (Me. Сплави, полімери, деякі хімічні сполуки)

2) Можливість одержання якісних покриттів у дуже широкому діапазоні температур підложки.

3) Висока чистота цього процесу, що забезпечує гарна якість зчеплення.

4) Відсутність істотної зміни розмірів деталей.

У методах хімічного осадження з парової фази тверді продукти (плівка) на підложці ростуть у результаті хімічної реакції за участю атомів робочої атмосфери камери. У якості джерел енергії для протікання такої реакції використовують плазму якого-небудь електричного розряду, іноді лазерне випромінювання. Даний вид технологічних процесів більш різноманітний, чому попередній. Він використовується не тільки для створення покриттів, але для виготовлення нанопорошків, які потім віддаляються з поверхні підложки.

Таким способом можна одержати хімічні сполуки з вуглецем – карбіди, з N – нітриди, оксиди і т.д.

Перевагами хімічного осадження з парової фази є:

- 1) гнучкість і велика різноманітність, яка дозволяє осаджувати покриття на підложках різної природи й форми (на волокнах, порошках і т.д.)
- 2) Відносна простота необхідного технологічного встаткування. Легка автоматизуємість.
- 3) Великий вибір хімічних реакцій і речовин, придатних до використання.
- 4) Регулюємість і контролюємість структури покриття, його товщини й розміру зерен.
- 5) зерна – елементи полікристалічної структури, ті кристали, що становлять полікристали.

Більшу роль у виробництві тонкоплівкових структур відіграють епітаксіальні процеси. Епітаксія – це технологічний процес орієнтованого нарощування шару матеріалу на поверхню того ж самого або іншого матеріалу, тобто підложки, що виконує функцію створення, орієнтує вплив. Якщо матеріали підложки й плівки збігаються, то процес зветься автоепітаксія, якщо матеріали підложки й плівки – різні, то це гетероепітаксія. Усі епітаксіальні процеси діляться на два класи:

- 1) Процеси із середовищем носієм (рідкокофазні й газофазні епітаксії).
- 2) Без середовища носія (вакуумні епітаксії). Молекулярно-пучкова або молекулярно-променева епітаксія.

Рідкофазна епітаксія. Переваги недоліки.

Епітаксія з рідкої фази в основному застосовується для одержання багат шарових напівпровідникових з'єднань, таких як GaAs, CdS; також є основним способом одержання монокристалічного кремнію. Процес проводять в атмосфері азоту й водню (для відновлення оксидних плівок на поверхні підложок і розплаву) або у вакуумі (попередньо відновивши оксидні плівки). Розплав наноситься на поверхню підложки, частково розчиняючи її й видаляючи забруднення й дефекти.

Газофазная епітаксія. Переваги недоліки.

Газофазная епітаксія — одержання епітаксіальних шарів напівпровідників з парогазової фази. Найбільше часто застосовується в технології кремнійових, германійових і арсенід-арсенід-галлієвих напівпровідникових приладів ІС. Процес проводиться при атмосферному або зниженому тиску у спеціальних реакторах вертикального або горизонтального типу. Реакція іде на поверхні підложок (напівпровідникових пластин), нагрітих до 750 - 1200 С

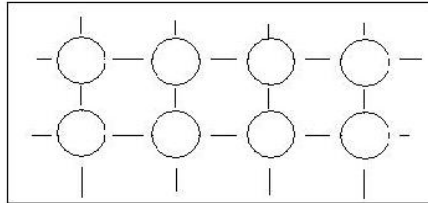
Молекулярно-променева (пучкова) епітаксія. Переваги недоліки.

Молекулярно-пучкова епітаксія (МПЕ) або молекулярно-променева епітаксія (МЛЕ) — епітаксіальне зростання в умовах надвисокого вакуума. Дозволяє вирощувати

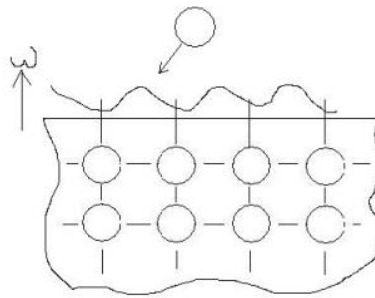
гетероструктури заданої товщини з моноатомно гладкими гетерограницями із заданим профілем легування. Для процесу епітаксії необхідні спеціальні добре очищені підложки с атомарно- гладкою поверхнею.

Орієнтоване нарощування. Неозброєним оком видне кристалічне тіло – плоска, тверда поверхня.

У мікроскоп: атомні й хімічні зв'язки



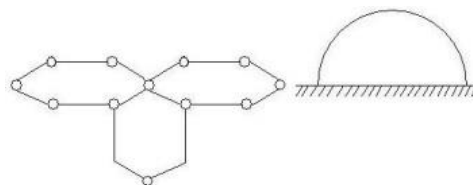
Будь-який атом, що перебуває безпосередньо на поверхні має обірваний, незавершений хімічний зв'язок. І цей зв'язок являє собою мінімум E_p .



дія, що орієнтує, атомів подложки на розташування вільного атома, коли він осаджується на поверхню.

Вуглецеві наноматеріали

Американський архітектор Фуллер увів новий елемент конструкції в архітектуру.



В 1985 р. Були виявлені частки вуглецю, з'єднані в аналогічну конструкцію. Ці речовини були названі фуллеренами. Фуллерен C-60 (60 атомів З), фуллерен C-70 (70 атомів З), можливий фуллерен C-1000000.

Атоми вуглецю можуть утворювати високосиметричну молекулу З-60, що полягає з 60 атомів, що й розташовуються в сфері діаметром 1нм. При цьому, відповідно до теореми Леонарда Ейлера, атоми вуглецю утворюють 12 правильних п'ятикутників і 20 правильних шестикутників.

Молекули З-60, у свою чергу, можуть утворювати кристал, який називається фуллерит, що володіє границентрированной кубічними ґратами (ГЦК) і досить слабкими

міжмолекулярними зв'язками. Враховуючи, що фуллерени набагато крупніше атомів, то грати виходить неплотноупакованою, тобто має порожнини в обсязі октаедрические, а тетраедрические в порожнині, у яких можуть перебувати сторонні атоми. Якщо заповнити октаедрические порожнини іонами лужних Me (K,Rb,Cs), то при температурах нижче кімнатної, фуллерен перетворюється в принципово новий полімерний матеріал, що дуже зручно для формування із заготовки полімеру в навколоземному просторі (наприклад, міхурів). Якщо заповнити тетраедрические порожнини **вже** іншими іонами, то утворюється новий надпровідний матеріал із критичною $t=40\div 20$ К. Завдяки здатності до адсорбції різних речовин, фуллерити є основою для створення нових унікальних матеріалів. Приклад, $C_{60}C_2H_4$ має потужні феромагнітні властивості. У цей час відоме й використовується бо́льш 10000 видів. З вуглецю можна одержувати молекули з гігантським числом атомів. Наприклад, $C_{1000000}$. Це, найчастіше, УНТ одностінні або многостенні (витягнуті нанотрубки). При цьому, діаметр такої нанотрубки ≈ 1 нм, а довжина – одиниці, десятки мм – максимальна довжина. Кінці такої трубочки закрито за допомогою 6 правильних п'ятикутників. У цей час це самий міцний матеріал. Графен – правильний шестикутник, має плоску структуру, але може бути й хвилястий у тому випадку, якщо аркуш графена створений не із чергування правильних шестикутників, а з комбінації 5-7 косинців.

Синтез вуглецевих наноматеріалів

Перші фуллерени були виділені з конденсованих пар графіту, одержуваних при лазерному випарі твердих графітових зразків. В 1990 р. Ряд учених (Кретчер, Хофман) розробили метод одержання фуллеренов у розмірі декількох грам. Метод полягав у спалюванні графітових стрижнів – електродів в електричній дузі в атмосфері He при низьких тисках. Добір оптимальних параметрів процесу дозволив оптимізувати вихід придатних фуллеренов, який від первісної маси стрижня - 3-5% від маси анода, що, почасти, пояснює високу вартість фуллерена. Цим зацікавилися японці. Фірмі Mitsubishi удалося налагодити промислове виробництво придатних фуллеренов методом спалювання вуглеводнів. Але такі фуллерени – не чисті, вони містять у своєму складі O_2 . Тому єдиний чистий спосіб одержання – спалювання в атмосфері He.

Порівняно швидко збільшення загальної кількості установок для одержання фуллеренов і їх очищення привело до істотного зниження цін на них (спочатку 1 грам – 10000\$, а зараз - 10 \div 15\$). Високу вартість фуллерена (як і інших вуглецевих н/м) пояснює не тільки низький % виходу, але й складна система очищення. Стандартна схема очищення: при спалюванні утворюється щось начебто сажі. Її змішують із розчинником (толуолом), потім цю суміш фільтрують, після відганяють на центрифугі, так, щоб з, що залишилися дрібних включень виділити найбільш великі. Потім випарюють. темний осад, Що залишився, – мелкодисперсна суміш різних фуллеренов. Цю суміш слід розділити по індивідуальних складових. Це роблять за допомогою рідкої хроматографії, високорозрешаючої електронної мікроскопії й за допомогою сканируючої зондової мікроскопії.

Спочатку УНТ також одержували методом електродугового або лазерного випару графіту з наступною конденсацією в середовищі інертного газу. Цей метод виявився далеко не кращим. Тому на даний момент найбільш практичний метод – хімічне осадження з пари. Для цього беруть углеродосодержащее з'єднання, наприклад, ацетилен, його розкладають на поверхні дуже сильно нагрітого Me каталізатора. І на поверхні цього каталізатора починають рости УНТ щільним пучком. Дана реакція називається каталітичним пиролизом газоподібних вуглеводнів. Найчастіше реалізується в обертових трубчастих печах. У якості каталізаторів при цьому виступають Fe, Co, Ni, частками яких насичують шматочки цеоліту. Цеоліт – природний мінерал. На відміну від електродугового, лазерного й інших видів високотемпературного синтезу, каталітичний пиролиз дозволяє виготовлення вуглецевих наноструктур у промислових, а не лабораторних масштабах, і хоча вони менш чисті й менш однорідні по составу, вони можуть бути використані. **Графен** – частка графіту. Лусочки графена поміщають на підложку окисненого Si, що й дозволяє досліджувати графен, як самостійний матеріал, тобто для електрофізичних вимірів. Приклад, хімічний спосіб одержання графена: кристалічний графіт піддають впливу HCl і H₂SO₄, що приводить до окиснення на краях, у цих листиках графена. Карбоксильную групу графена перетворюють у хлориди, шляхом обробки тионилхлоридом. Потім, під дією октадециламіна, у розчинах тетрагідрофуранов, тетрахлорметана й дихлоретана відбувається перетворення в графенові шари товщиною 0,54 нм.

Спосіб одержання графена на підложках карбідом кремнію, при цьому графен утворюється шляхом термічного розкладання карбідом кремнію на поверхні підложки. Дослідження показали, що шар графіту, який виділяється в цьому випадку, має товщину більшу, ніж один атомарний шар, але тому що на границі роздільна між карбідом кремнію SiC утворюється некомпенсований заряд, через різницю робіт виходу електронів, те в провідності бере участь тільки один атомарний шар графіту, тобто цей шар, по суті, є графеном.

Використання вуглецевих наноматеріалів

- 1) Для модифікації оптичних середовищ використовуються фуллерени.
- 2) Для виготовлення принципово нових композиційних матеріалів, причому, як з домішками нанотрубок, так і з фуллеренами.
- 3) Для надтвердих покриттів. Поверхні інструментів, що труться деталей ит.буд. Досягають властивості алмаза по твердості.
- 4) Для мастильних составів і присадок.
- 5) Для контейнерів, т.зв. водневого палива, які надалі будуть використовуватися як хімічні джерела енергії
- 6) Для виготовлення наносенсорів хімічні види, що реєструють фізичні й, впливу. Чутливість – 1 молекула чужорідної речовини.

7) Зондів, для скануючої мікроскопії.

8) Для виготовлення атомних маніпуляторів

9) Для виготовлення наномеханических накопичувачів інформації.

10) Для виготовлення нанопроводників, нанорезисторів, нанотранзисторів, нанооптических елементів.

11) Для виготовлення захисних екранів від е/м випромінювання й високих температур. Технологія «стелс».

12) Можна виготовляти наноконтейнери для ліків.

13) Для виготовлення великогабаритних плоскопаралельних дисплеїв високої чіткості і яскравості.

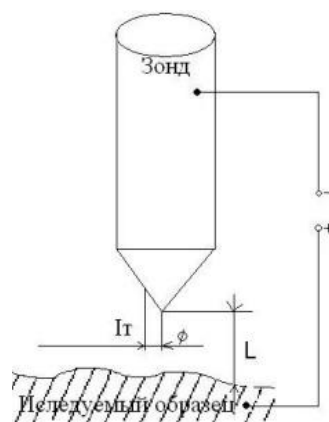
Лекція 4 Принцип роботи скануючого тунельного мікроскопа (СТМ)

Якщо зблизити два окремі атоми на достатню відстань, то між цими атомами можливий обмін електронами без додаткового придбання цими електронами енергії. Отже, якщо побрати два тіла, зблизити на достатню відстань, то між цими тілами потече тунельний електричний струм, тому що процес переходу електронів через потенційний бар'єр без придбання енергії називається тунелюванням. Для реалізації цього необхідне виконання двох умов:

1) В одного з тіл повинні бути вільні електрони, а в іншого незаповнені електронні рівні, на які ці електрони могли б перейти.

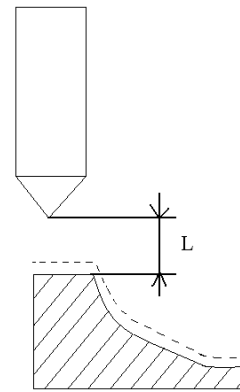
2) Між тілами потрібно прикласти різниця потенціалів, причому її величина менше, чим при пробі повітряного зазору.

У СТМ одне з таких тіл – це зонд.



При зближенні зонда й поверхні об'єкта на відстань, приблизно, 0.5 нм (коли хвильові функції найближчих друг до друга атомів починають перекриватися) і при додатку різниці потенціалів $\approx 0,1 \div 1$ В між зондом і об'єктом починає текти т.зв. тунельний струм.

Діаметр пучка цього тунельного струму $\approx 0,4$ нм, що забезпечує високу розв'язну здатність мікроскопа по площині об'єкта. Тунельний струм складе 3 на. Важливо відзначити, що при зміні відстані L на $0,1$ нм, тунельний струм міняється в 10 раз. Саме це забезпечує високу розв'язну здатність мікроскопа на висоті об'єкта. Фактично, у процесі проведення виміру, зонд, переміщаючись над поверхнею об'єкта зберігає постійну висоту.



Фіксація положення зонда, його координат у системі XYZ дозволяє відстежити профіль поверхні й перетворити потім у відповідну картину на екрані монітора.

Т.к. відстань між зондом і досліджуваною поверхнею в процесі виміру становить не більш $0,3 \div 1$ нм, те можна затверджувати, що процес виміру, фактично, змінюється у вакуумі. У повітрі – 20 нм. Фактично, навколишнє середовище впливає за рахунок адсорбованих на поверхні молекул.

Технічні можливості скануючого тунельного мікроскопа (СТМ)

Основними технічними характеристиками є:

- 1) Дозвіл по нормалі до досліджуваної поверхні об'єкта
- 2) Дозвіл у площині XY, тобто в площині поверхні об'єкта

Високий дозвіл СТМ по нормалі до поверхні об'єкта порядку $0,01$ нм. Визначається крутою експонентною залежністю тунельного струму від відстані між об'єктом і зондом. У площині XY високий дозвіл забезпечується діаметром пучка електронів тунельного струму, який, у свою чергу, залежить від ступеня заточення голки зонда. При багаторазовому проходженні зонда із шагом $\approx 0,02$ нм дозвіл у площині XY може досягати $0,03$ нм. Реальний дозвіл СТМ залежить від безлічі факторів, головними з яких є: зовнішні вібрації, акустичні шуми, якість зондів. Крім дозволу мікроскопа, найважливішою характеристикою є т.зв. корисне збільшення $N \frac{d\Gamma}{dM}$

где $d\Gamma = 200$ мкм (дозвіл ока), dM - максимальний дозвіл мікроскопа. $dM = 0,03$ нм (для СТМ). Т.о. $N \approx 7 \cdot 10^6$ раз. Для порівняння: у кращих оптичних мікроскопів $N \approx 10^3$ раз

Другие важливі характеристики СТМ:

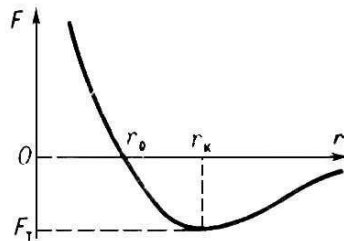
- Максимальний розмір поля сканування 1×1 мкм. ≈ 1 мкм²

- Максимальне переміщення зонда по OZ (у процесі виміру) майже не перевищує 1 мкм.

У принципі сучасні мікроскопи можуть забезпечувати поле сканування до декількох сотень нм^2 , але при цьому погіршується точність. Крім виміру профілю поверхні й створення її візуальної моделі, СТМ дозволяє судити про тип електропровідності матеріалу (для п/п), установити параметри валентної зони ВЗ, зони провідності ЗП, енергетичні характеристики домішок (тобто визначити положення примесних рівнів). Визначити хімічний тип зв'язку між атомами поверхні об'єкта; визначити хімічний склад поверхні об'єкта або поверхневого шару – т.зв. СТМ спектроскопія.

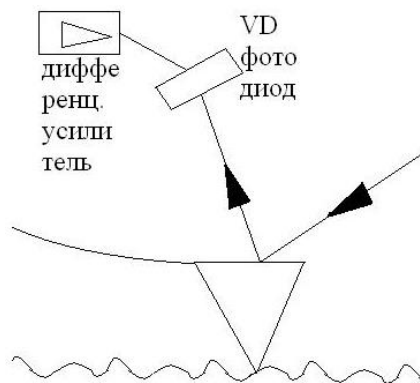
Лекція 5 Атомно-силовий микроскоп (скануючий силовий мікроскоп) (АСМ).

Відмінність від СТМ полягає в тому, що зонди (кантилевери) взаємодіють із досліджуваною поверхнею не електричним шляхом, а силовим.



Залежність сили двох атомів від відстані. Сила відштовхування зростає в ∞ . Сполучити два атоми в одній крапці простору принципово неможливо.

Голка кантилевера стосується поверхні об'єкта й відштовхується цією поверхнею, коли наближається на відстань межатомарного взаємодії. Коливання зонда кантилевера перетворюються в електричні сигнали різними способами (самий найпростіший – оптичний спосіб). Оптичний спосіб:



Цей сигнал має в собі інформацію про висоту. На яку опустився кантилевер на конкретному кроці виміру. Інформація про переміщення в площині ХУ фіксується від механізмів переміщення цієї досліджуваної площини.

Крім оптичних методів перетворення можуть бути використані ємнісні або тунельні сенсори, тому що між досліджуваним об'єктом і зондом (у режимі АСМ мікроскопії), те АСМ може досліджувати не тільки провідні об'єкти, але й діелектричні. Вимоги до об'єкта – він повинен бути гладкий (щоб не було більших перепадів висот) і твердий (газоподібний і рідкий об'єкти нема рації досліджувати).

Розв'язна здатність АСМ прямо залежить від якості заточення зонда.

Основні технічні складності даного виду мікроскопії:

- 1) Складність виготовлення зонда, загостреного до розмірів одного атома.
- 2) Забезпечення механічної. У тому числі. Теплової й вібраційної стабільності на рівні краще 0.1 Å.
- 3) Створення детектора. Здатного реєструвати настільки малі переміщення.
- 4) Створення системи розгорнення із кроком у частки Å.
- 5) Забезпечення плавного зближення голки зонда з поверхнею.

У порівнянні з растровим електронним мікроскопом РЕМ, АСМ має рядом переваг:

- 1) АСМ дозволяє одержати істинно тривимірний рельєф поверхні, у РЕМ 2D зображення
- 2) Непровідна поверхня, розглянута за допомогою АСМ не вимагає нанесення металевого шару.
- 3) Для нормальної роботи РЕМ потрібно вакуум, для АСМ вакуум не потрібно.
- 4) АСМ потенційно може дати більш високий дозвіл, чому РЕМ

Недоліками АСМ можна вважати:

- 1) Невеликий розмір поля сканування (у порівнянні з РЕМ).
- 2) Тверді вимоги до розміру вертикальних перепадів висот сканируемой поверхні. У РЕМ напилок побачимо, в АСМ – немає.
- 3) Тверді вимоги до геометрії зонда. Який дуже легко ушкодити.
- 4) Практична непереборність викривлень. Які вносить тепловий рух атомів досліджуваної поверхні. Цей недолік можна було б викоринити в тому випадку, якби швидкість сканування перевищувала швидкість теплового руху молекул, тобто в кожний момент часу картина вже інша.

Усі ці проблеми так чи інакше компенсуються за рахунок програмної обробки результатів виміру, однак, слід пам'ятати, що те, що ми бачимо на екрані комп'ютера – не реальна поверхня, а модель, і ступінь вірогідності моделі – під сумнівом.

У цей час сканируючі зондові мікроскопи СТМ і АСМ знайшли широке застосування у всіх галузях науки (у фізику, хімії, біології, у матеріалознавстві).

Нанотехнологічні зондові машини.

Спочатку, коли була встановлена принципова можливість переміщення окремих атомів зондом СТМ, у вчених виникла деяка ейфорія – вони вже мріяли про складання всяких

об'єктів не тільки наноміра, але й макросвіту. Проте на основі досягнень СТМ мікроскопії були створені пристрої, які називаються нанотехнологічні зондові машини. Якщо між об'єктом і зондом прикласти більшу різницю потенціалів, чому при вимірі параметрів поверхні об'єкта, то за рахунок енергії можна збуджувати будь-який атом поверхні (відірвати від поверхні). Цей збуджений атом. Як правило, прилипає до зонда, і, відповідно, може бути цим зондом перенесений на нове місце, а при зниженні енергії, що подається на зонд (при зниженні різниці потенціалів), знову опущений на поверхню. Але в ті часи не була вирішена проблема закріплення (примусового) чужорідних атомів на поверхні об'єкта в умовах, відмінних від абсолютного нуля або близьких до абсолютного нуля.

Завдяки проведеним дослідженням нам тепер відомі енергії порушення атомів різних матеріалів і вирішене питання подачі атомарного газу в зону роботи зонда СТМ. По суті саме наявність пристрою подачі атомарного газу в робочу зону відрізняє зондову нанотехнологічну машину від СТМ.

У цей час уже розроблені принципи керування многозондовими машинами, що дозволяє збільшувати їхню продуктивність, а отже підвищити ймовірність більш широкого застосування такої зондової поатомної складання й, в остаточному підсумку, зробити рентабельне складання по напрямку «знизу-нагору».

Лекція 6. У яких напрямках розбудовуються нанотехнології.

- 1) Реалізується напрямок «знизу-нагору», тобто поатомна складання.
- 2) Створення макроскопічними й фізикохімічними методами нових наноматеріалів.

Досягнення нанотехнологій.

- 1) Нанометровий контроль поверхні затребуваний у виробництві таких речей, як контактні лінзи, створення наноелектронних приладів.
- 2) скануюча зондова мікроскопія по точності не має собі рівних у цей час. З її допомогою можна знаходити й переміщати окремі атоми й створювати групи атомів. Однак такі конструкції не підходять для масового використання.

Самим перспективним матеріалом, з погляду нанотехнологій, є вуглець, що володіє унікальними хімічними властивостями:

- 1) Дозволяє створювати молекули з необмеженим числом атомів.
- 2) Він має ізоморфність кристалічних ґрат, тобто може мати різні типи кристалічних ґрат.

У цей час у нанотехнології вкладаються величезні гроші.

Термін «наноелектроніка» логічно пов'язаний з терміном «[мікроелектроніка](#)» і відбиває перехід сучасної напівпровідникової електроніки від елементів з характерним розміром у мікронній і субмікронній області до елементів з розміром у нанометровій області. Цей процес розвитку технології відбиває емпіричний закон Мура, який говорить, що кількість транзисторів на кристалі подвоюється кожні півтора-два роки.